



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU

FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE



Lucija Mandić

Anamarija Turković

**UTJECAJ KOMPATIBILIZATORA NA PRIMJENSKA
SVOJSTVA BIORAZGRADLJIVIH PE-LD/TPS
MJEŠAVINA**

Zagreb, 2018.

Ovaj rad izrađen je na Zavodu za polimerno inženjerstvo i organsku kemijsku tehnologiju na Fakultetu kemijskog inženjerstva i tehnologije pod vodstvom dr. sc. Vesne Očelić Bulatović i predan je na natječaj za dodjelu Rektorove nagrade u akademskoj godini 2017./2018.

POPIS SIMBOLA I KRATICA

<u>Simbol</u>	<u>Značenje</u>	<u>Jedinica</u>
PE-LD	polietilen niske gustoće	
TPS	termoplastični škrob	
PP	polipropilen	
PE-HD	polietilen visoke gustoće	
PS	polistiren	
PVC	poli(vinil-klorid)	
PC	polikarbonat	
PET	poli(etilen-tereftalat)	
PE	polietilen	
PE-MD	polietilen srednje gustoće	
PE-LLD	linearni polietilen niske gustoće	
PE-VLD	polietilen vrlo niske gustoće	
PHA	polihidroksialkanoat	
PLA	polilaktid	
SEBS-g-MA	stiren-etilen/butilen-stiren cijepljen malenskim anhidridom	
SEBS	stiren-etilen-butilen-stiren	
FTIR-ATR	infracrvena spektrometrija s Fourierovim transformacijama i prigušenom totalnom refleksijom	
DSC	diferencijalna pretražna kalorimetrija	
MFI	maseni postotak taljevine	
TGA	termogravimetrijska analiza	

DTG	derivacijska termogravimetrijska krivulja	
TG	termogravimetrijska krivulja	
SEM	pretražna elektronska mikroskopija	
w	maseni udio	%
T	temperatura	°C
t	vrijeme	s
T_g	temperatura staklastog prijelaza	°C
T_m	temperatura taljenja	°C
T_k	temperatura kristalizacije	°C
ΔH_m	entalpija taljenja	Jg ⁻¹
ΔH_k	entalpija kristalizacije	Jg ⁻¹
χ_c	stupanj kristalnosti	%
W₁₂	termodinamički rad adhezije	mJm ⁻²
γ₁₂	slobodna međupovršinska energija	mJm ⁻²
S₁₂	koeficijent razlijevanja	mJm ⁻²
γ_s^p	polarna komponenta slobodne površinska energija	mJm ⁻²
γ_s^d	disperzna komponenta slobodne površinska energija	mJm ⁻²
γ_s	ukupna slobodna površinska energija	mJm ⁻²
ε	prekidno naprezanje	%
σ	prekidno istezanje	N mm ⁻²
E	Youngov modul elastičnosti	N mm ⁻²
PVP	propusnost vodene pare	g m ⁻² dan
m₀	početna masa	g
m₁	masa uzorka nakon prvog mjerenja	g

m₂	masa uzorka nakon drugog mjerenja	g
A	površina filma	m ²
r	polumjer filma	mm
AV	apsorpcija vode	%
T_{poč}	temperatura početka razgradnje	°C
T_{kraj}	temperatura kraja razgradnje	°C
T₁^{max}	temperatura maksimalne brzine razgradnje	°C
Δm	gubitak mase	%
R_{700°C}	ostatak na 700°C	%

Sadržaj

1. UVOD	1
2. TEORIJSKI DIO.....	3
2.1. Polimeri	3
2.2. Sintetski polimeri.....	3
2.2.1. Polietilen niske gustoće.....	4
2.3. Biopolimeri.....	8
2.3.1. Prirodni biorazgradljivi polimeri	10
2.3.1.1. Škrob	11
2.3.1.2. Termoplastični škrob.....	13
2.4. Biorazgradnja.....	16
2.5. Polimerne mješavine.....	18
2.6. Kompatibilizacija polimernih mješavina.....	19
2.7. Metode karakterizacija uzoraka.....	21
2.7.1. Infracrvena spektroskopija.....	21
2.7.2. Diferencijalna pretražna kalorimetrija	22
2.7.3. Termogravimetrijska analiza	22
2.7.4. Pretražna elektronska mikroskopija.....	23
2.7.5. Procjena interakcija na granici faza	24
2.7.6. Mehanička svojstva.....	25
3. EKSPERIMENTALNI DIO	27
3.1. Materijali	29
3.2. Priprava uzoraka	29
3.2.1. Priprava termoplastičnog škroba.....	29
3.2.2. Priprava mješavina.....	29
3.3. Metode karakterizacije	30
3.3.1. FTIR-ATR spektroskopija	30

3.3.2. Diferencijalna pretražna kalorimetrija	30
3.3.3. Termogravimetrijska analiza	31
3.3.4. Elektronska pretražna mikroskopija	31
3.3.5. Mjerenje kontaktnog kuta	31
3.3.6. Debljina filma mješavina	32
3.3.7. Propusnost vodene pare	32
3.3.8. Apsorpcija vode	33
3.3.9. Mehanička svojstva.....	33
4. REZULTATI I RASPRAVA.....	34
4.1. FTIR-ATR spektroskopija.....	34
4.2. Toplinska svojstva	37
4.2.1. Diferencijalna pretražna kalorimetrija	37
4.2.2. Termogravimetrijska analiza	42
4.3. Morfološka struktura	47
4.4. Mjerenje kontaktnog kuta.....	51
4.4.1. Parametri adhezije u mješavinama.....	53
4.5. Određivanje debljine filmova	55
4.6. Propusnost vodene pare	55
4.7. Apsorpcija vode.....	57
4.8. Mehanička svojstva	60
5. ZAKLJUČCI	64
6. ZAHVALA.....	66
7. POPIS LITERATURE.....	67
8. SAŽETAK.....	72
9. SUMMARY.....	73
10. ŽIVOTOPISI	74

1. UVOD

1. UVOD

Važnost sintetskih polimernih materijala u stalnom je porastu, te jedni su od najčešće korištenih materijala u svijetu. Trend velikog porasta korištenja sintetskih polimernih materijala pripisuje se njihovoj niskoj cijeni, dobrim mehaničkim i estetskim svojstvima, te otpornošću prema fizičkom starenju i biološkim procesima u okolišu. Više od 40 % sintetskih polimernih materijala koristi za proizvodnju ambalaže. Problem vezan za plastičnu ambalažu je što se nakon korištenja nekontrolirano odlaže ili baca u okoliš. Većina ambalaže koristi se jednokratno, što ima za posljedicu svakodnevno nastajanje velike količine plastičnog ambalažnog otpada. Upravo, problem nakupljanja ambalažnog otpada potiče nas na razvoj svijesti o njegovom zbrinjavanju. Također, svijest o ograničenoj količini fosilnih sirovina uz sve veću potrebu za zaštitom okoliša i zdravlja ljudi, značajno doprinosi povećanju interesa za iskorištavanje potencijala obnovljivih izvora. Stoga se sve veći naglasak stavlja na razvoj biorazgradljivih polimera i polimera iz obnovljivih izvora, koji se podvrgavaju kontroliranoj biorazgradnji u prisutnosti živih organizama iz prirode kao ekološki najpoželjnijeg puta za razgradnju materijala. No, šira primjena biorazgradljivih polimernih materijala u odnosu na sintetske polimere još uvijek je ograničena zbog njihovih loših svojstava i otežanog procesa prerade, te su još uvijek tema mnogih istraživanja. Da bi se smanjila količina primjene sintetskih polimernih materijala, a s druge strane zadržala kvaliteta i niska cijena ambalaže, miješanje sintetskih i biorazgradljivih polimera predstavlja dobro rješenje. Umješavanjem biorazgradljivog polimera u matricu sintetskog nerazgradljivog polimera moguće je dobiti polimerne materijale značajno poboljšanih, ciljanih svojstava. S ekološkog stajališta važno je da umješavanje rezultira dovoljnom finom disperzijom čestica unutar mješavine tako da nakon raspada biorazgradljivog dijela, termoplastični dio minimalno onečišćuje okoliš. Škrob kao biorazgradljivi polimer ima veliki potencijal u primjeni zbog svoje prirodne biorazgradljivosti u širokom rasponu okruženja, niske cijene i lake dostupnosti. Industrijski se proizvodi izoliranjem iz biljnih materijala, najčešće kukuruza, tapioke, pšenice, nešto manje krumpira i riže.¹ Kemijski se škrob uglavnom sastoji od dvaju polimera, esencijalnog linearnog polisaharida *amiloze* (do 25 %) i visoko razgranatog polisaharida *amilopektina* (do 75 %). Po svojoj prirodi, škrob nije tipičan termoplastični polimerni materijal.² Budući da je temperatura taljenja (T_m) čistog suhog škroba između 220-240 °C, temperatura početka razgradnje škroba je oko 220 °C, prirodni škrob mora biti modificiran kako bi se mogao prerađivati klasičnim postupcima prerade kao što je injekcijsko prešanje, ekstruzijsko oblikovanje puhanjem, itd.³ Jedan od najpoznatijih postupaka modifikacije prirodnog škroba

je plastificiranje dodatkom plastifikatora (voda, glicerol, sorbitol, itd.) uz zagrijavanje i naprezanje gdje se dobiva termoplastični škrob (TPS). Plastifikacijom škroba dolazi do potpunog razrušavanja kristalne strukture, uglavnom amilopektina pa se dobiva potpuno amorfni polimer.⁴ Upravo miješanje sintetskih polimera s termoplastičnim škrobom značajan je put za prevladavanje ograničenja pojedinog materijala, odnosno poboljšanje slabih mehaničkih i toplinskih svojstava TPS-a, dok se s druge strane naglašava biorazgradljivost takvih mješavina.⁵ Zbog različite strukture takvih polimera, često su dobivene nekompatibilne mješavine što izaziva razdvajanje faza i lošija svojstva, stoga je uloga kompatibilizatora neizostavna. Uloga kompatibilizatora je smanjiti međupovršinsku napetost između polimera, postići finu disperziju jedne faze u drugoj što dovodi do smanjenja fazne separacije, međufazne napetosti i poboljšavanja adhezije na granici faza što ima za posljedicu poboljšanje procesa preradbe i primjenskih svojstava konačnog materijala.

Stoga je cilj ovoga rada istražiti i dobiti znanstvene spoznaje o utjecaju blok kopolimera na mješljivost polietilena niske gustoće i termoplastičnog škroba, te dobiti odnos između sastava mješavina, vrste i udjela pojedinih faza u mješavinama. Ispitati utjecaj kompatibilizatora na morfološku strukturu, mehanička, toplinska i barijerna svojstva važna u primjeni PE-LD/TPS mješavina.

2. TEORIJSKI DIO

2.1. Polimeri

Polimerima se nazivaju sve prirodne i sintetske tvari velikih molekulskih masa koje su nastale povezivanjem jedne ili više vrsta ponavljajućih strukturnih jedinica, monomera. Još je davne 1833. godine švedski kemičar Jöns Jakob Berzelius upotrijebio naziv „Polimer“ nazvavši tako kemijske spojeve koji imaju jednaki sastav, a razlikuju se veličinom molekulske mase.⁴ Osnovne građevne jedinice polimernog sustava su makromolekule, koje nastaju kao rezultat kemijske reakcije između monomernih jedinica.⁶ Polimeri su pretežito organskog podrijetla, te 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. Osim primarnih veza u polimerima djeluju i sekundarne veze, odnosno međumolekulne i unutarmolekulne privlačne sile. Polimeri imaju odlična fizička svojstva kao rezultat jakih međumolekulnih sila koje rastu s porastom duljine lanca makromolekula.⁷ Prema podrijetlu polimeri se mogu podijeliti u dvije osnovne skupine, a to su prirodni polimeri i sintetski polimeri. U razdoblju kada su se najviše istraživali polimeri utvrđeno je da su u prirodi najvažniji spojevi kao bjelančevine, škrob, celuloza i prirodni kaučuk spojevi koji se sastoje od makromolekula, te su samim time i polimeri. Prirodni polimeri su još svila, vuna, pamuk te prirodni polimeri od kojih su načinjeni živi organizmi kao što su polisaharidi, hormoni, fermenti i slično. Općenito se takvi prirodni polimeri od kojih su načinjeni živi organizmi nazivaju 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. Biopolimeri su alternativa sintetskim polimerima jer nastaju iz obnovljivih prirodnih izvora, biorazgradljivi su i nisu toksični.^{8,9,10}

2.2. Sintetski polimeri

Sintetski polimeri su polimeri koji su dobivaju sintetskim metodama, procesima polimerizacije te modifikacijama prirodnih molekulnih tvari. Sintetski polimeri mogu biti organskog ili anorganskog porijekla. Monomeri za dobivanje sintetskih polimera organskog porijekla dobivaju se iz nafte, pa se ti polimeri nazivaju još i petrokemijski polimeri. Sintetski polimeri anorganskog podrijetla prepoznatljiviji su po tome što nemaju pretežito ugljikove atome u svom osnovnom lancu. Najčešće vrste takvih polimera su: silikoni, polisilani, poligermani i polistanani te polifosfazeni.¹⁰

Sintetski polimeri dijele se:

a) prema reakcijskom mehanizmu nastajanja:

- stupnjeviti (postupni, kondenzacijski)
- lančani (adicijski)

b) prema vrsti ponavljanih jedinica:

- homopolimeri (jedna vrsta ponavljanih jedinica)
- kopolimeri (dvije ili više vrsta ponavljanih jedinica)

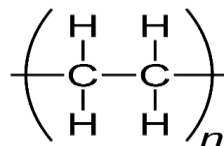
c) prema oblicima makromolekula:

- linearne, granate, umrežene, trodimenzionalne.

Sintetski polimerni materijali ubrajaju se u najvažnije tehničke materijale današnjice. Struktura polimerne molekule (veličina molekule i njena umreženost) određuje svojstva nastalog sintetskog polimera. Osim toga na svojstva sintetskog polimera velik utjecaj ima i kemijski sastav. Svojstva sintetskih polimera određuju se na temelju njihove kemijske i fizikalne stabilnosti, te mehaničkih, optičkih i električnih svojstava. Sintetski polimerni materijali imaju relativno malu gustoću, dobru otpornost na trošenje, dobra toplinska i električna izolacijska svojstva, otporni su na koroziju te nisku cijenu. Najčešće korišteni su polipropilen (PP), polietilen niske gustoće (PE-LD), polietilen visoke gustoće (PE-HD), polistiren (PS), poli(vinil-klorid) (PVC), polikarbonat (PC), poli(etilen-tereftalat) (PET) itd.¹⁰ Sintetski polimerni materijali se u velikoj mjeri upotrebljavaju za proizvodnju ambalaže. Zbog svojih specifičnih svojstava i dinamičnog razvoja posljednjih desetljeća upravo su ovi materijali omogućili proizvodnju novih ambalažnih oblika.^{8,10}

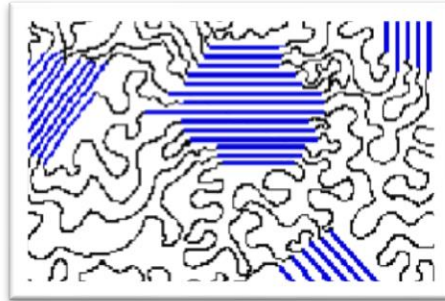
2.2.1. Polietilen niske gustoće

Polietilen (PE) je najjednostavniji poliugljikovodik te jedan od najpoznatijih polimera današnjice.¹¹ PE je vinilni polimer koji se dobiva iz monomera etilena, dok se etilen dobiva rafinacijom nafte u petrokemijskoj industriji. Molekula polietilena je dugačak lanac ugljikovih atoma koji imaju vezana po dva vodikova atoma.⁸



Slika 1. Struktura polietilena

Industrijski se proizvodi polimerizacijom etilena radikalskim mehanizmom, a laboratorijski se može dobiti od diazometana, CH_2N_2 .¹¹ Pri sobnoj temperaturi sastoji se od dvije faze, kristalne i amorfne faze (slika 2).



Slika 2. Shematski prikaz kristalnih i amornih faza u polietilenu¹¹

Polietilen kristalizira u izduženoj cik-cak, odnosno, trans – konformaciji, a o stupnju kristalnosti, omjeru kristalne i amorfne faze ovise i njegova svojstva. U komercijalnom polietilenu izmjenjuju se kristalna i amorfna područja. Stupanj kristalnosti kao posljedica sređene, pravilne strukture, ovisi prije svega o građi samih makromolekula. Linearne polietilenske makromolekule onemogućuju gusto slaganje lančanih segmenata i potpunu kristalizaciju, pa se s povećanjem razgranatosti smanjuje stupanj kristalnosti. Izmjena amorfne i kristalne faze u komercijalnom polietilenu dovodi do stvaranja različitih morfoloških tvorevina.¹¹ Polietilen spada u žilave materijale visoke vrijednosti modula elastičnosti (E / Nmm^{-2}). Zbog semikristalne strukture gustoća komercijalno dostupnih polietilena kreće se u rasponu $0,910 - 0,980 \text{ g cm}^{-3}$, uz stupanj kristalnosti od 40 – 90 %. Stupanj kristalnosti ovisan je o strukturi polietilena. Povećanjem udjela kristalne faze, odnosno stupnja kristalnosti, povećava mu se gustoća, temperatura taljenja, te mu se istodobno poboljšavaju mehanička svojstva kao što su tvrdoća, vlačna čvrstoća, prekidno istezanje, otpor prema puzanju, krutost, te se smanjuje propusnost na kapljevine i plinove. Uz samu morfologiju, svojstva polietilena, značajan utjecaj ima veličina i raspodjela molekulskih masa. Uska raspodjela molekulskih masa karakteristična je za polietilene visoke gustoće (PE-HD), dok je široka raspodjela molekulskih masa prisutna kod polietilena niske gustoće (PE-LD).¹¹ Na temelju molekulske strukture kao i svojstava samog materijala, polietilen se dijeli na (tablica 1):¹¹ polietilen visoke gustoće (engl. *high density polyethylene*, PE-HD), polietilen srednje gustoće (engl. *medium density polyethylene*, PE-MD), polietilen niske gustoće (engl. *low density polyethylene*, PE-LD), linearni polietilen niske gustoće (engl. *linear low density*

polyethylene, PE-LLD) i polietilen vrlo niske gustoće (engl. *very low density polyethylene*, PE-VLD).

Tablica 1. Podjela polietilena¹¹

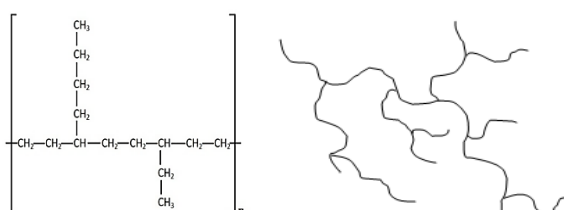
Naziv	Kratica	Gustoća, gcm ⁻³
Polietilen visoke gustoće	PE-HD	0.941-0.960
Polietilen srednje gustoće	PE-MD	0.926-0.940
Polietilen niske gustoće	PE-LD	0.910-0.925
Linearni polietilen niske gustoće	PE-LLD	0.925-0.940
Polietilen vrlo niske gustoće	PE-VLD	<0.910

Iz polietilena se izrađuju filmovi i folije, različita ambalaža (boce za šampone), kanalizacijske cijevi, dječje igračke i mnogi drugi proizvodi (slika 3.). Polietilen se može prerađivati svim glavnim postupcima prerade plastomera. PE je poliolefin (zasićeni polimer) sa širokim rasponom primjena, međutim inertan je prema biorazgradnji što dovodi do njegovog gomilanja i akumulacije u okolišu stvarajući ozbiljne probleme za okoliš.¹¹



Slika 3. Proizvodi od PE-HD (*lijevo*) i PE-LD (*desno*)¹²

Polietilen niske gustoće nastaje lančanom polimerizacijom etilena radikalskim mehanizmom što rezultira velikom razgranatošću makromolekule (slika 4.).¹³ Stupanj razgranatosti kreće se u rasponu 7,3 – 33 metilne grupe na 1000 ugljikovih atoma u lancu, a stupanj kristalnosti iznosi od 28,8 do 60 %.¹⁴



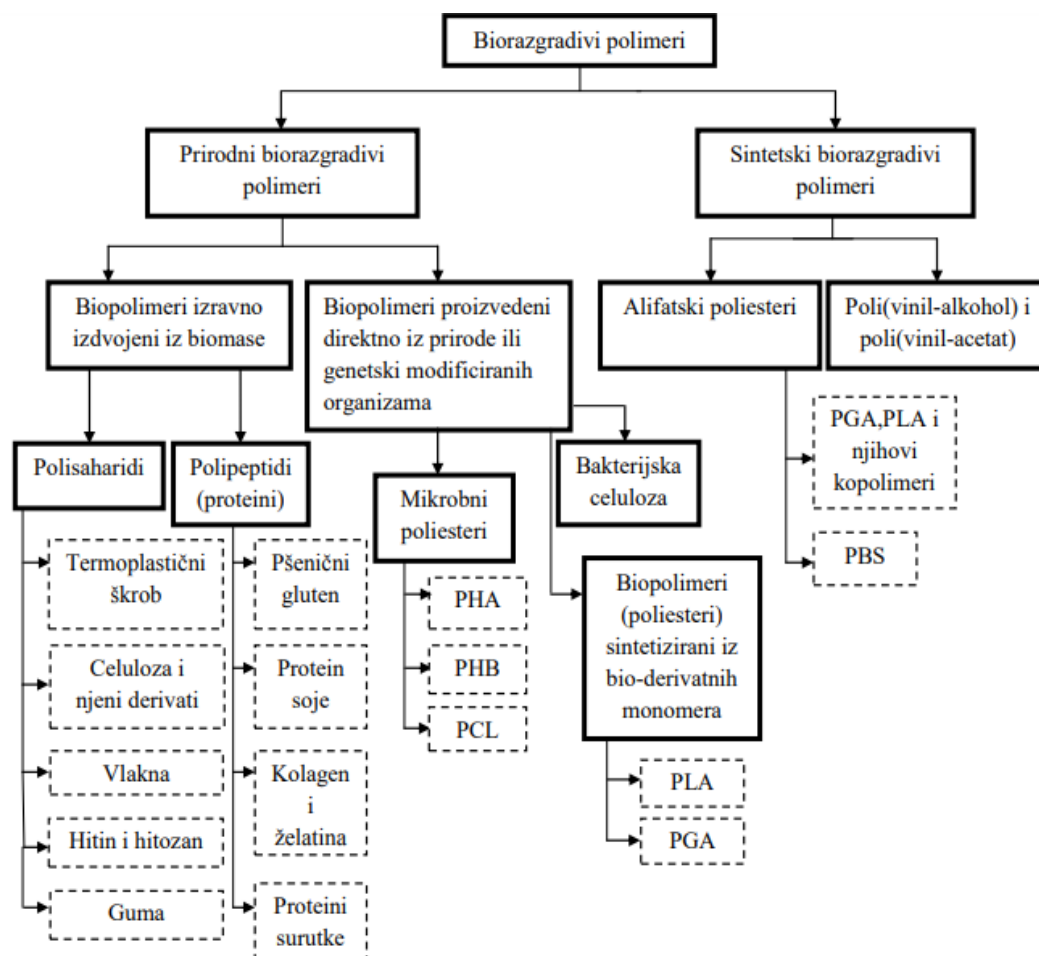
Slika 4. Strukture polietilena niske gustoće (PE-LD)¹¹

Talište polietilena niske gustoće je oko 112 °C, a temperatura uporabe ograničena je na 85 – 87 °C jer dolazi do omekšavanja polietilena. 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. PE-LD ima visoki maseni protok taljevine (MFI) i uglavnom se, zbog visoke tečljivosti, oblikuje postupcima injekcijskog prešanja i ekstrudiranja.¹¹ Svojstva polietilena koja ga ističu u njegovoj uporabi su žilavost, otpornost na kidanje, kemijska otpornost na kiseline i alkalije, otpornost na vlagu, visok modul elastičnosti, te lakoća recikliranja. Polietilen niske gustoće podložan je ultraljubičastoj razgradnji pri duljem izlaganju sunčevoj svjetlosti. Da bi se spriječilo štetno djelovanje ultraljubičastih zraka, polietilenu se dodaju ultraljubičasti apsorberi i stabilizatori.¹⁵ Posebno mu pogoduje niska masa te cijena, a nedostatak mu je nepotpuna prozirnost.¹¹ Polietilen niske gustoće posjeduje dobra organoleptička svojstva te zbog toga ima posebno široku primjenu u pakiranju namirnica, pića i vode. Polietilenu niske gustoće pretežno se dodaju antioksidanti radi povećane toplinske postojanosti taljevine te zaštite od toplinske razgradnje tijekom preradbenoga procesa.¹⁵ PE-LD ima višestruku primjenu u svakodnevnoj uporabi kao npr. izrada vrećica namijenjenih čuvanju hrane, koristi se za pakiranje prehrambenih proizvoda, za proizvodnju tuba i druge fleksibilne ambalaže vrlo viskoznih proizvoda, te za proizvodnju folija različite namjene (slika 4.).¹²

Međutim, PE-LD ima loš utjecaj na okoliš i trošenje resursa. Svjetska godišnja potrošnja PE-LD-a je preko 70 milijuna tona i budući da je biološki nerazgradljiv u okolišu, jednostavnim odlaganjem njegova bi se količina u okolišu kontinuirano povećavala. Istraživanja pokazuju da odlaganje plastičnog otpada, pa tako i onog od polietilena, treba izbjegavati jer to znači ne samo ekološku već i ekonomsku štetu. Primjerice, za proizvodnju 1000 komada plastičnih polietilenskih vrećica utroši se kao sirovina 32 kg nafte. Analizom životnog ciklusa za više vrsta potrošačkih vrećica utvrđeno je da plastična vrećica načinjena od PE-LD-a trebala se iskoristiti četiri puta, plastična vrećica od netkanog PP-a 11 puta, a pamučna vrećica čak 131 put kako bi imala manji učinak na okoliš u odnosu na jednokratnu plastičnu vrećicu od PE-LD-a. Polimerni materijali su samo jedan od materijala dostupnih čovjeku, a čovjek je taj koji je oblikuje i njome se koristi. O čovjeku ovisi hoće li polimerni materijal biti materijal čija će upotreba pomoći u rješavanju aktualnih problema u gospodarenju otpadom i klimatskim promjenama ili će čovjek proizvodnjom polimernih materijala te probleme samo produbiti.¹⁶

2.3. Biopolimeri

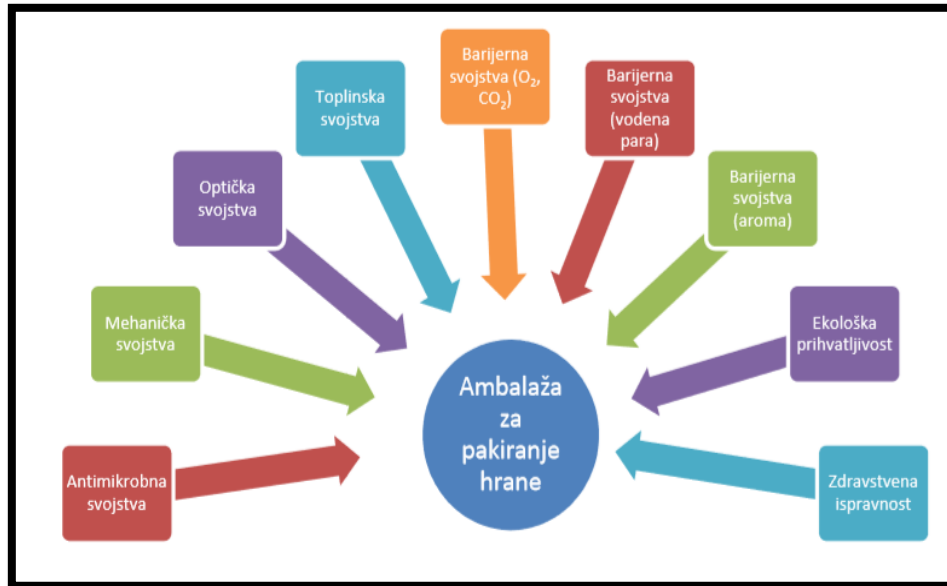
Biopolimeri ili biorazgradljivi polimeri predstavljaju novo područje u znanosti polimernih materijala koji nalaze sve širu primjenu. U novije vrijeme sintetiziran je veliki broj različitih biorazgradljivih polimera zbog pronalaska različitih mikroorganizama i enzima koji su sposobni provesti proces razgradnje takvog polimernog materijala. Biorazgradljivi polimeri mogu se podijeliti u skladu s njihovim kemijskim sastavom, podrijetlom i načinom dobivanja, metodama prerade, ekonomskom važnosti te njihovom primjenom. Biorazgradljivi polimeri dijele se s obzirom na podrijetlo u dvije skupine: prirodni biorazgradljivi polimeri koji se dobivaju iz prirodnih izvora i sintetski biorazgradljivi polimeri koji se dobivaju iz nafte (slika 5.).¹⁷ Primjeri biorazgradljivih polimera su polisaharidi (škrob, celuloza), proteini (vuna, svila), lipidi (masti, ulja), poliesteri koje proizvode biljke ili mikroorganizmi (PHA), poliesteri koji se dobivaju iz bio-izvedenih monomera (PLA).¹⁶



Slika 5. Shematski prikaz podjele biopolimera¹⁷

Biorazgradljivi polimeri mogu se prerađivati procesima za preradu konvencionalne plastike, kao što su ekstrudiranje, injekcijsko oblikovanje, injekcijsko puhanje, toplinsko formiranje, itd. Najvažnija područja primjene biorazgradljivih polimera su medicina, ambalaža i poljoprivreda. Primjena biorazgradljivih polimera u medicini i farmaciji ne uključuje samo farmakološke uređaje, nego i terapijske uređaje, porozne strukture za inženjerstvo tkiva. Budući da biorazgradljivi polimeri imaju nisku topljivost u vodi i dobro vezivanje vode, nalaze primjenu i kao materijali u vrtlarstvu i poljoprivredi.¹⁸ Proizvodnja ambalažnih materijala je važno područje u kojem se koriste biorazgradljivi polimeri, posebice kako bi se smanjila količina ambalažnog otpada. Ambalaža ima važan aspekt kod očuvanja hrane jer smanjuje nastanak ili gubitak vlage, sprječava mikrobiološku kontaminaciju i djeluje kao barijera za transfer plinova (O₂, CO₂) i aromatskih spojeva. Ambalaža prehrambenih proizvoda bitna je za očuvanje kvalitete hrane, na taj način smanjuju se troškovi njenog očuvanja i skladištenja te dolazi do smanjenja uporabe sredstava za konzerviranje i povećava stabilnost tijekom njenog skladištenja. Vrlo važan čimbenik ambalaže je zaštita od kemijskih i fizičkih oštećenja, a pruža određenu pogodnost u informiranju potrošača. Izbor ambalažnog materijala ovisi o samom sadržaju tj. vrsti namirnice koja se pakira te preporučenim uvjetima skladištenja kao što su temperatura, relativna vlažnost i djelovanje svjetla, pa se tome prilagođava i ambalaža.^{19,20} Uporabom nano-tehnologije kod pakiranja hrane dolazi do poboljšanja mehaničkih, toplinskih, barijernih i biorazgradljivih svojstava ambalaže. Polimerni ambalažni materijal u usporedbi s klasičnim materijalima za proizvodnju ambalaže, kao što su papir, metal i staklo, ima niz prednosti, od cijene, savitljivosti, nosivosti, niske specifične mase, barijernih svojstava, biorazgradljivosti do velike mogućnosti u dizajniranju gotove ambalaže. Razvoj ambalaže neizostavno je povezan i s pitanjem njezina utjecaja na okoliš. Biorazgradljivi polimeri predstavljaju nove izazove u proizvodnji ambalaže, kao i pitanja povezana s mogućim biokemijskim procesima.²⁰ Recikliranje polimernih materijala je otežano, a ekološka osviještenost i svijest od nestanka fosilnih goriva doveli su do novih zahtjeva u primjeni ambalaže, njenoj održivosti, dugotrajnosti, ekološkoj učinkovitosti i biorazgradljivosti, pa su istraživanja usmjerena ka razvoju biorazgradljivih polimera kao moguće zamjene tradicionalnih nerazgradljivih materijala. Međutim, šira primjena biorazgradljivih polimernih materijala u odnosu na sintetske polimere je ograničena zbog njihovih slabijih funkcionalnih svojstava i otežane prerade. Navedeni problemi mogu se premostiti sintezom polimernih biokompozita i razvojem novih mješavina koji uključuju prirodne biorazgradljive polimere. Umješavanjem biorazgradljivog polimera u matricu sintetskog nerazgradljivog polimera moguće je dobiti polimerne materijale značajno

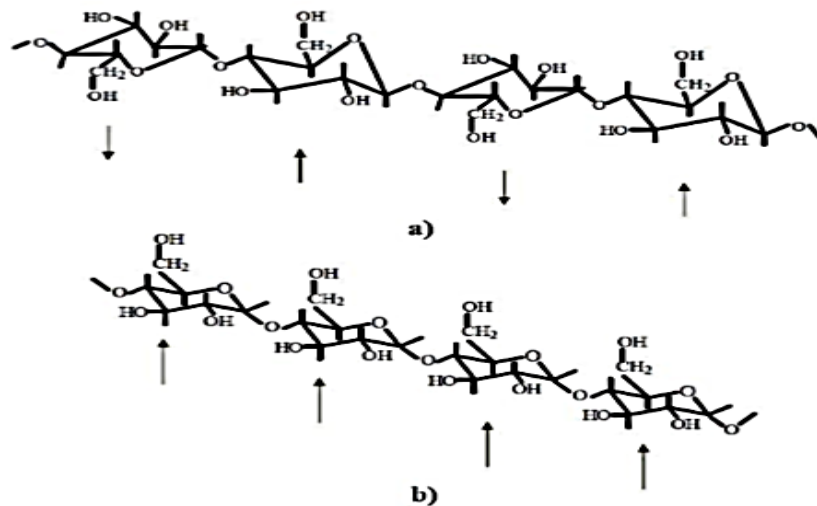
poboljšanih, željenih svojstava. Osnovni zahtjevi prema polimernim ambalažnim materijalima prehrambenih proizvoda prikazani su na slici 6.



Slika 6. Osnovni zahtjevi polimernih ambalažnih materijala za prehrambene proizvode²¹

2.3.1. Prirodni biorazgradljivi polimeri

Prirodni biorazgradljivi polimeri su polimeri koji se u prirodi nalaze kao dijelovi biljnih ili životinjskih tkiva, te se za takve polimere kaže da potječu iz obnovljivih izvora. Njihova sinteza uključuje enzimsku katalizu, polimerizacijske reakcije rasta lanca aktiviranih monomera koji nastaju unutar stanica složenim metaboličkim procesima. Prirodni biorazgradljivi polimeri dijele se na biopolimere izravno izdvojeni iz biomase i biopolimere proizvedeni direktno iz prirode ili genetski modificiranih organizama. Biopolimeri izravno izdvojeni iz biomase dijele se na polisaharide i polipeptide. Najvažniji predstavnici polisaharida su celuloza i škrob. Celuloza je najrašireniji organski spoj u prirodi i prisutna je u svim biljkama. Gotovo sve zelene biljke proizvode celulozu, koja se sastoji od ugljika, vodika i kisika, odnosno od tvari koje se nalaze u vodi i u zraku.²² Celuloza je gotovo neiscrpna polimerna sirovina s izuzetnom strukturom i svojstvima, dok je škrob najjeftinija i najdostupnija sirovina koja se može naći u prirodi sa sličnom strukturom kao i celuloza (slika 7.).⁸



Slika 7. Strukturne formule lanaca a) celuloze i b) škroba²³

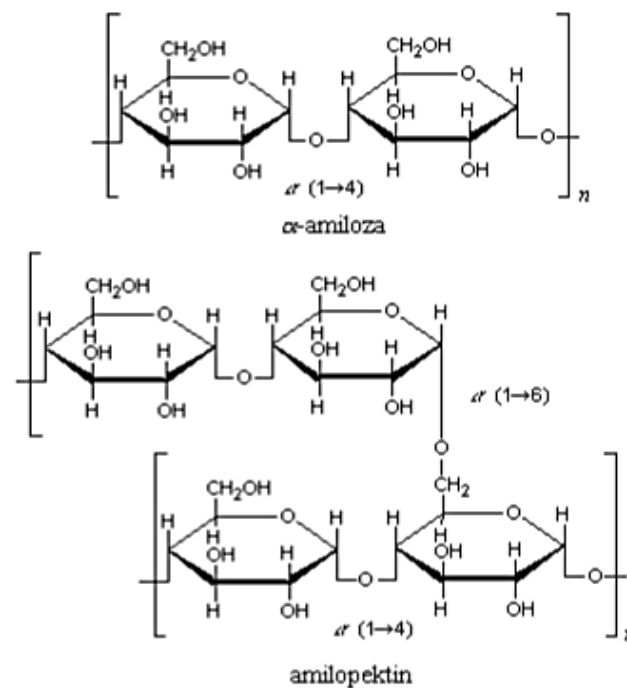
2.3.1.1. Škrob

Škrob je prirodni polisaharid kojeg pronalazimo u biljkama u obliku škrobnih zrnaca. Izgrađen je od ugljika, vodika i kisika u omjeru 6:10:5, opće formule $[C_6H_{10}O_5]_n$. Nastaje kao produkt asimilacije u lišću zelenih biljaka te se nagomilava u sjemenkama (žito, ječam, kukuruz, riža, raž), plodovima, korijenu (tapioka) i gomoljima (krumpir) biljaka u obliku škrobnih granula.²⁴ Škrob je fini bijeli prah, neutralan, bez mirisa, okusa po brašnu, netopljiv u hladnoj vodi, alkoholu i eteru, dok u vrućoj vodi daje gustu koloidnu otopinu koja hlađenjem prelazi u gel.²⁵ Uz celulozu, najvažniji je produkt asimilacije u biljci. Škrob se u prirodi javlja u obliku inertnih granula, veličine zrnaca od 1 do 100 μm .²⁴ Unutar škrobne granule molekule glukoze povezane su α (1,4) glikozidnim vezama dajući linearni oblik škroba: amilozu, a molekule glukoze povezane α (1,4) i α (1,6) glikozidnim vezama čine razgranate lance škroba, amilopektin. Škrob se sastoji od 20 do 30 % dugih ravnolančanih, vodotopljivih molekula amiloze, te 70 do 80 % razgranatih molekula amilopektina (slika 8.).²⁶ Amiloza izgrađuje unutarnji dio škrobne granule, a amilopektin vanjski dio zajedno čine 98-99% suhe tvari unutar škroba. Stupanj grananja amiloze ovisi o molekularnoj masi i raste s povećanjem molekularne mase. Smatra se da amiloza brzo stvara gelove jer njezina linearna struktura molekule omogućuje lako formiranje trodimenzionalne mreže gela. Otopljena molekula amiloze pri nižim koncentracijama teži ka kristalizaciji (retrogradaciji), dok pri višim koncentracijama formira gel.²⁷ Stupanj grananja amilopektina je određen pomoću enzima koji cijepaju molekule amilopektina do 30 glukoznih ostataka. Svaka molekula

amilopektina sadrži oko milijun glukoznih jedinica, od kojih 5% tvore mjesta grananja. Amilopektin je jedna od najvećih molekula u prirodi s molekulskom masom od 107 – 109 g mol^{-1} .²⁸ Obzirom na udio amiloze i amilopektina škrob dijelimo na:²⁹

- voštani škrob (sadrže manje od 15 % amiloze);
- normalni škrob (sadrže 20-35 % amiloze);
- visoko-amilozni škrob (sadrže preko 40 % amiloze).

Također u škrobnoj granulaciji nalaze se lipidi (fosfolipidi, trigliceridi, slobodne masne kiseline), fosfatni monoesteri te proteini odnosno enzimi. Njihov maseni udio u škrobnoj granulaciji iznosi od 1% do 2% te ovisi o porijeklu škroba.³⁰ Morfologija škrobne granulacije ovisi o biokemiji organela, kloroplasta ili amiloplasta te o fiziologiji biljke. Stoga različite biljke imaju morfološki različite škrobne granulacije.²⁴



Slika 8. Kemijska struktura amiloze i amilopektina¹⁷

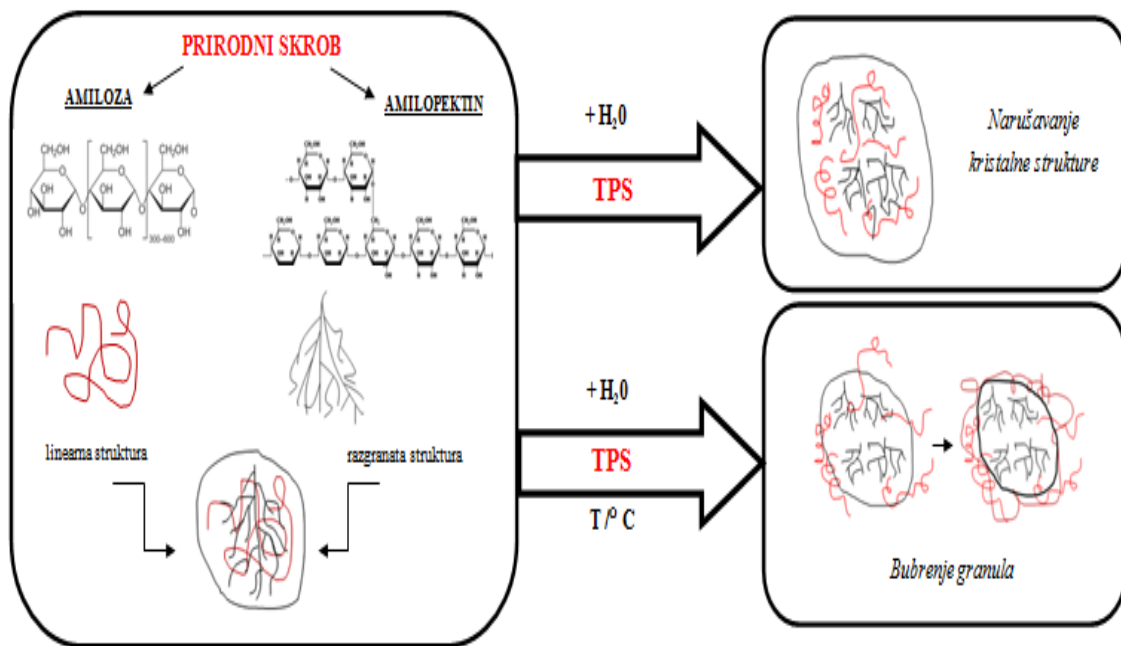
Granule škroba sadrže 120-400 nm naizmjenično amorfnih i semi-kristalnih slojeva ili rastućih prstena. Semi-kristalni rastući prsteni sastavljeni su naizmjenično od amorfnih i kristalnih lamela. Veličina jedne kristalne i jedne amorfne lamele iznosi oko 9-10 nm. Stupanj polimerizacije kratkih lanaca kreće se između 15 i 18 koji tvore dvostruku uvijenu konformaciju i povezuju se u grozdove. Ti grozdovi se međusobno zajedno pakiraju te stvaraju strukture naizmjenično kristalnih i amorfnih lamela. Pokrajnji lanci grozdova su

uglavnom linearni i tvore dvostruke helikse koji su odgovorni za kristalne lamele, a razgranata područja amilopektinskih molekula odgovorna su za amorfne lamele.¹⁷

Proizvodnja i potrošnja škroba u stalnom je porastu zahvaljujući pozitivnim učincima koji se ostvaruju dodatkom škroba ili njegovih derivata pri proizvodnji različitih proizvoda. Primjena škroba u različitim granama industrije kao što su prehrambena, kemijska, farmaceutska industrija, relativno je niska zbog određenih nedostataka koji se ogledaju u gubitku viskoznosti, retrogradaciji, nestabilnosti u kiselim uvjetima itd. Kako bi se ti problemi nadvladali i proširile mogućnosti primjene škroba u prehrambenoj i neprehrambenoj industriji, provode se kemijski, fizikalni i enzimski postupci modificiranja škroba te njihove kombinacije postupaka.³¹

2.3.1.2. Termoplastični škrob

Termoplastični škrob, TPS, je destrukturirani ili plastificirani škrob koji se obrađuje zagrijavanjem i pod tlakom kako bi se potpuno razorila kristalna struktura i dobio amorfni termoplastični škrob (TPS). 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. Postupak dobivanja termoplastičnog škroba je ireverzibilan sredeno-nesređeni prijelaz koji se naziva plastificiranje. Mehanizam plastificiranja škroba prikazan je na slici 9. Proces plastificiranja škroba odnosno narušavanje uređenog, prirodnog molekulskog klupka (amiloza i amilopektin) događa se unutar granula škroba, a taj je proces uvjetovan interakcijama škroba i vode. Potom, voda prodire u granule škroba i razara kristalnu strukturu klupka, narušavajući termodinamički stabilan sustav. Dodatnim zagrijavanjem uz suvišak vode, dolazi do bubrenja granula škroba, te amiloza izlazi iz granula. Granule uglavnom sadrže amilopektin koji se postepeno raspada.²⁹ Tijekom plastifikacije škrob se mijenja iz semikristalnog granuliranog materijala u sustav koji sadrži granulirane ostatke ili u amorfnu pastu. Uloga plastifikatora je napasti 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.³²



Slika 9. Proces plastificiranja škroba

Tri su teorije koje objašnjavaju mehanizam plastificiranja škroba:³²

1. *teorija klizanja*- predlaže da plastifikator djeluje kao mazivo te podmazuje pokretanje makromolekula,
2. *gel teorija*- pretpostavlja da plastifikator narušava interakcije u škrobu,
3. *teorija slobodnog volumena*-predlaže da plastifikator povećava slobodan volumen između lanaca škroba i smanjuje njegovo staklište.

Filmovi TPS-a se pripremaju lijevanjem i sušenjem disperzija plastificiranog škroba u voda/glicerol mješavini. Tijekom ekstruzije, škrob se pretvara u termoplastični materijal djelovanjem toplinske i mehaničke energije. Dolazi do nastanka tri fenomena koji se odvijaju na različitim strukturnim razinama:

1. fragmentacija granula škroba,
2. kidanje vodikovih veza između molekula škroba što vodi do smanjenja kristalnosti te
3. 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. Molekule plastificiranog škroba međusobno se povezuju i na taj način istiskuju vodu. Daljnjim hlađenjem plastificiranog škroba, lanci (posebice amiloze) nastavljaju se međusobno vezivati

tvoreći na kraju kristale i taj se proces naziva retrogradacija. Plastificirani škrob je amorfan te se naziva termoplastični škrob jer se može prerađivati, a sadržaj vode je zadržan ili nadopunjen. Narušavanje strukture škroba je nužno kako 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 postupcima oblikovanja polimera. Sadržaj vode, razgradnja smicanjem zbog cijepanja lanca te toplinska razgradnja zbog dehidracije ili puknuće veza su ograničavajući čimbenici pri proizvodnji TPS-a.^{17,33,34} Ovisno o izvoru iz kojeg se dobiva škrob i uvjetima obrade, mogu se dobiti termoplastični materijali različitih svojstava za različite primjene.¹⁷ U Europi se 17 % od ukupne potrošnje škroba rabi za proizvodnju bioetanola, 50 % posvećeno je prehrambenoj, a 33 % odnosi se na kemijsku i farmaceutsku proizvodnju. Najvažnija primjena škroba je kod proizvodnje kartona i papira i čini preko 70 % ukupne proizvodnje u Europi. Važna primjena škroba i škrobnih derivata je za poboljšanje raznih parametara u proizvodnji, npr. za bolju apsorpciju tekućine, sposobnost pisanja i tiskanja, povećanje hidrofobnosti, dimenzijske stabilnosti.³⁵ Druga važna primjena škroba je da se koristi kao sirovina u proizvodnji filma zbog smanjene dostupnosti standardne smole za proizvodnju filma i sniženja cijene gotovog proizvoda. Potencijalna primjena filmova sa škrobom uključuje proizvodnju jednokratnog pribora za jelo, ambalaže za pakiranje hrane, torbe za kupovinu, itd.¹⁷ Škrob se koristi i u proizvodima za higijenu i kozmetiku, dodaje se kao punilo za različite smole koje se koriste za proizvodnju filmova nepropusnih za vodu, ali propusnih za vodenu paru. Zbog određenih loših svojstava prirodnog škroba pribjegava se modificiranju kako bi mu se poboljšala svojstva. No usprkos modificiranju, termoplastični škrob kao rezultat jedne od modifikacija ne pokazuje zavidna svojstva za uporabu. Upravo to je jedan od razloga za umješavanje škroba s drugim polimerima.¹⁷



Slika 10. Prikaz ambalaže na osnovi termoplastičnog škroba^{36,37}

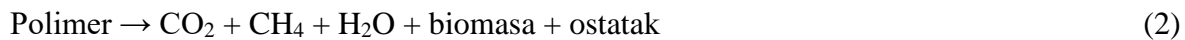
2.4. Biorazgradnja

Biorazgradnja ili biološka razgradnja je proces tijekom kojeg se organske tvari razlažu uz pomoć mikroorganizama i njihova enzimskog djelovanja pri čemu im se bitno mijenja kemijska struktura.³⁸ Biorazgradnja se razmatra kao vrsta razgradnje koja uključuje biološku aktivnost. Ovaj postupak se odnosi na razgradnju i asimilaciju polimera pomoću živih mikroorganizmima. Za biorazgradnju najvažniji mikroorganizmi su gljivice, bakterije i alge.³⁹ Biorazgradnja može se odvijati aerobno i anaerobno. Aerobna biorazgradnja organskih tvari bakterijska je oksidacija, kojoj su krajnji proizvodi ugljikov dioksid i voda, uz organski ostatak (biomasa) i uz oslobađanje energije. Biološka razgradnja anaerobnim bakterijama zbiva se u više stupnjeva, svaki stupanj uz pomoć specifičnih mikroorganizama. U prvom se stupnju organska tvar pretvara u masne kiseline (acidogeneza). Zatim se, uz ugljični dioksid i vodik, razvija i octena kiselina (acetogeneza), a u trećem se stupnju (metanogeneza) octena kiselina razgrađuje u ugljični dioksid i metan, tzv. bioplin. U reaktoru zaostaje kao mulj i određena količina biomase.⁴⁰

Aerobna biorazgradnja:



Anaerobna biorazgradnja:



Proces u kojem se biorazgradljivi materijali ili biomasa pretvaraju u plin (ugljikov dioksid, metan i dušikove spojeve), vodu, minerale i ostatke biomase naziva se mineralizacija. Kada se sav biorazgradljivi materijal (biomasa) potroše, a sav ugljik pretvori u ugljikov dioksid tada je mineralizacija gotova.³⁹ Biorazgradljivi materijali mogu se razgraditi djelovanjem mikroorganizama, foto razgradnjom ili kemijskom razgradnjom. Ove metode uključene su i kod biorazgradnje, a krajnji produkti razgradnje su stabilni i nalaze se u prirodi. Normalne bakterije tla i voda nužne su za razgradnju.⁴¹ Polimeri na osnovi prirodno uzgojenih materijala (kao što je škrob ili laneno vlakno) podložniji su razgradnji mikroorganizmima. Primjerice, kad se škrob koristi kao aditiv za konvencionalnu polimernu matricu, polimer u kontaktu s tlom i/ili vodom napast će mikroorganizmi. Mikroorganizmi probavljaju škrob, ostavljajući iza sebe pore, spužvaste strukture s velikom međupovršinom i niskom čvrstoćom. Kada se sav škrob potroši (razgradi) slijedi razgradnja polimerne matrice enzimskim mehanizmom. Svaka reakcija rezultira cijepanjem molekule, polaganim sniženjem mase matrice dok se sav

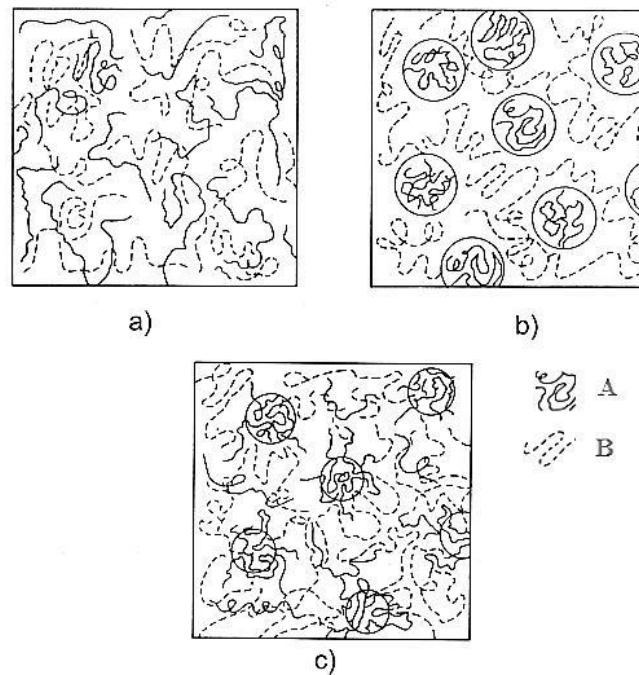
materijal ne razgradi.⁴¹ Drugi način mikrobne razgradnje uključuje rast mikroorganizama posebno namijenjenih za razgradnju polimernog materijala. Takvi mikroorganizmi ciljano su dizajnirani za razgradnju polimernih materijala koji se dobivaju iz naftnih derivata. Naime, takva metoda smanjuje količinu i volumen otpada, ali ne pomaže u očuvanju neobnovljivih izvora.⁴¹ Budući da nisu svi prirodni polimeri biorazgradljivi, te se neki sintetski polimeri modificiraju kako bi bili biorazgradljivi, stoga su razvijeni razni načini kvantificiranja biorazgradnje ovisno o tome je li prisutan kisik ili nije. Aktivnost aerobnih mikroorganizama mjeri se prema količini kisika koji je potreban za njihovu razgradnju ili prema količini ugljikovog dioksida koji nastaje kao produkt razgradnje, a aktivnost anaerobnih mikroba mjeri se njihovim prisustvom ili količinom metana koji nastaje. Najčešće korišteni testovi su DR4 test i BMP100 test.⁴² Albertsson i Karlsson su u svojem istraživanju prikazali četiri osnovna načina dobivanja biorazgradljivih polimera.⁴³ Prvi i najpoželjniji način je da se u jeftine sintetske polimere ugradi biorazgradljiva ili fotooksidirajuća komponenta. Drugi i skuplji način je promjena kemijskih struktura polimera dodavanjem hidrolizirajućih ili oksidirajućih grupa u ponavljajući lanac sintetskog 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. Najvažniji čimbenik koji utječe na biorazgradnju polimernih materijala je kemijski sastav polimernog materijala o kojem ovisi stabilnost funkcionalnih skupina, reaktivnost, proces bubrenja i hidrofilnost. Ostali važni čimbenici koji utječu na biorazgradnju su mehanička te fizikalna svojstva polimera.⁴⁴ Brojna istraživanja su provedena u svrhu utvrđivanja utjecaja molekulske mase na procese biorazgradnje. Polimerni materijali na osnovi alkana molekulske mase veće od 30 ugljikovih atoma moraju razgraditi u manje molekule pomoću fotorazgradnje, kemijskim ili drugim biološkim načinom prije biorazgradnje. Polietilen niske gustoće, srednje molekulske mase $M_w=150\ 000$ sadrži oko 11 000 ugljikovih atoma. Snižanjem molekulske mase na biološki prihvatljive dimenzije zahtjeva razaranje polietilenske matrice. Razaranje se može djelomično pospješiti u mješavinama polietilena i biorazgradivih prirodnih polimera djelovanjem organizama, kao što su člankonošci, stonoge i puževi.¹⁷ Također, stupanj kristalnosti ključan je čimbenik za biorazgradnju, budući da enzimi uglavnom napadaju amorfna područja polimera. Kristalna faza polimera je otpornija od amorfne faze zbog toga što su molekule u amorfnom području labavije pakirane i to ih čini podložnim razgradnji.⁴⁴

2.5. Polimerne mješavine

Polimerne mješavine su mješavine dvaju ili više polimera ili kopolimera. Prvi patent o polimernim mješavinama objavio je Thomas Hancock, polimerne mješavine prirodne gume (cis-1,4-poliizopren) i gutaperke (trans-1,4- poliizopren).²³ Nakon toga slijedi ubrzani razvoj komercijalnih polimernih smjesa (legura) i mješavina. Polimerne mješavine važne su s ekonomskog i ekološkog gledišta, jer kombinacijom dvaju polimera nastaju novi materijali poboljšanih svojstava u odnosu na pojedini homopolimer.⁴⁵ Cilj miješanja polimera je dobivanje komercijalno održivih proizvoda na što kraći i jeftiniji način u odnosu na sintezu novih polimera. Glavni razlog za razvoj novih polimernih mješavina je poboljšanje mehaničkih svojstava. Ostali razlozi za miješanje polimera su:^{21,46}

- poboljšanje svojstava dodatkom jeftinijeg polimera,
- razvoj materijala željenih svojstava,
- poboljšanje fizikalnih i mehaničkih svojstava mješavina čineći ih boljim u odnosu na pojedine polimere u mješavini,
- dobivanje visoko kvalitetnih mješavina iz polimera sa sinergističkim međudjelovanjem,
- prilagodba svojstva mješavine tržištu,
- industrijsko recikliranje.

Svojstva polimernih mješavina kontrolirana su svojstvima pojedine komponente, tj. morfologijom mješavina i međudjelovanjima komponenta u mješavinama. Struktura mješavina određena je mješljivosti njezinih komponenata. Kod postupka miješanja dolazi do prijenosa polimernih lanaca nastalih na međupovršini polimer-polimer u cilju dobivanja homogene mješavine.²³ Mješljivi polimeri tvore homogene mješavine (slika 11. a)), a djelomična mješljivost može dovesti do poboljšanja svojstava (slika 11. c))^{47,48} Potpuna nemješljivost rezultira heterogenom strukturom te lošim svojstvima (slika 11. b)).^{47,48} Za ovakve sustave karakteristično je da imaju grubu morfologiju i slabu adheziju između faza, te za njihovu primjenu nužna je kompatibilizacija.^{49,50}

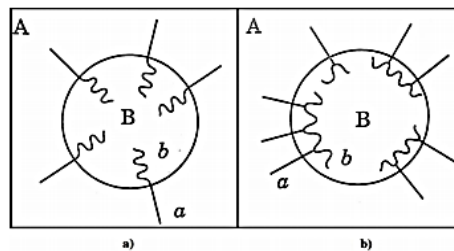


Slika 11. Polimerne mješavine polimera A i polimera B: a) mješljive; b) nemješljive i c) djelomično mješljive²³

2.6. Kompatibilizacija polimernih mješavina

Mješavine nemješljivih polimera pokazuju nisku adheziju na granici faza te loša mehanička svojstva. Za dobivanje boljih svojstava nužno je poboljšati međudjelovanja njihovih faza odnosno postići finu disperziju jedne faze u drugoj što dovodi do smanjenja fazne separacije, međufazne napetosti i poboljšavanja adhezije na granici faza. To se najlakše može postići modifikacijom međupovršine formiranjem fizikalnih ili kemijskih veza između polimera. Ovakav postupak naziva se kompatibilizacija, a aktivne komponente kompatibilizatori.²³ Kompatibilizator stabilizira disperznu fazu i sprječava aglomeraciju čestica disperzne faze. Smještanjem na međupovršinu kompatibilizator kontrolira veličinu domena u matrici na dva načina; s termodinamičkog gledišta, smanjenjem energije međupovršinskog odbijanja i s aspekta kinetike, reduciranjem koalescencije ili srašćivanja dispergiranih čestica.²³ Djelotvornost kompatibilizatora ocjenjuje se na temelju mehaničkih svojstava, ispitivanjem savojne žilavosti, rastezne čvrstoće i istezljivosti. Morfološka struktura, odnosno veličina čestica i raspodjela veličina čestice dispergirane faze također ukazuju na djelotvornost kompatibilizatora.^{11,23,51} Kompatibilizacija nemješljivih polimera može se postići dodatkom odgovarajućeg blok ili cijepljenog kopolimera, odnosno nereaktivnom kompatibilizacijom, dodatkom reaktivnog polimera, ili dodatkom mineralnog punila.²³ Najpoznatiji

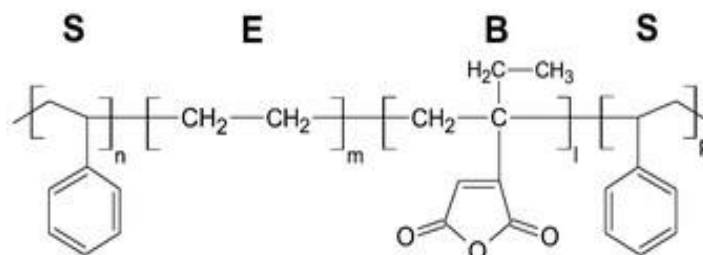
kompatibilizatori su blok ili graft (cijepljeni) kopolimeri sa segmentima koji su kemijskim sastavom jednaki ili vrlo slični sastavima pojedinih faza. Takvi segmenti su potpuno ili djelomično mješljivi s komponentama mješavine te se smještaju na međupovršinu između nemješljivih faza mješavine. Komercijalni proizvodi koji se mogu koristiti kao komaptibilizatori su stiren – butadien blok kopolimeri ili etilen – propilen kopolimeri za kompatibilizaciju polioefina.^{11,23}



Slika 12. Smještanje blok a) ili cijepljenog b) kopolimera na međupovršini između nemješljivih polimera A i B¹¹

Slika 12. prikazuje smještanje blok (slika 12. a)) ili cijepljenog (graft) (slika12. b)) kopolimera na međupovršinu između nemješljivih polimera A i B. Dakle, segment a blok a ili cijepljenog (graft) b kopolimera slične je ili iste kemijske strukture ili sastava kao polimerna komponenta A, dok je segment b sličan ili isti komponenti B (slika 13.) po kemijskom sastavu i zato stupa s njim u interakcije, te ih na taj način povezuje.⁴² Reaktivnom kompatibilizacijom, blok ili cijepljeni kopolimeri nastaju tijekom postupka miješanja nemješljivih polimera u taljevini. Kopolimeri nastaju reakcijom direktno na međupovršini između funkcionalnih skupina polimera i povezuju nemješljive faze kovalentnim ili ionskim vezama te na taj način smanjuju veličinu dispergirane faze i povećavaju adheziju.²³

Stiren/etilen-butadien/stiren cijepljen s maleinskim anhidridom (SEBS-g-MA), blok kopolimer je termoplastičan polimer koji ima svojstva elastomera. Struktura SEBS-g-MA prikazana je na slici 13. Stirenski blok kopolimeri važni u skupini termoplastičnih materijala. SEBS-g-MA pokazuje dobra morfološka, toplinska i mehanička svojstva.



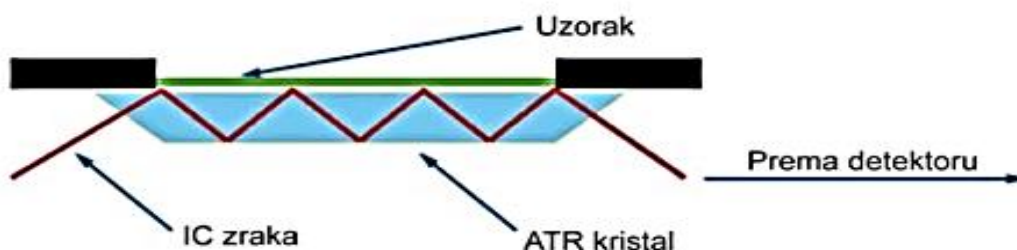
Slika 13. Struktura stiren/etilen-butadien/stirena cijepljenog maleinskim anhidridom

Svojstva SEBS blok kopolimera kao fazno-separiranog sustava, definirana su svojstvima pojedinih faza. Polistiren pridonosi krutosti, tvrdoći i lakoj preradljivosti materijala, dok elastomerna faza povećava žilavost, elastičnost, fleksibilnost i otpornost na lom. SEBS blok kopolimer ima veliku primjenu u polimernoj modifikaciji, osobito kao modifikator međufaznih karakteristika u mješavinama nekompatibilnih polimernih komponenata.¹⁰

2.7. Metode karakterizacija uzoraka

2.7.1. Infracrvena spektroskopija

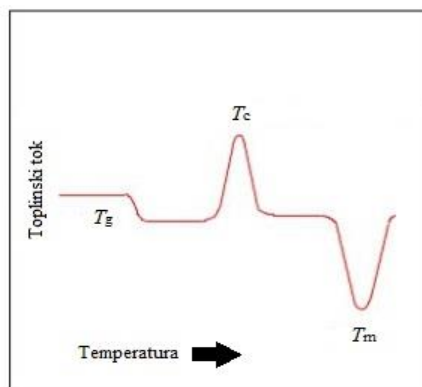
Infracrvena spektroskopija je jedna od najstarijih tehnika kod karakterizacije površine i adhezije. Primjenjuje se za određivanje komponenta u formulaciji adheziva i reakcija degradacije. ATR ili prigušena totalna refleksija je spektroskopska tehnika koja se koristi za analizu površine materijala. ATR 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 od međupovršine prizma/uzorak (slika 14.). 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 14. Shematski prikaz principa rada ATR tehnike⁴⁹

2.7.2. Diferencijalna pretražna kalorimetrija

Diferencijalna pretražna kalorimetrija (DSC) je tehnika pri kojoj se mjeri razlika toplinskog toka između uzorka i referentnog materijala tijekom izlaganja materijala kontroliranom temperaturnom programu i atmosferi. Količina topline koju je potrebno uzorku dovesti ili odvesti da bi se održala konstantna razlika temperatura između ispitivanog i referentnog uzorka registrira se kao maksimum na DSC krivulji. Vrijednost je u svakom trenutku ekvivalentna brzini apsorpcije ili oslobađanja energije u uzorku. Princip mjerenje sastoji se od toga da se mali ravni uzorci stavljaju u plitke aluminijske posude, kako bi se postigao dobar toplinski kontakt između uzorka, posude i metala za prijenos topline. Pri zagrijavanju uzorka prema utvrđenom programu, mjeri temperaturna razlika između uzorka i referentnog materijala, a mjerni signal razmjern je razlici toplinskog toka. Diferencijalnom pretražnom kalorimetrijom određujemo fazne prijelaze: temperaturu staklastog prijelaza (T_g), temperaturu tališta (T_m), temperaturu kristalizacije (T_c), entalpije taljenja (ΔH_m) i entalpiju kristalizacije (ΔH_k). Na slici 15. prikazan je DSC termogram.

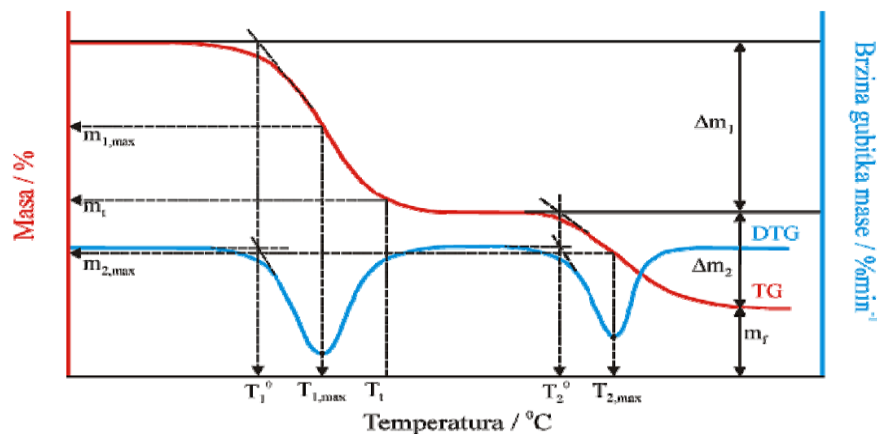


Slika 15. DSC termogram

2.7.3. Termogravimetrijska analiza

Termogravimetrijska analiza (TGA), tehnika je kod koje se mjeri promjena mase polimera kao funkcija temperature ili vremena pri određenim i kontroliranim uvjetima kao što su atmosfera, temperatura, protok. Mjerenje se obično provodi u atmosferi kao što su $N_2/He/Ar/zrak$ ili O_2 . TGA analiza može se provoditi izotermnom ili neizotermnom metodom. Uređaj koji prati promjenu mase naziva se termovaga koja 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. Metode se dijele u dvije skupine: diferencijalne i integralne. Rezultat neizotermne termogravimetrijske analize je termogravimetrijska (TGA) krivulja (slika 16., crvena krivulja) koja predstavlja promjenu mase uzorka u ovisnosti o vremenu i temperaturi. Deriviranjem TGA krivulje dobije se DTG, diferencijalna termogravimetrijska krivulja koja predstavlja brzinu promjene mase uzorka s temperaturom (slika 16., plava krivulja) ili vremenom. Oblik krivulje ovisi o uvjetima eksperimenta: brzini grijanja, obliku i masi uzorka te vrsti plina koji protječe kroz peć.



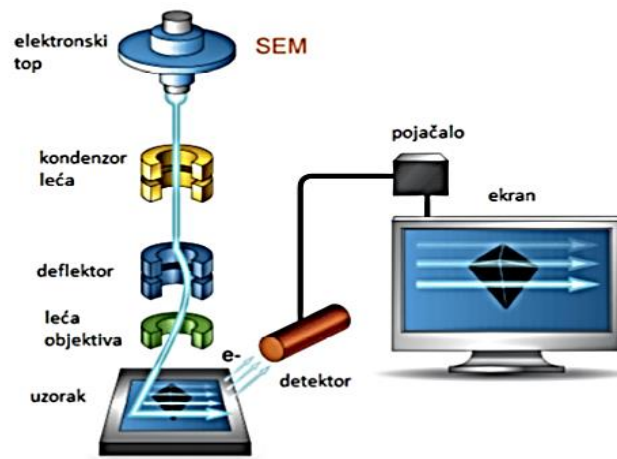
Slika 16. Određivanje značajki TG i DTG krivulja

Pomoću TGA možemo odrediti sastav materijala, predvidjeti termičku i oksidativnu stabilnost, kompoziciju višekomponentnih sustava, predvidjeti životni vijek materijala, kinetiku dekompozicije, količinu vlage i hlapljivih sastojaka u materijalu te iz ostatka odrediti udio anorganskog punila u materijalu.⁵²

2.7.4. Pretražna elektronska mikroskopija

Pretražna elektronska mikroskopija (SEM), metoda je identifikacije površine materijala na bazi ultra-visokog vakuuma (UHV), kojom se dobiva slika uzorka, povećana i do 100 000 puta, prelaskom fokusiranog snopa elektrona po površini vodljivog uzorka. Pretražna elektronska mikroskopija omogućava promatranje suhih uzoraka pod visokim povećanjem te razlučivanje detalja koje je nemoguće postići konvencionalnom optičkom mikroskopijom. Osnove rada pretražnog elektronskog mikroskopa sastoje se od skeniranja (pretraživanja) površine ispitivanog uzorka vrlo precizno fokusiranim snopom elektrona. Uzorak se nalazi na nosaču u komori mikroskopa, a izvor elektrona je tzv. elektronski top, koji je građen od skupa

elektroda (katoda i anoda) koje stvaraju uzak snop elektrona podjednake brzine. Razlika potencijala između katode i anode vrlo je velika i obično iznosi između 20 000 i 100 000 V. Elektroni se izbijaju iz katode udarcima pozitivnih iona ili žarenjem, pri čemu se obično koristi užarena volframova nit. Pozitivno nabijena elektroda, anoda, privlači elektrone i propušta ih kroz središnji otvor. Elektroni se dalje fokusiraju i usmjeruju pomoću magnetskih leća na površinu uzorka. Svi dijelovi mikroskopa kroz koje prolazi snop elektrona nalaze se u vrlo visokom vakuumu, jer bi čestice zraka mogle zaustaviti ili usporiti kretanje elektrona (slika 17.).



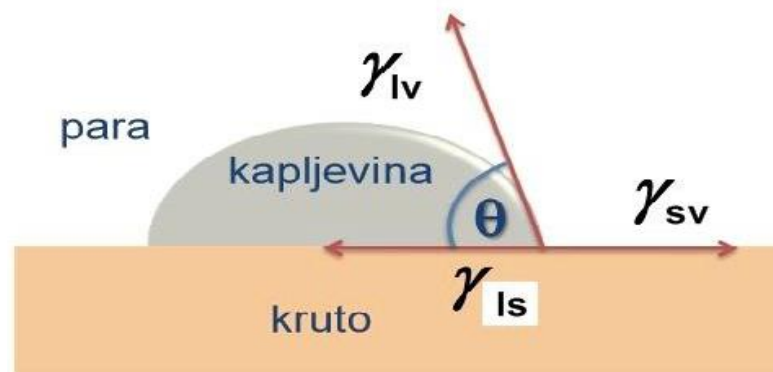
Slika 17. Shematski prikaz pretražnog elektronskog mikroskopa

SEM omogućava analizu površine koja je potrebna kod istraživanja površina koje se spajaju, načina popuštanja adhezijskog spoja, načina popuštanja kod kompozita. SEM-om je vidljiva: topografija površine uzorka, morfologija (oblik, veličina i raspodjela čestica u uzorku), kompozicija te uređenost strukture.⁵³

2.7.5. Procjena interakcija na granici faza

Na svojstva polimernih mješavina značajno utječu sastav, raspodjela, morfologija faza te interakcije na granici faza. Jedan od načina procjene interakcija između faza je proračun parametara adhezije: termodinamičkog rada adhezije, W_{12} , slobodne međupovršinske energije, γ_{12} i koeficijenta razlijevanja, S_{12} . Uvjeti optimalne adhezije predstavlja maksimalan termodinamički rad adhezije, W_{12} , pozitivna vrijednost koeficijenta razlijevanja, $S > 0$, i minimalna vrijednost slobodne međupovršinske energije, γ_{12} . Određivanje slobodne površinske energije krutina zasniva se na mjerenju kontaktnog kuta s kapljevinama poznatih vrijednosti površinske napetosti, pomoću instrumenta goniometra. Goniometar preko video

sustava projicira sliku kapljice na zaslonu računala te određuje poziciju kapljice s točnošću ± 1 mm. Mjerenje se provodi testnim kapljevina poznate vrijednosti energija površine. Mjeri se kut kapi na površini uzorka koji zajedno energijom površine poznatih kapljevina i računanjem pomoću Owens-Wendt-Kaeble modela, Wu modela i van Oss modela daje vrijednost energije površine uzorka. Kut močenja može se odrediti kompjuterski pomoću Whilhelmy metode ili Sessile drop metode. U ovom radu kontaktni kut mjeren je Sessile drop metodom ili metodom viseće kapi. To je metoda kada kap tekućine dođe u kontakt s čvrstom ravnom površinom, kapljica formira određeni oblik. Kontaktni kut mjeri se između osnovne razine tj. dodirne površine tekućine i krute tvari te tangente kapljice na granici triju faza (čvrsto, tekuće i plinovito).⁵⁴



Slika 18. Određivanje kontaktnog kuta

2.7.6. Mehanička svojstva

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, (σ / Nmm^{-2}). Deformacija je 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. Na naprezanje kod polimera 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.



Slika 19. Dijagram naprezanje-istezanje

Karakteristične točke i područja prikazani na dijagramu su sljedeći (slika 19.):

- **0 - I** – linearno područje
- **I - II** – područje elastičnosti
- **II - IV** – područje hladnog tečenja
- **II** – točka popuštanja materijala
- **IV** – točka prekida
- ϵ_b – prekidno istezanje
- σ_b – prekidna čvrstoća
- **površina ispod krivulje** – žilavost materijala

Kod određivanja mehaničkih svojstava nekog materijala važno 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. 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.^{11,23}

3. EKSPERIMENTALNI DIO

3.1. Materijali

Priredene su polimerne mješavine na osnovi polietilena niske gustoće (PE-LD), Dow 150E, proizvođač The Dow Chemical Company, gustoće $0,921 \text{ gcm}^{-3}$ uz MFI ($190^\circ\text{C}/2,16\text{kg}$) koji iznosi $0,25 \text{ g}/10 \text{ min}$. Prirodni škrob korišten u radu škrob izoliran je iz sorte pšenice Srpanjka, Poljoprivredni institut Osijek (žetva 2008. godine). Za plastificiranje prirodnog pšeničnog škroba korišten je redestilirani glicerol, proizvođača Gram Mol. Kao kompatibilizator korišten je stiren-etilen/butilen-stiren triblok kopolimer graftiran s maleinskim anhidridom (SEBS-g-MA), Kraton FG 1901 X, proizvođač Kraton Polymers, Shell Co., Njemačka. SEBS sadrži 2 mas. % maleinskog anhidrida, omjer stiren/etilen-butilen 28/72.

3.2. Priprava uzoraka

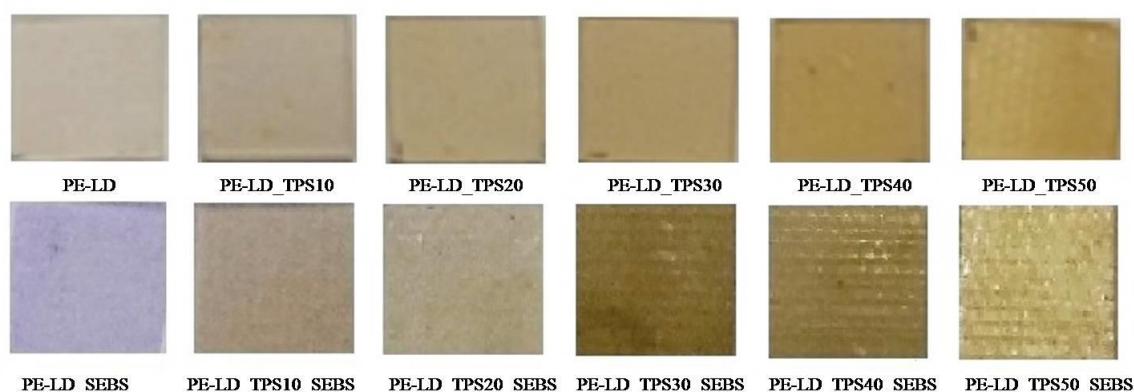
3.2.1. Priprava termoplastičnog škroba

Za dobivanje termoplastičnog škroba, prirodni pšenični škrob plastificiran je procesom ekstruzije s udjelom od 40 mas. % redestiliranog glicerola. 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: $100/100/130^\circ\text{C}$ (prva/druga/treća zona zagrijavanja) pri brzina vrtnje puža ekstrudera od 40 o min^{-1} i brzinom dozirke od 15 o min^{-1} .

3.2.2. Priprava mješavina

Pripremljeni termoplastični škrob sušen je 24 h pri 105°C prije umješavanja. Uzorci PE-LD i TPS-a bez i s dodatkom SEBS-g-MA kao kompatibilizatora izvagani te umiješani u laboratorijskoj Brabender gnjetilici pri temperaturi od 160°C pri 60 o min^{-1} u trajanju od 9 min uz predgrijavanje od 1 min. Udio TPS-a u mješavinama je od 10- 50 mas. %. Mješavine su pripremljene s 3 mas. % SEBS-g-MA. Za daljnju karakterizaciju uzorci su pripremljeni prešanjem granula u kalupu na hidrauličkoj preši, Fortuna, Holland, pri temperaturi od 150°C i tlaku od 25 kPa u trajanju od 5 min uz predgrijavanje od 1 min. Nakon toga uzorci su hlađeni pod tlakom te izvađeni iz kalupa. Za određivanje propusnosti vodene pare pripremljeni su filmovi PE-LD_TPS mješavina s i bez SEBS-g-MA kao i čistih polimera.

Za prešanje filmova uzeta je masa od 6 g uzorka koja je stavljena između dvije teflonske tanke folije i prešana pri temperaturi od 150 °C u vremenu od 5 min uz predgrijavanje od 1 min. Oznake ispitivanih uzoraka su PE-LD_TPS_X (bez kompatibilizatora) i PE-LD_TPSX_SEBS (s dodatkom kompatibilizatora), gdje X označava udio dodanog TPS-a (od 10-50 mas. %). Udio dodanog kompatibilizatora (SEBS-g-MA) je 3 mas. % u svim PE-LD_TPSX_SEBS mješavinama. Primjer oznake: PE-LD_TPS50_SEBS, označava polimernu mješavinu s udjelom TPS-a od 50 mas. % s dodatkom kompatibilizatora.



Slika 20. Pripremljeni uzorci PE-LD_TPS i PE-LD_TPS_SEBS mješavina

3.3. Metode karakterizacije

3.3.1. 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.

3.3.2. Diferencijalna pretražna kalorimetrija

Uzorak od ~ 10 mg stavljen je u aluminijsku posudicu te hermetički zatvorena. Ispitivanje toplinskih svojstava uzoraka provedeno je na uređaju Mettler Toledo DSC 823^e. Uzorci su najprije zagrijavani od sobne temperature do 150 °C, brzinom zagrijavanja od °C min⁻¹, kako bi se izbrisala toplinska povijest. uklone 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, zatim je uzorak

ponovno zagrijavan od $-90\text{ }^{\circ}\text{C}$ do $150\text{ }^{\circ}\text{C}$ brzinom $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$. Mjerenja su provedena u struji dušika uz protok 50 ml min^{-1} .

Na temelju dobivenih vrijednosti entalpije taljenja izračunata je vrijednost sadržaja kristalne faze komponente PE-LD, odnosno stupanj kristalnosti χ_c , prema sljedećem izrazu:

$$\chi_c/\% = \frac{\Delta H_m}{\Delta H_m^{\circ}(1-w)} * 100 \quad (3)$$

gdje w maseni udio TPS-a, ΔH_m vrijednost entalpije taljenja kristalne faze; PE-LD-a, ΔH_m° ekstrapolirana vrijednost entalpija taljenja koja odgovara 100 % kristalnom PE-LD-u te iznosi $290,0\text{ Jg}^{-1}$.^{22,23}

3.3.3. Termogravimetrijska analiza

Za određivanje toplinske stabilnosti čistih polimera i njihovih mješavina korišten je TGA analizator Q800 (tvrtka TA Instruments). Uzorci od oko 10 mg analizirani su u struji dušika (60 ml min^{-1}) uz brzinu zagrijavanja od $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$, u temperaturnom području od $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ do $700\text{ }^{\circ}\text{C}$.

3.3.4. Elektronska pretražna mikroskopija

Uvid u morfološku strukturu mješavina PE-LD_TPS bez i s dodatkom kompatibilizatora dobivena je elektronskim pretražnim mikroskopom, Tescan, VEGA 3 SEM proizvođača Tescan, a.s., Brno, Češka Republika.. Prije samog ispitivanja uzorci su napareni zlatom kako bi im se povećala električna vodljivost.

3.3.5. Mjerenje kontaktnog kuta

Mjerenje kontaktnog kuta provedeno je na instrumentu goniometru Dana Physics OCA 20 Instruments, GmbH, na pločicama čistih polimera, PE-LD, TPS i SEBS-g-MA. Kao polarne kapljevine koristile su se voda i formamid, dok je kao nepolarna kapljevina korišten dijodometan, poznatih vrijednosti slobodne površinske energije prikazane u tablici 2. Mjerenja su provedena pri temperaturi od $23\text{ }^{\circ}\text{C}$ i relativnoj vlažnosti 60% s kapljicom volumena $2\text{ }\mu\text{L}$, uz vrijeme stabilizacije kapi od 10 s, pomoću sustava za injektiranje. Provedeno je ukupno 5 mjerenja na svakom uzorku te su izračunate srednje vrijednosti

kontaktnog kuta. Za proračun komponenta slobodne površinske energije korišten je dvoparametarski Owens Wendt-ov model, geometrijske sredine i Wu-ov model, harmonijske sredine.⁵⁵

Tablica 2. Vrijednosti komponenta slobodne površinske energije testnih kapljevina

Testne Kapljevine	Slobodna energija površine		
	γ_s <i>mJ m⁻²</i>	γ_s^d <i>mJ m⁻²</i>	γ_s^p <i>mJ m⁻²</i>
VODA	21,8	51,0	72,8
FORMAMID	39,0	19,0	58,0
DIJODOMETAN	50,8	0,0	50,8

3.3.6. Debljina filma mješavina

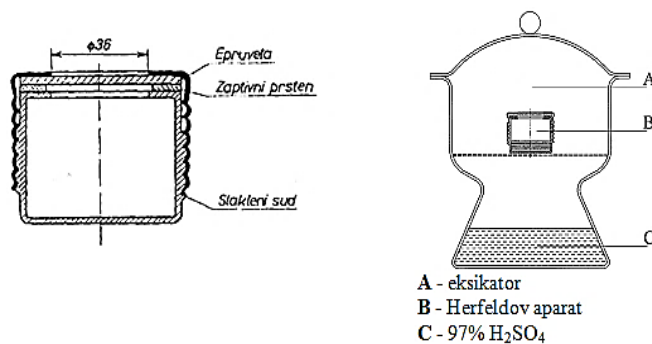
Debljina filmova, d, mjerena je mikrometrom Digi Micrometer Mitutoyo, broj 393-340-30, debljina mjerenja: 0-25 mm, točnost: 0,001 mm. Debljina je mjerena na tri mjesta na ispitivanom uzorku mješavina, kao rezultat uzeta je srednja vrijednost.

3.3.7. Propusnost vodene pare

Za određivanje propusnosti vodene pare, PVP, čistih polimera, PE-LD_TPS i PE-LD_TPS_SEBS mješavina korišten je aparat po Herfeld-u (prema normi DIN 53333). Herfeld-ov aparat (slika 21.) sastoji se od staklene posude s metalnim poklopcem na kojem se nalazi kružni otvor promjera 36 mm. U staklenu posudu se ulije 50 cm³ 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 % H₂SO₄. 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 (4):

$$PVP(g / m^2 dan) = [m_0 - (m_1 + m_2) / 2] / A \quad (4)$$

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.



Slika 21. Herfeld-ova aparatura za ispitivanje propusnosti vodene pare

3.3.8. Apsorpcija vode

Apsorpcija vode, AV, određena je na uzorcima pravokutnog oblika dimenzija 2 cm x 1 cm. Prije samog mjerenja uzorci su 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), potom su vraćeni u vodu radi daljnjeg praćenja apsorpcije vode. AV izračunata je prema izrazu (5):

$$AV(\%) = \frac{m_1 - m_0}{m_0} \times 100 \quad (5)$$

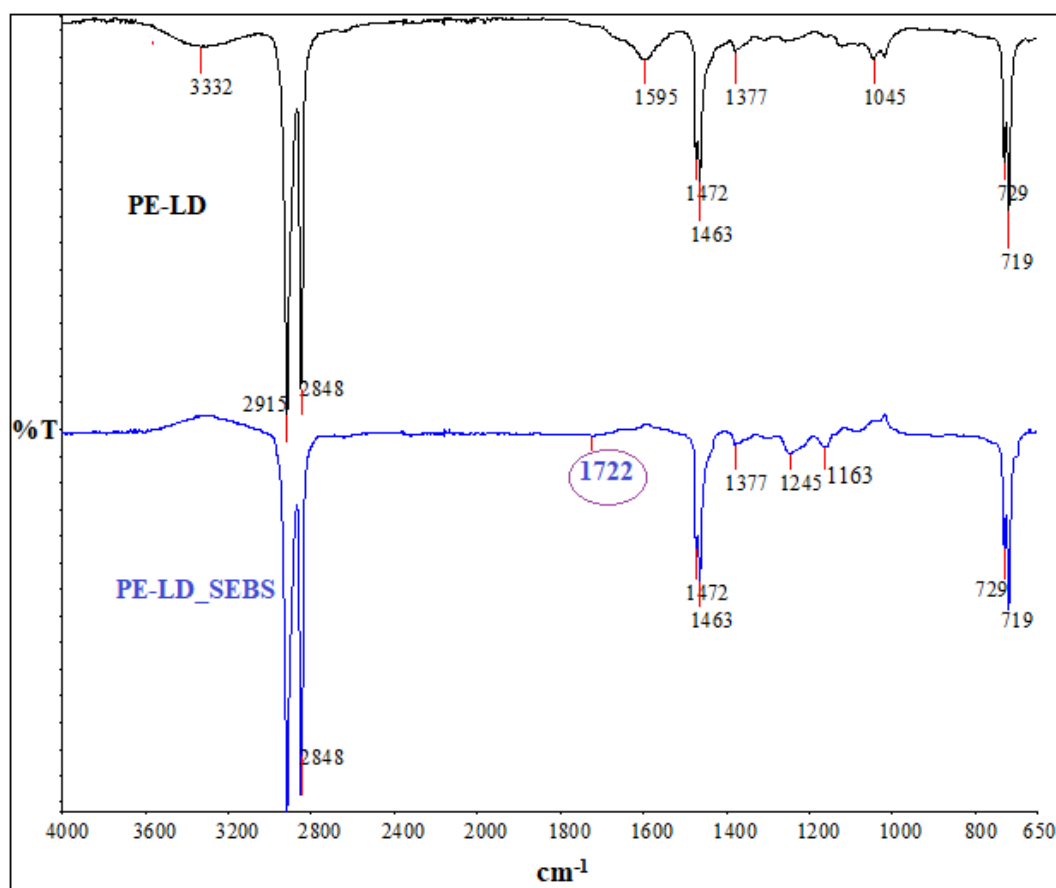
3.3.9. Mehanička svojstva

Mehanička svojstva PE-LD_TPS i PE-LD_TPS_SEBS mješavina provedena su na univerzalnom uređaju za mehanička ispitivanja Zwick 1445 pri sobnoj temperaturi uz brzinu ispitivanja od 50 mm min⁻¹ i razmaku čeljusti 50 mm. Za svaki uzorak provedeno je pet mjerenja, a kao rezultat ispitivanja dobivene su srednje vrijednosti za modul elastičnosti, prekidnu čvrstoću i prekidno istežanje.

4. REZULTATI I RASPRAVA

4.1. FTIR-ATR spektroskopija

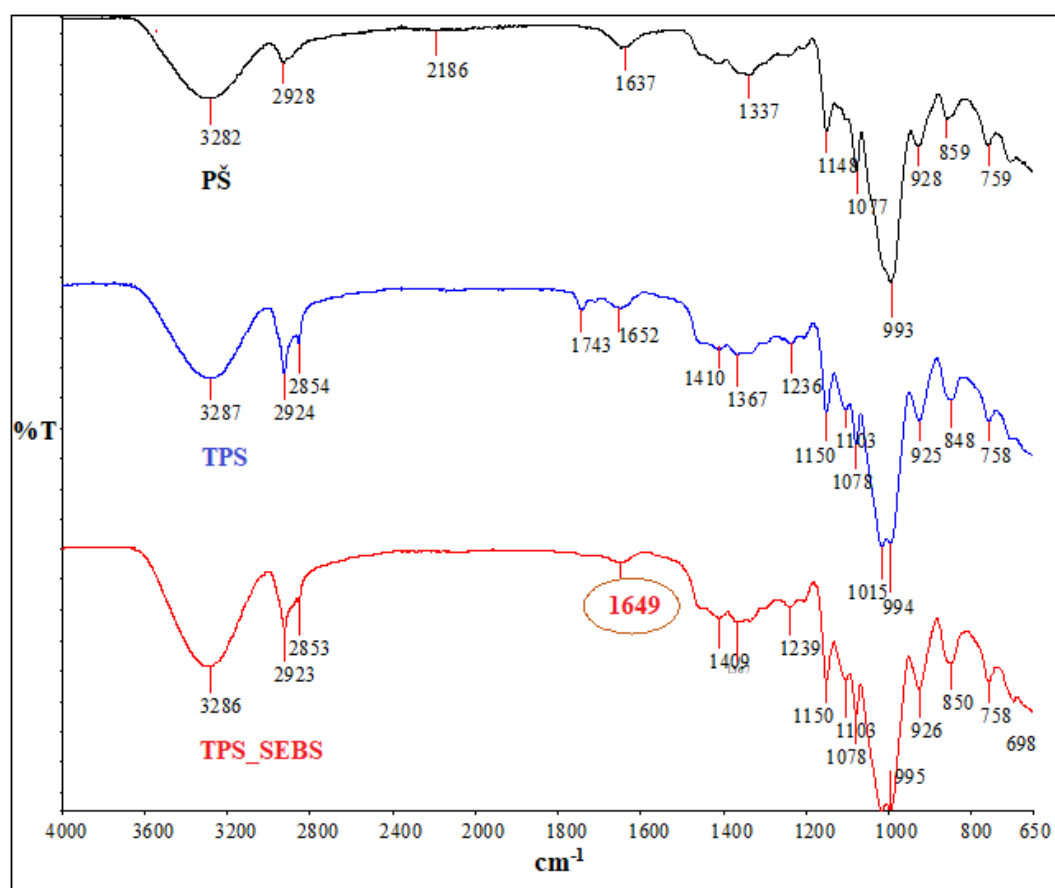
Promjene u strukturi PE-LD_TPS mješavina bez i s dodatkom SEBS-g-MA kao kompatibilizatora praćene su FTIR-ATR spektroskopijom. Na slici 22. prikazan je FTIR spektar čistog PE-LD-a te PE-LD_SEBS-a. Iz FTIR spektra PE-LD-a vidljive su apsorpcijske vrpce karakteristične za vibracije $-CH_3$ skupine na 2915 cm^{-1} koji odgovara asimetričnom istezanju vrpce, te na 2848 cm^{-1} simetrično istezanje vrpce $-CH_2$ skupine.⁵⁶ Usporedbom FTIR spektra čistog PE-LD i PE-LD_SEBS uz karakteristične vrpce vezane za PE-LD uočava se nova apsorpcijska vrpca na 1722 cm^{-1} koja je vezana za maleinsku skupinu iz SEBS-g-MA. Intenzitet vrpce slabije je izražen zbog malog udjela dodanog kompatibilizatora (3 mas. %).



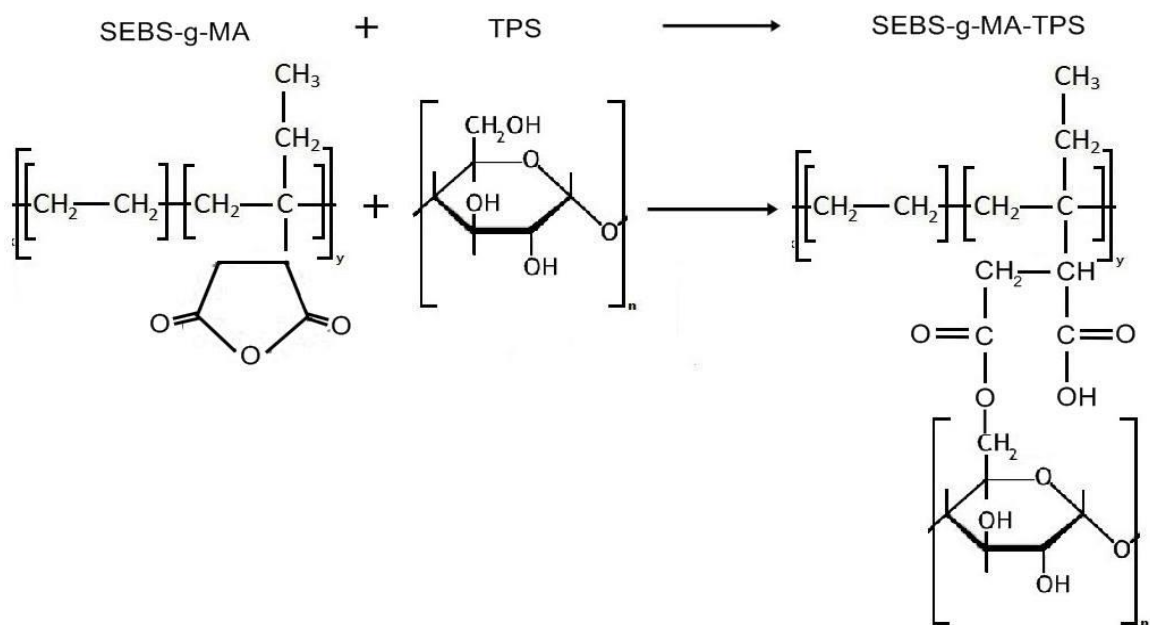
Slika 22. FTIR spektri uzoraka PE-LD i PE-LD_SEBS-a

Na slici 23. prikazan je spektar prirodnog pšeničnog škroba, PŠ, termoplastičnog škroba, TPS te TPS_SEBS. Prirodni pšenični škrob pokazuje karakterističnu vrpcu na 3282 cm^{-1} koja odgovara $-OH$ skupini, vrpcu na 2928 cm^{-1} odgovara C-H vezanju te područje od 993 do 1048

cm^{-1} koje odgovara C-O vezivanju.⁵⁷ FTIR spektar TPS-a prikazuje dvije nove vrpce, 2854 cm^{-1} i 1652 cm^{-1} , koje su vezane za plastifikator glicerol.⁵⁸ Dodatkom SEBS-g-MA čistom TPS-u dolazi do nastanka nove apsorpcijske vrpce na 1649 cm^{-1} koja upućuje na mogućnost nastanka esterske veze, C=O. Stvaranje esterske veze posljedica je reakcije hidroksilne skupine škroba i maleinskog anhidrida iz kompatibilizatora. Dolazi do otvaranja anhidridnog prstena cijepljenog na SEBS-g-MA te stvaranja esterske s O-H skupinom iz TPS-a. Na slici 24. prikazan je pojednostavljeni shematski prikaz nastajanja esterske veze. Na FTIR spektru TPS_SEBS vidljiva je i pojava vrpce na 698 cm^{-1} koja je karakteristična za benzensku jezgru koja potječe od stirena iz strukture SEBS-g-MA kompatibilizatora.

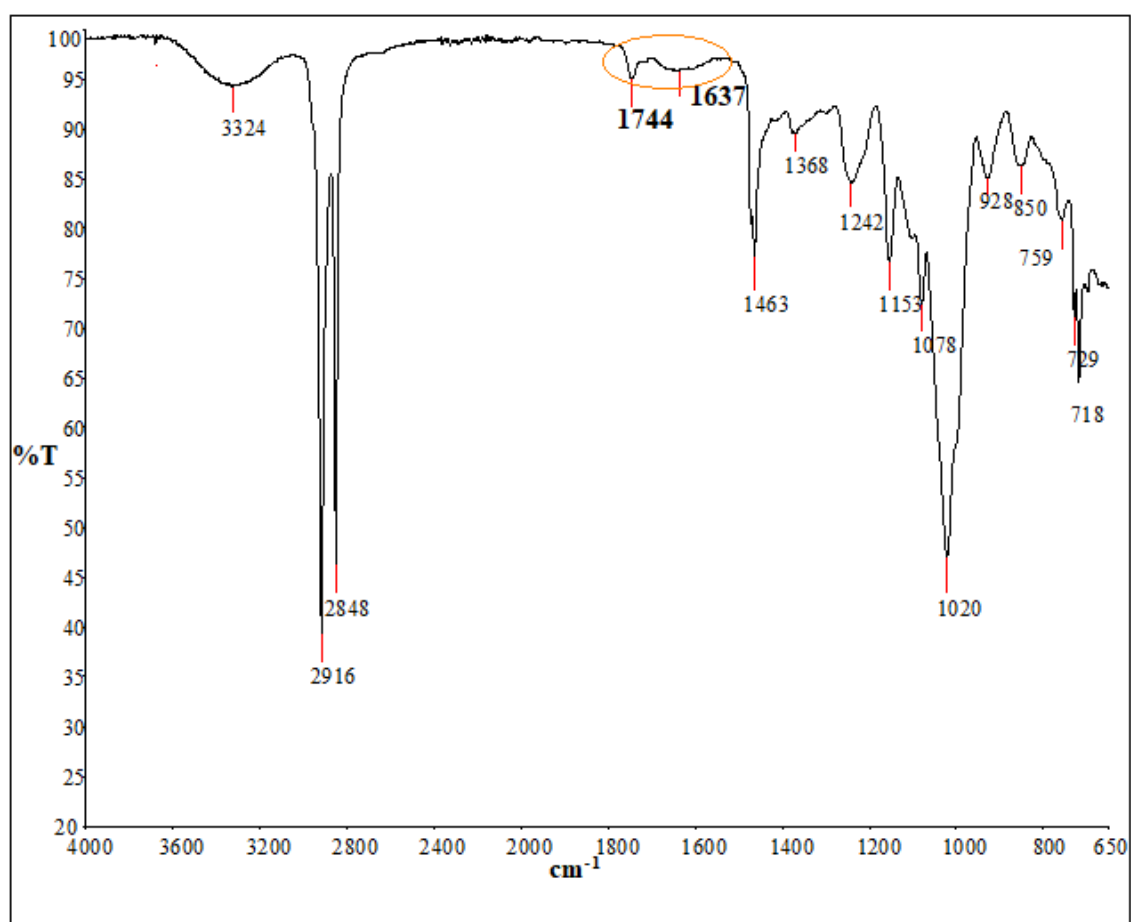


Slika 23. FTIR spektri uzoraka PŠ, TPS i TPS_SEBS



Slika 24. Pojednostavljeni shematski prikaz nastajanja esterske veze

Da bi se potvrdila esterska veza dodatkom kompatibilizatora u PE-LD_TPS mješavina na slici 25., prikazan je FTIR spektar PE-LD_TPS50_SEBS mješavine. Apsorpcijska vrpca na 1744 cm^{-1} odgovara maleinskom anhidridu. Apsorpcijska vrpca na 1637 cm^{-1} pretpostavlja se da je vezana za stvaranje esterske veze u mješavini PE-LD_TPS50_SEBS što upućuje na interakcije između PE-LD i TPS dodatkom kompatibilizatora.⁵⁹ Iz FTIR spektra može se pretpostaviti da je maleinska skupina cijepljena na SEBS omogućila kemijsko vezanje TPS u PE-LD_TPS_SEBS mješavinama. Zbog navedenog, za očekivati je se da će dodatak kompatibilizatora pridonijeti boljim interakcijama između hidrofobnog PE-LD i hidrofilnog TPS-a, zbog mogućeg stvaranja esterske veze, time smanjiti međufaznu adheziju između TPS-a i PE-LD-a, što će se reflektirati na poboljšanje primjenskih svojstava.

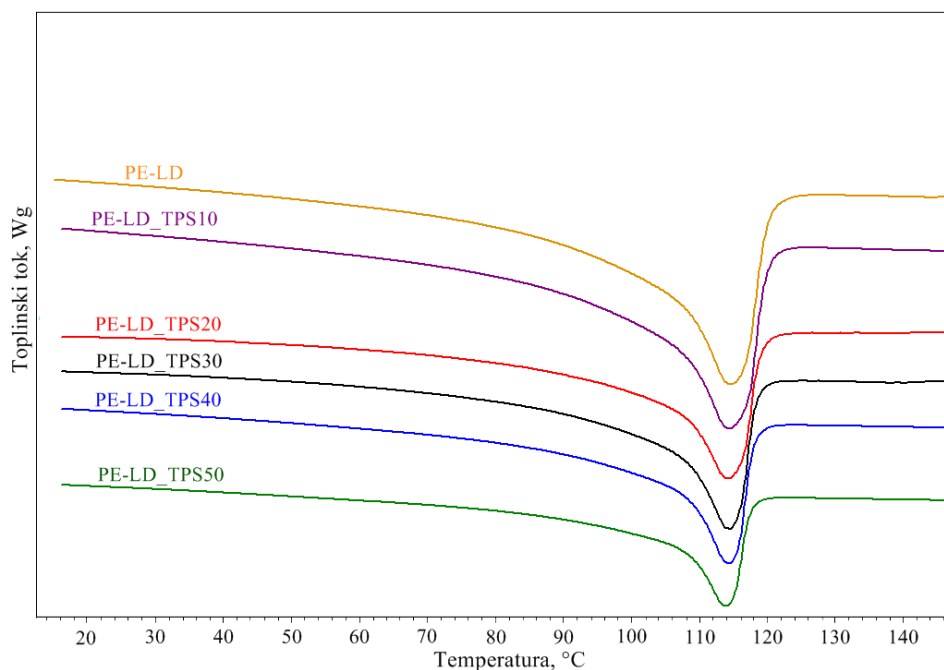


Slika 25. FTIR spektar PE-LD_TPS50_SEBS mješavine

4.2. Toplinska svojstva

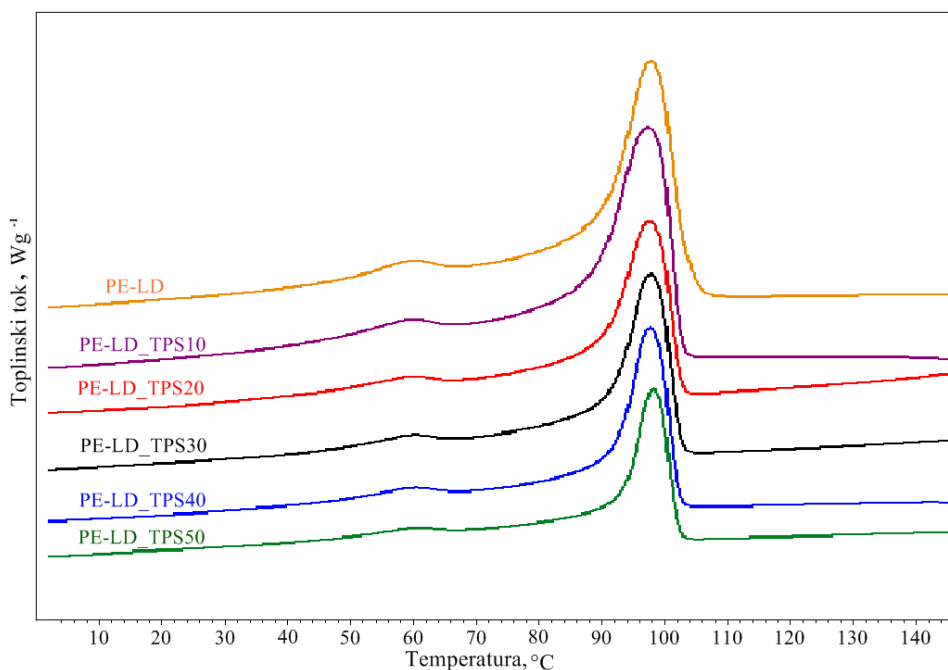
4.2.1. Diferencijalna pretražna kalorimetrija

U cilju određivanja utjecaja dodatka i udjela biorazgradljivog termoplastičnog škroba, TPS-a, na fazne prijelaze PE-LD-a, kao i utjecaj SEBS-g-MA kao kompatibilizatora, provedena je DSC analiza. Iz DSC krivulja čistog PE-LD, PE-LD_TPS i PE-LD_TPS_SEBS mješavina određeni su karakteristični fazni prijelazi: temperature taljenja, T_m , entalpija taljenja, ΔH_m , temperatura kristalizacije, T_c , i entalpija kristalizacije, ΔH_c , te je izračunat stupanj kristalnosti prema jednadžbi (3). Na slici 26. prikazane su DSC krivulje drugog ciklusa zagrijavanja čistog PE-LD-a i PE-LD_TPS mješavina. Vrijednosti očitanih karakterističnih temperatura i entalpija za PE-LD i PE-LD_TPS mješavine sumirane su u tablici 3.



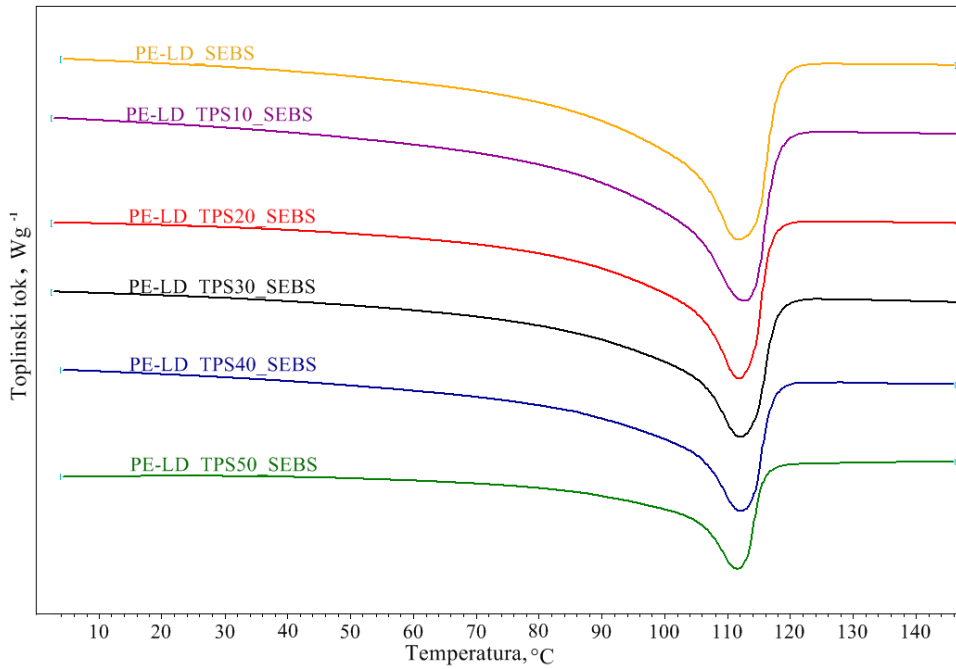
Slika 26. DSC krivulja zagrijavanja PE-LD_TPS mješavina

Na temelju DSC krivulja, čistog PE-LD i PE-LD_TPS mješavina, vidljiv je endoterman pik taljenja kristalne faze PE-LD-a. Vrijednosti temperatura taljenja neznatno se smanjuju dodatkom i povećanjem udjela termoplastičnog škroba u PE-LD-u što ukazuje da ne dolazi do značajnih promjena u veličini kristala i njegovoj uređenosti u kristalnoj strukturi PE-LD-a. Nepromijenjene vrijednosti temperatura taljenja PE-LD-a upućuju da nema značajnih interakcija između PE-LD-a i TPS-a što ukazuje na nemješljivost TPS-a i PE-LD-a unutar PE-LD_TPS mješavine.²³ Vrijednost stupnja kristalnosti, χ_c , (tablici 3.) čistog PE-LD-a iznosi 39,3 %, dok dodatak TPS-a do 20 mas. % u PE-LD matricu utječe na porast stupnja kristalnosti ($\chi_c = 42,7$ % za PE-LD_TPS20 mješavinu). Obzirom da se glicerol odlikuje niskom molekulskom masom u usporedbi s škrobom, može migrirati do međupovršine i formirati sloj glicerola između TPS-a i PE-LD-a, te time smanjiti međufaznu napetost, tj. kao posljedicu ima smanjenje površinske napetosti između komponenata u mješavini i time bolju rasprostranjenost TPS-a unutar PE-LD matrice što dovodi do formiranja dobrih međusobnih interakcija. Posljedično dolazi do porasta stupnja kristalnosti što se može reflektirati i na mehanička svojstva.⁶⁰ Nadalje, neznatne promjene u temperaturi taljenja ukazuju na slabu mješljivost TPS-a i PE-LD-a, odnosno nedostatak dobrih interakcija između polimera u mješavini.



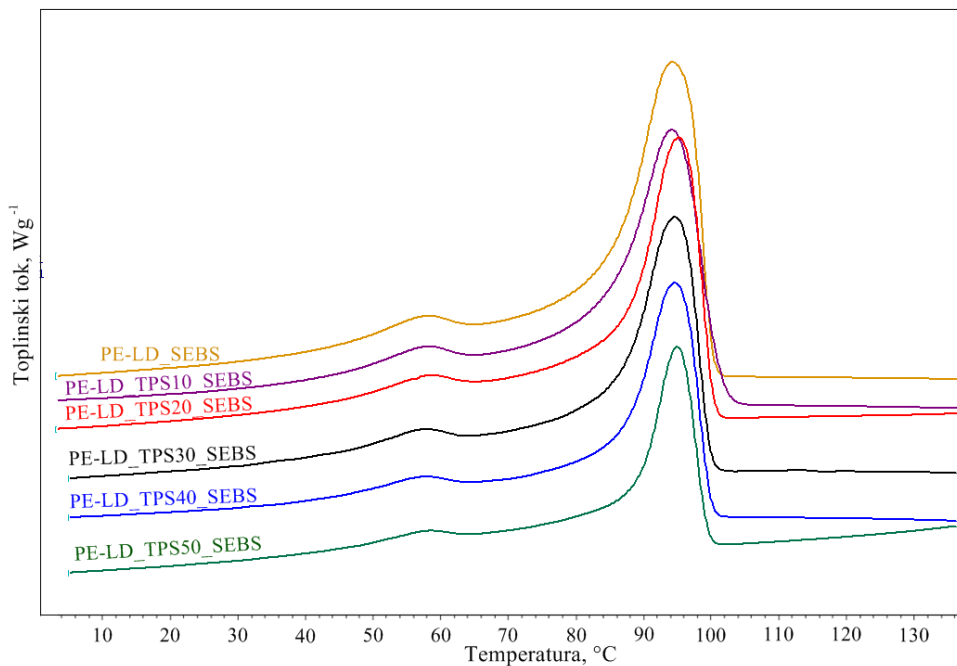
Slika 27. DSC krivulje hlađenja PE-LD_TPS mješavina

Na slici 27. prikazane su DSC krivulje hlađenja čistog PE-LD-a i PE-LD_TPS mješavina. Iz DSC krivulja uočava se jedan egzotermni pik vezan za kristalizaciju prethodno rastaljenih kristala u procesu zagrijavanja. Vrh pika predstavlja temperaturu kristalizacije, T_c . Temperatura kristalizacije za čisti PE-LD iznosi $97,68\text{ }^{\circ}\text{C}$. Dodatkom i povećanjem TPS udjela u PE-LD_TPS mješavinama, T_c ostaje nepromijenjena, odnosno dolazi do porasta za oko $0,5\text{ }^{\circ}\text{C}$, što se ne prepisuje značajnim promjenama. Ovo ponašanje ukazuje da TPS nema značajnog efekta na redoslijed orijentacije PE-LD kristala unutar kristalne strukture PE-LD-a. Osim izrazitog egzotermnog pika kristalizacije na DSC krivulji hlađenja čistog PE-LD-a uočava se mali egzotermni prijelaz (ulazi u vrijednost ukupne entalpije taljenja, ΔH_m) koji je vezan za nastanka finijih malih kristala PE-LD-a. Navedeni prijelaz prisutan je i u PE-LD_TPS mješavinama.



Slika 28. DSC krivulje zagrijavanja PE-LD_TPS_SEBS mješavina

Slika 28. prikazuje DSC krivulje zagrijavanja PE-LD_TPS_SEBS mješavina. Temperatura taljenja PE-LD_SEBS (tablica 4.) iznosi 111,66°C. Dodatkom kompatibilizatora temperatura taljenja PE-LD_TPS_SEBS mješavina pomiče se prema nižim vrijednostima. Na temelju dobivenih rezultata može se zaključiti da SEBS-g-MA kao kompatibilizator PE-LD_TPS mješavina ima pozitivan učinak na mješljivost polimera u mješavini.



Slika 29. DSC krivulje hlađenja PE-LD_TPS_SEBS mješavina

Egzotermne krivulje kristalizacije PE-LD_SEBS i PE-LD_TPS_SEBS mješavina prikazane su na slici 29. Dodatkom kompatibilizatora temperatura kristalizacije PE-LD-a pomiče se prema nižim vrijednostima što ukazuje da se procesom hlađenja kristalne strukture PE-LD-a počinju stvarati pri nižim temperaturama. Osim toga manji prijelaz koji se pojavljuje na temperaturi oko 80°C za uzorke bez kompatibilizatora, dodatkom kompatibilizatora on se pomiče na temperature oko 60°C. Entalpija kristalizacije manjeg pika povećava se dodatkom kompatibilizatora u PE-LD_TPS mješavinama, ukazujući na izrazit utjecaj kompatibilizatora na stvaranje veće količine manjih kristalnih struktura PE-LD-a. Dodatkom SEBS-g-MA entalpija taljenja i kristalizacije se povećavaju u odnosu na čisti PE-LD i PE-LD_TPS mješavine bez kompatibilizatora. Povećanjem udjela TPS od 20 do 50 mas. % vidljivo je smanjenje stupnja kristalnosti PE-LD-a. Razlog tome je veći udio TPS-a koji uzrokuje ometanje smještanja polietilenskih lanaca u uređene strukture i stvaranje kristala prilikom procesa hlađenja. Morfološka je struktura PE-LD kristalna, a kristalna faza PE-LD-a okružena je česticama amorfne faze. Čestice škroba imaju tendenciju smještanja u amorfnom dijelu PE-LD. Dodatkom veće količine TPS-a dovodi do smanjenja fleksibilnosti lanca i na taj način smanjuje i stupanj kristalnosti. Dodatkom SEBS-g-MA kompatibilizatora stupanj kristalnosti se povećava.

Tablica 3. Toplinska svojstva PE-LD_TPS mješavina

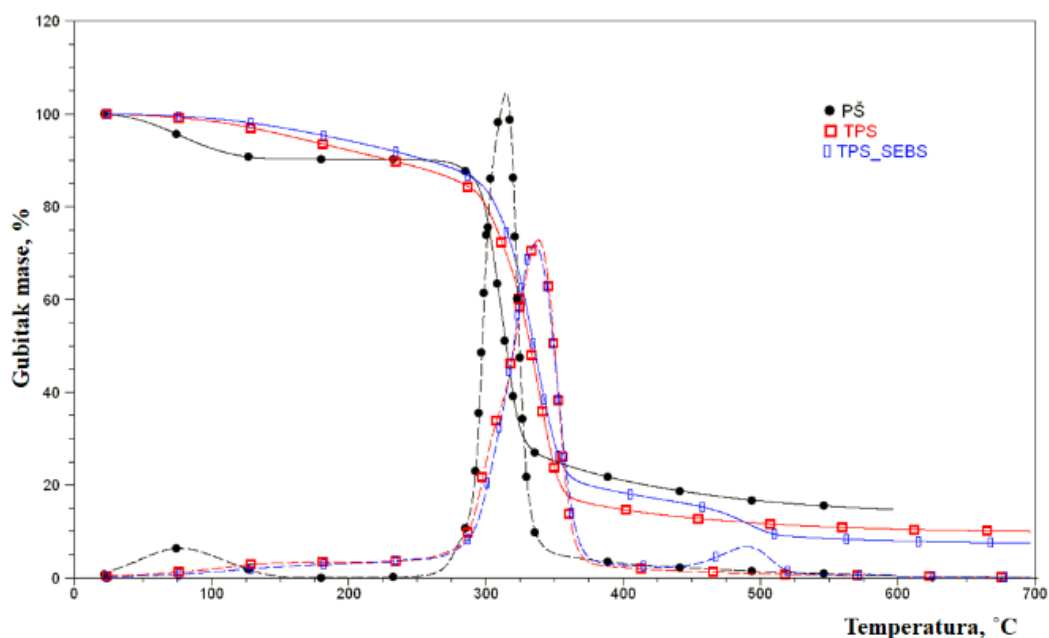
Uzorak	$T_m/^\circ\text{C}$	$T_c/^\circ\text{C}$	$\Delta H_m/\text{Jg}^{-1}$	$\Delta H_c/\text{Jg}^{-1}$	$\chi_c/\%$
PE-LD	114,68	97,68	114,02	121,15	39,32
PE-LD_TPS10	114,20	97,19	105,32	120,68	40,35
PE-LD_TPS20	113,96	97,29	99,15	82,18	42,74
PE-LD_TPS30	114,32	97,65	74,54	69,67	36,72
PE-LD_TPS40	114,18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

Tablica 4. Toplinska svojstva PE-LD_TPS_SEBS mješavina

Uzorak	$T_m / ^\circ C$	$T_c / ^\circ C$	$\Delta H_m / Jg^{-1}$	$\Delta H_c / Jg^{-1}$	$\chi_c, \%$
PE-LD_SEBS	111,66	93,89	128,50	137,09	45,68
PE-LD_TPS10_SEBS	112,49	93,67	128,19	133,52	50,81
PE-LD_TPS20_SEBS	111,84	95,00	101,02	115,97	45,23
PE-LD_TPS30_SEBS	112,21	94,36	98,64	109,34	50,77
PE-LD_TPS40_SEBS	112,22	94,37	90,60	101,31	54,81
PE-LD_TPS50_SEBS	111,64	94,63	63,79	64,32	46,80

4.2.2. Termogravimetrijska analiza

Termogravimetrijskom analizom istražena je toplinska stabilnost čistog PE-LD, PE-LD_TPS i PE-LD_TPS_SEBS mješavina različitog udjela TPS-a. Istražena je i toplinska stabilnost pšeničnog škroba, čistog TPS-a te TPS_SEBS-a. Na slici 30. prikazane su TG/DTG krivulje pšeničnog škroba, termoplastičnog škroba te termoplastičnog škroba uz dodatak SEBS-g-MA, dobivene u inertnoj atmosferi dušika, a vrijednosti dobivene iz TG/DTG krivulja prikazane su u tablici 5.

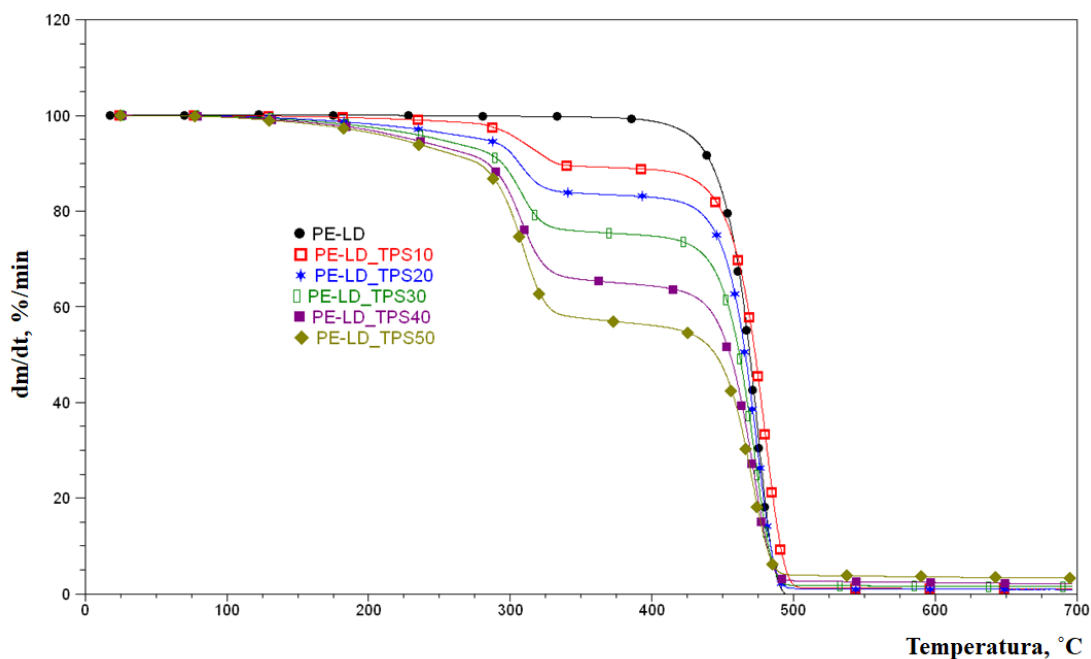

Slika 30. TG/DTG krivulje PŠ, TPS-a, TPS_SEBS

Tablica 5. Rezultati TGA analize

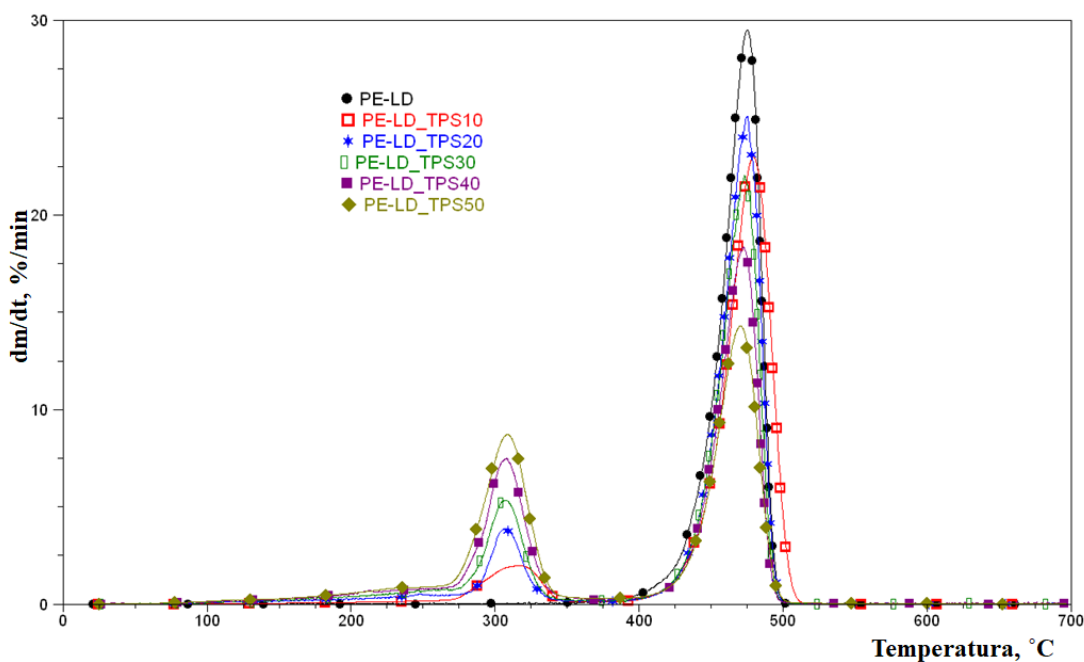
Uzorak	T _{poč} , °C	T ₁ ^{max} , °C	Δm ₁ , %	T ₂ ^{max} , °C	Δm ₂ , %	T ₃ ^{max} , /°C	Δm ₃ , /%	T _{kraj} , °C	R _{700°C} , %
PŠ	79,55	75,47	9,64	314,51	74,19	/	/	327,11	14,99
TPS	159,45	/	/	337,97	77,93	/	/	356,42	10,12
TPS_SEBS	187,32	/	/	335,36	77,08	490,23	8,83	508,15	7,52

Iz TG/DTG krivulja (slika 30.), uočava se prva temperaturna promjena kod pšeničnog škroba u području temperature od 65-120 °C gdje dolazi do isparavanja vezane vode. Početak razgradnje pšeničnog škroba je pri temperaturi od 79,55 °C, a kod termoplastičnog škroba je pri 159,45 °C. Dodatkom SEBS-g-MA kao kompatibilizatora TPS-u temperatura početka razgradnje pomiče se prema višim temperaturama što ukazuje da se toplinska stabilnost TPS-a povećava dodatkom SEBS-g-MA. Daljnjim zagrijavanjem TPS-a dolazi do isparavanja glicerola, pri temperaturi od oko 225 °C.⁶¹ Iz TG/DTG krivulja TPS-a i pšeničnog škroba (slika 30.) uočava se da postupkom plastificiranja prirodnog škroba dolazi do porasta toplinske stabilnosti, porasta temperature početka razgradnje, temperature maksimalne brzine razgradnje kao i konačne temperature razgradnje, uz manje izraženi ostatak pri 700 °C za oko 4,87%. Dobiveni rezultati pokazuju da plastifikacijom prirodnog pšeničnog škroba dolazi do poboljšanja toplinske stabilnosti, izuzetno važnog svojstva za procesiranje i preradu polimera, kao i njihovu uporabu kao ambalažni materijal.^{62,63} Daljnji proces dekompozicije prirodnog pšeničnog škroba i TPS-a (slika 30.) vidljiv je u temperaturnom području od 270 – 330 °C u kojem dolazi do glavne dekompozicije škroba (Δm₁=77,93 % kod TPS-a), s pomakom prema višim temperaturama za TPS. Udio ostatka pri 700 °C iznosi od 10 do 14 % i vezan je za udio prisutnih anorganskih nečistoća koje su se vezale na škrob. Razgradnja TPS_SEBS odvija se u dva stupnja, početak razgradnje je pri 187,92 °C, s temperaturom maksimalne brzine razgradnje pri 335,36 °C, uz gubitak mase od 77,08 %, koji se pripisuje razgradnji TPS-a. U drugom temperaturnom području dolazi razgradnje na temperaturi 490,23 °C, gdje dolazi do razgradnje SEBS-g-MA, uz gubitak mase od 8,83%. Kraj razgradnje je na znatno višoj temperaturi od TPS-a, 508,15 °C što znači da je SEBS-g-MA pridonio toplinskoj stabilnosti termoplastičnog škroba odnosno dolazi do značajnog pomaka vrijednosti temperature početne razgradnje kao i temperature kraja razgradnje. Udio ostatka pri 700 °C je također manji te iznosi 7,52 % što se opet pripisuje pozitivnom učinku kompatibilizatora SEBS-g-MA.

TG/DTG krivulje PE-LD_TPS mješavina prikazane su na slici 31. i 32., a vrijednosti dobivene iz krivulja sumirane u tablici 6.



Slika 31. TG krivulja PE-LD_TPS mješavina



Slika 32. DTG krivulje PE-LD_TPS mješavina

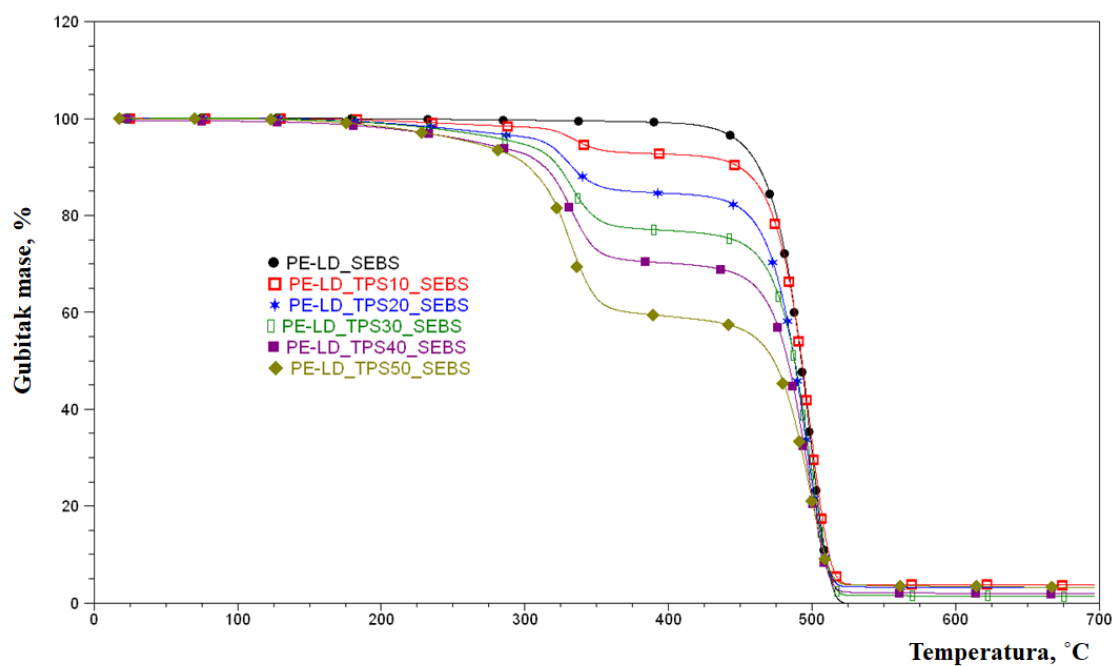
Toplinska razgradnja PE-LD_TPS mješavina odvija se u dva stupnja razgradnje (slika 32., tablica 6). Prvi stupanj razgradnje, pri nižim temperaturama odnosi se na razgradnju TPS-a (T_1^{\max}), dok drugi stupanj razgradnje iznad 470 °C odgovara razgradnji PE-LD (T_2^{\max}).

Povećanjem udjela TPS-a PE-LD-u temperatura početka razgradnje pomiče se prema nižim temperaturama što pridonosi smanjenju 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 PE-LD_TPS iznad temperature od 300 °C dolazi do početka razgradnje TPS-a i stvaranja razradbenih nusprodukata škroba. Ostatak nakon 700 °C, vezan je za anorganske nečistoće i povećava se porastom udjela TPS-a u PE-LD_TPS mješavinama. Naime, TPS je izrazito hidrofilnog karaktera nečistoće se lakše vežu za molekule vode i time se povećava masa ostatka, koja raste s većim udjelom TPS-a.^{63,64}

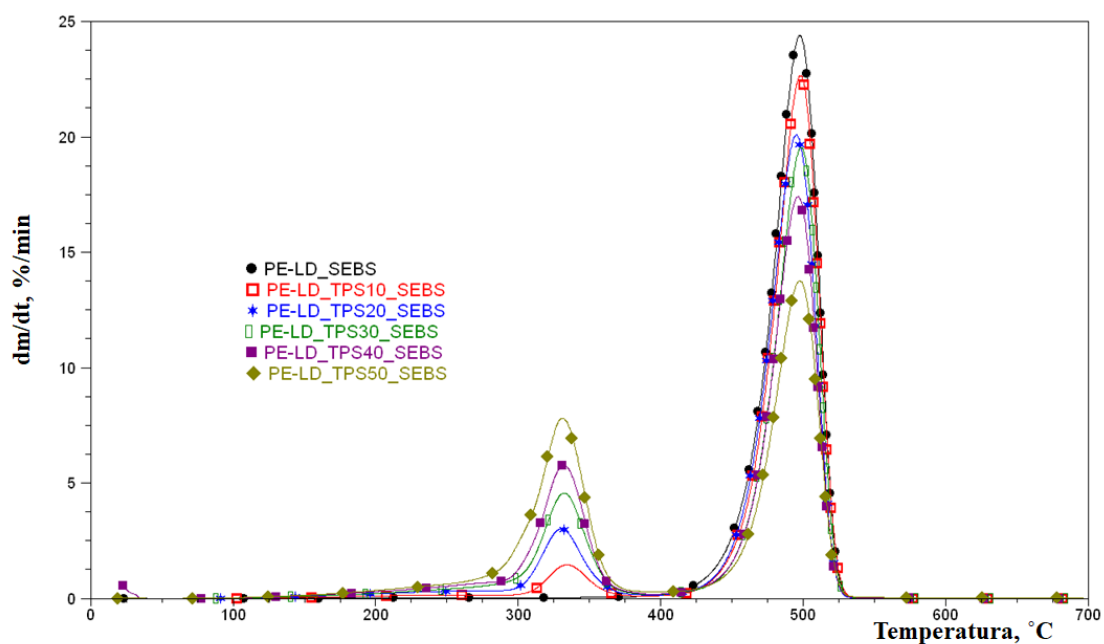
TG/DTG krivulje PE-LD_TPS_SEBS mješavine prikazane su na slici 33. i slici 34., a vrijednosti dobivene iz krivulja sumirane u tablici 7. Toplinska razgradnja PE-LD_TPS_SEBS mješavina odvija se u dva stupnja razgradnje (slika 33., tablica 7). Prvi stupanj razgradnje, pri nižim temperaturama odnosi se na razgradnju TPS-a (T_1^{\max}), dok drugi stupanj razgradnje iznad 490 °C odgovara razgradnji PE-LD (T_2^{\max}). Dodatkom kompatibilizatora SEBS-g-MA, vidljiv je pomak vrijednosti temperatura početka i kraja razgradnje, što potvrđuje pozitivan učinak SEBS-g-MA kao kompatibilizatora na toplinsku stabilnost PE-LD_TPS_SEBS mješavina.

Tablica 6. Rezultati TGA analize PE-LD_TPS mješavina

Uzorak	$T_{\text{poč}}$, °C	T_1^{\max} , °C	Δm_1 , %	T_2^{\max} , °C	Δm_2 , %	T_{kraj} , °C	$R_{700^\circ\text{C}}$, %
PE-LD	430,05	474,66	100	/	/	495,26	0
PE-LD_TPS10	305,65	317,14	9,09	479,86	88,20	491,23	1,03
PE-LD_TPS20	280,95	307,04	11,58	474,21	82,82	487,94	0,91
PE-LD_TPS30	249,60	309,97	18,48	472,80	74,14	484,86	1,49
PE-LD_TPS40	230,90	307,99	26,88	471,91	62,94	484,12	2,03
PE-LD_TPS50	222,52	308,78	35,88	470,72	53,26	483,52	3,31



Slika 33. TG krivulje PE-LD_TPS_SEBS mješavina



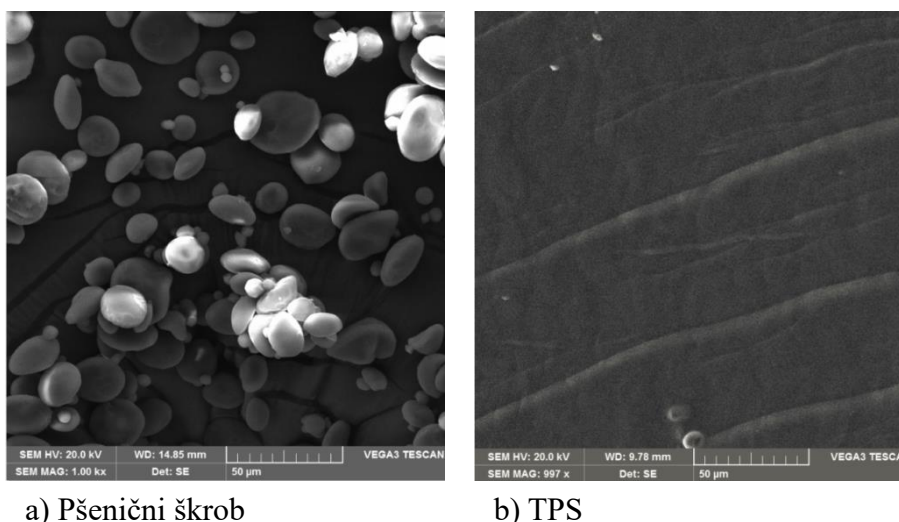
Slika 34. DTG krivulje PE-LD_TPS_SEBS mješavina

Tablica 7. Rezultati TGA analize PE-LD_TPS_SEBS mješavina

Uzorak	$T_{\text{poč}},$ °C	$T_1^{\text{max}},$ °C	$\Delta m_1,$ %	$T_2^{\text{max}},$ °C	$\Delta m_2,$ %	$T_{\text{kraj}},$ °C	$R_{700^\circ\text{C}},$ %
PE-LD_SEBS	450,07	497,63	99,60	/	/	462,82	0
PE-LD_TPS10_SEBS	338,70	334,27	5,56	497,66	88,87	517,19	3,71
PE-LD_TPS20_SEBS	314,17	330,23	12,00	495,11	81,49	515,45	3,12
PE-LD_TPS30_SEBS	295,46	332,18	21,68	498,05	75,49	513,50	1,36
PE-LD_TPS40_SEBS	268,50	331,81	27,53	496,19	68,31	510,66	1,92
PE-LD_TPS50_SEBS	263,94	331,06	39,44	497,44	55,73	511,75	3,18

4.3. Morfološka struktura

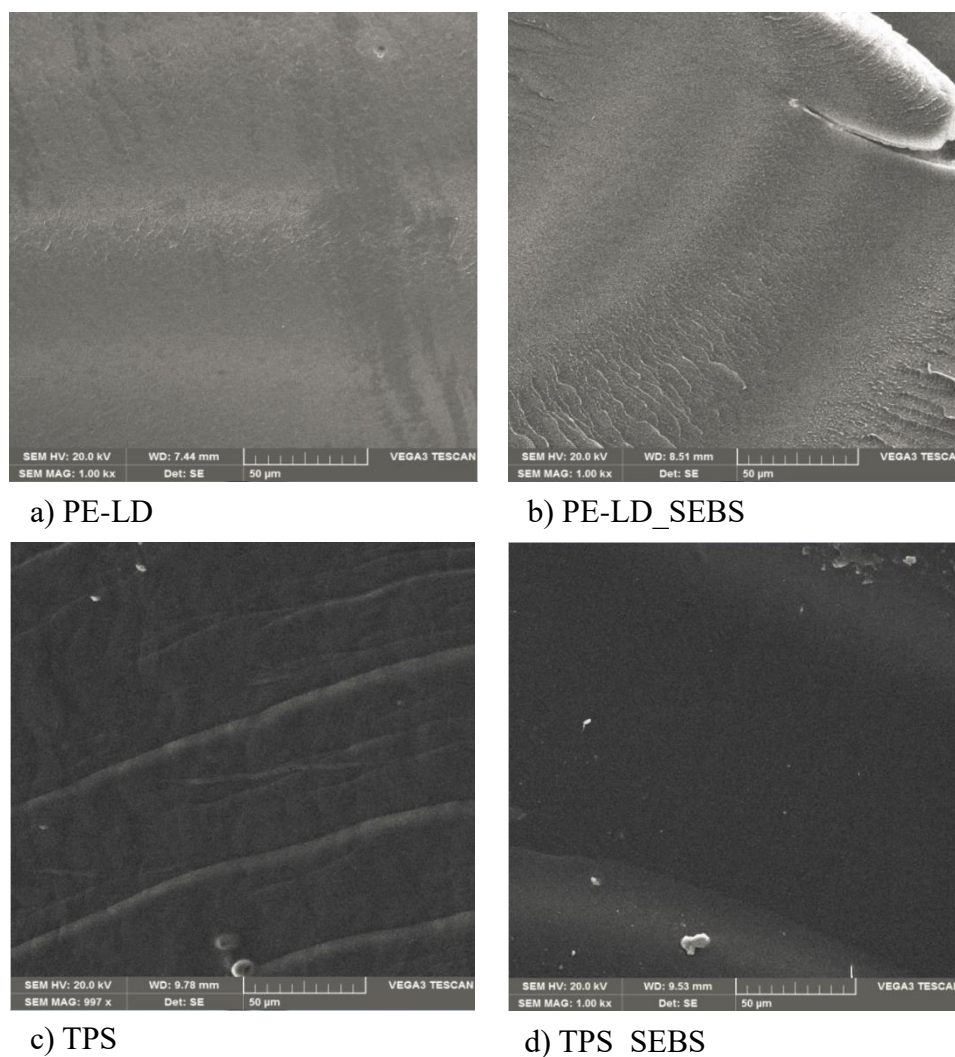
Morfološka struktura prijelomne površine loma PE-LD_TPS mješavina bez i s dodatkom kompatibilizatora istražena je pretražnim elektronskim mikroskopom, SEM. Dobivene SEM mikrofotografije prikazane su na slikama 35.-37.



Slika 35. SEM mikrofotografije: a) prirodni pšenični škrobi b) termoplastični škrob

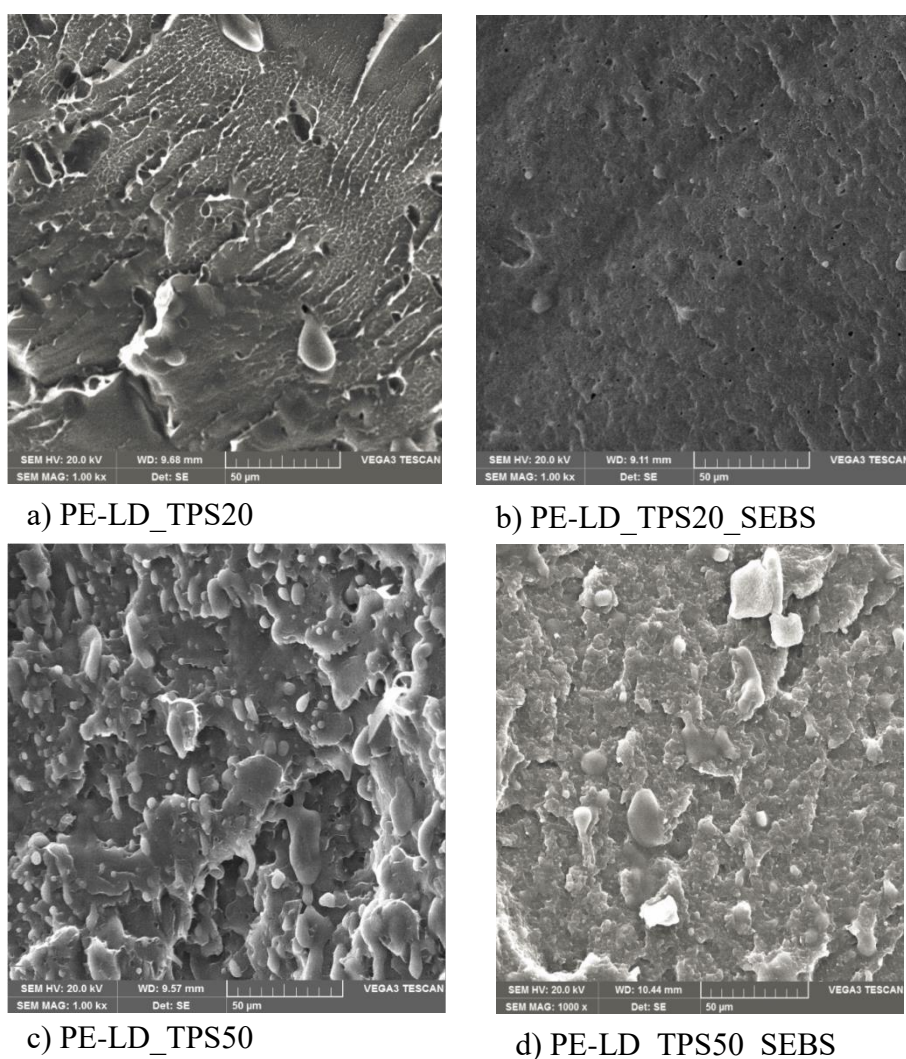
Iz SEM mikrofotografije pšeničnog škroba (slika 35. a)) vidljivo je mnoštvo sferičnih, ovalnih čestica različitih veličina koje pokazuju tendenciju aglomeracije, dok iz SEM mikrofotografije TPS-a (slika 35. b)) vidljivo je da je došlo do otapanja čestica škroba nakon procesa plastifikacije i stvaranja jasne homogene, glatke strukture. SEM mikrofotografije čistog PE-LD i PE-LD_SEBS mješavine prikazane su na slici 36. Prijelomna površina loma čistog PE-LD je pokazuje jednoličnu fibrilnu strukturu, što upućuje na prisutnost plastične deformacije. Ovakva površina loma u skladu je s mehaničkim svojstvima čistog PE-LD koja upućuju na

nisku prekidnu čvrstoću i veliku istezljivost i žilavost. Dodatkom SEBS-g-MA kao kompatibilizatora PE-LD-u (slika 36.b)) površina loma mješavine PE-LD_SEBS pokazuje izraženiju fibrilnu strukturu. Prijelomna površina loma je i dalje glatka i homogena, jedino što se može uočiti je bolja izraženost fibrila. Na slici 36.c) i d) prikazane su SEM mikrofotografije čistog TPS i TPS_SEBS-a.



Slika 36. SEM mikrofotografije: a) PE-LD, b) PE-LD_SEBS, c) TPS i d) TPS_SEBS

Dodatkom kompatibilizatora SEBS-g-MA termoplastičnom škrobu dolazi do nestanka izraženih fibrila, koji se uočavaju na prijelomnoj površini loma čistog TPS-a. Vidljiva je homogenija struktura što upućuje na dobru kompatibilnost odnosno TPS-a i SEBS-g-MA, što je posljedica stvaranja esterske veze, odnosno kemijske reakcije maleinskog anhidrida i $-OH$ skupine iz škroba (FTIR analiza).



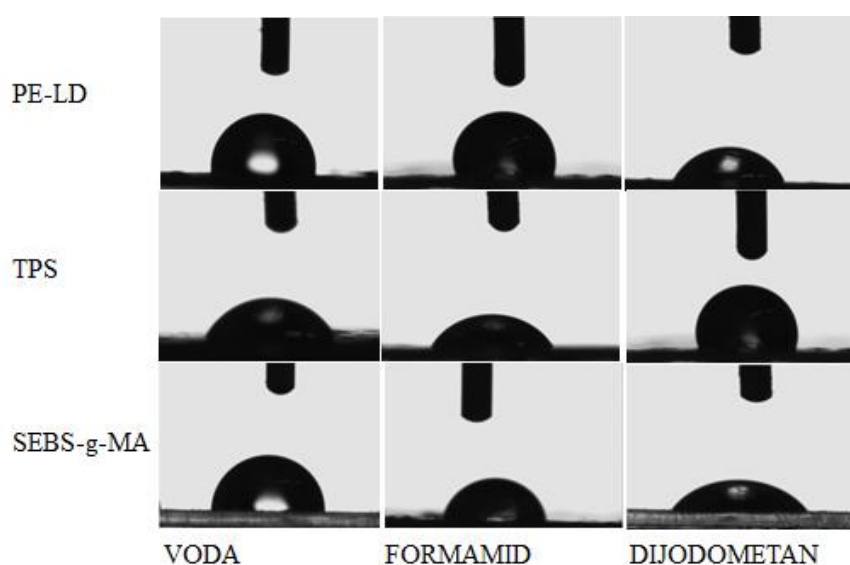
Slika 37. SEM mikrofotografije: a) PE-LD_TPS20 i b) PE-LD_TPS20_SEBS

Na slici 37. prikazane su SEM mikrofotografije PE-LD_TPS20, PE-LD_TPS20_SEBS, PE-LD_TPS50 i PE-LD_TPS50_SEBS mješavina. SEM mikrofotografija PE-LD_TPS20 (slika 37. a)) i PE-LD_TPS50 (slika 37. b)) mješavina jasno pokazuju dvofaznu morfološku strukturu u kojoj su čestice TPS-a dispergirane u PE-LD matrici. Šupljine prisutne u PE-LD matrici posljedica su izvlačenja TPS čestica, što ukazuje na lošu međufaznu adheziju, te visoku međufaznu napetost zbog hidrofilnog karaktera TPS-a i hidrofobnog karaktera PE-LD-a. Izražene šupljine potencijalna su mjesta zadržavanja vode te skloništa za nakupljanja mikroorganizama u uporabi takvih materijala. Uočava se i oštra granica između čestica TPS-a i polietilenske matrice što upućuje na lošu penetriranost dispergiranih čestica u matrici kao posljedica loše adhezije na međupovršini. Zbog toga dolazi do lošeg prijenosa naprezanja s polimerne matrice na čestice dispergirane faze što može imati za posljedicu loša mehanička

svojstva takve mješavine. Zbog tako loše adhezije na međupovršini tih dviju faza dolazi do lošeg prijenosa naprezanja kroz sustav. Naime takva područja predstavljaju svojevrsnu prepreku kada se naprezanje prenosi kroz sustav, što za posljedicu ima pucanje na međupovršini, a time i loša mehanička svojstva. Iz SEM mikrofotografije PE-LD_TPS50 mješavine (sliku 37.c)) dvofazna morfološka struktura znatno je izraženija u odnosu na PE-LD_TPS20 mješavinu (sliku 37.a)). Zbog većeg udjela TPS-a u PE-LD matrici dolazi do koalescencije TPS čestica. Veličina TPS faze povećava se što je veći udio TPS-a u PE-LD-TPS mješavinama. Upravo je fenomen koalescencije odgovora za povećanje veličine TPS čestica unutar PE-LD matrice. Koalescencija, rekombinacija čestica, događa se tokom procesa umješavanja.⁶⁵ Iz SEM mikrofotografije vidljivo je da je veličina TPS domena veća kod većeg udjela TPS-a u PE-LD_TPS mješavinama. To zapažanje vezano je i za razliku u viskoznosti između dvije polimerne faze kao i izraženom hidrofilnom/hidrofobnom karakteru. Viša viskoznost i hidrofobni karakter PE-LD-a sprječava difuziju TPS domena, pa je teško hidrofilnim TPS domenama da se rasprostrane kroz PE-LD matricu i ograničava broj efektivnih sudara. Stoga fenomen koalescencije postaje maksimalan. Kompatibilizacija je postignuta u PE-LD_TPS_SEBS mješavinama uz prisutnost SEBS-g-MA kao kompatibilizatora. Ovo poboljšanje međufazne adhezije u kompatibiliziranim PE-LD_TPS_SEBS mješavinama rezultat je stvaranja esterske veze, odnosno reaktivne kompatibilizacije dodatkom SEBS-g-MA. Vidljiva je homogenija struktura s manje izraženim šupljinama što ukazuje na bolju kompatibilnost TPS i PE-LD faza, s dobrom adhezijom u dodirnim područjima. Veličina dispergiranih TPS čestica je smanjena i ni manje su izražene šupljine koje potječu od neprijajanjajućih čestica, koje ukazuju na međufaznu napetost. Dodatkom SEBS-g-MA kao kompatibilizatora u PE-LD_TPS mješavine (slika 37.) morfološka struktura je poboljšana, postignuta je homogenija struktura, broj jasno izraženih šupljina je smanjena, tj. čestice TPS-a bolje prijanjaju u PE-LD matrici kao posljedica stvaranja esterske veze, odnosno reaktivne kompatibilizacije. Postignuta je bolja raspodjela čestica TPS kroz polietilensku matricu, povećana je njihova penetriranost u matricu, što ukazuje na poboljšanje međufazne adhezije i smanjenja međufazne napetosti.

4.4. Mjerenje kontaktnog kuta

Interakcije na međupovršini polimer/polimer jedan su od važnih čimbenika koji utječu na svojstva polimernog mješavina. Poznavanje površinskih karakteristika polimera omogućava procjenu međupovršinskih interakcija u mješavinama, osobito uz dodatak kompatibilizatora. Karakteristike površine polaznih polimera određene su na temelju tehnike mjerenja kontaktnog kuta s različitim testnim kapljevina čija je vrijednost slobodne energije površine poznata. Na slici 38. prikazane su kapljice testnih kapljevina na površini PE-LD, TPS i SEBS-g-MA polimera.



Slika 38. Kapljice testnih kapljevina na površini PE-LD, TPS i SEBS-g-MA polimera

Dobivene vrijednosti kontaktnih kutova ukazuju na interakcije polimera s pojedinom kapljevina, tj. predstavljaju mjeru vlaženja krute površine kapljevina. Kontaktni kut s vodom predstavlja mjeru hidrofilnosti odnosno hidrofobnosti površine. Visoka vrijednost kontaktnog kuta s vodom od $99,3^\circ$ na PE-LD matrici ukazuje na slabo vlaženje površine, slabe interakcije s polarnom kapljevina i njegovu hidrofobnu prirodu. TPS ima nisku vrijednost kontaktnog kuta s vodom, kapljica se razlijeva po površini što znači da je vlaženje značajno i da se uspostavljaju jake interakcije s polarnom kapljevina što ukazuje na visoku hidrofilnost TPS-a. Više vrijednosti kontaktnih kutova s vodom kod uzorka SEBS-g-MA kopolimera uzrokovane su nepolarnošću kopolimera SEBS-g-MA što se može i potvrditi preko kemijske strukture same makromolekule. Kopolimer sastavljen je od polistirenskog

(tvrđi) i etilen-butilenskog (meki) bloka. Ti blokovi su međusobno nemješljivi stoga čine razdvojene domene. Na nepolarni etilen-butilenski blok elastomera cijepljene su izrazito polarne skupine maleinskog anhidrida. Na temelju dobivenih vrijednosti kontaktnog kuta s vodom pretpostavlja se da su na površini prešanih uzoraka SEBS-g-MA kopolimera pretežno smjestile nepolarne, hidrofobne skupine odnosno blokovi etilen-butilen elastomera. Nadalje, prema vrijednostima kontaktnog kuta s vodom, dijodometanom i formamidom PE-LD pokazuje nepolarni karakter. Stupanj polarnosti TPS-a je 47,88 %, dok je stupanj polarnosti PE-LD 0,00 % potvrđujući njegovu hidrofobnost. Vrijednost stupnja polarnosti SEBS-g-MA iznosi 12,58 %, zbog cijepljenog maleinskog anhidrida. Na temelju dobivenih vrijednosti kontaktnih kutova s različitim kapljevinama izračunate su slobodne površinske energije ishodnih polimera primjenom Wu-ovog i Owens-Wendtovog modela. Primjenom tih modela izračunate su slobodne površinske energije polimera PE-LD, TPS i SEBS-g-MA. Dobivene vrijednosti su prikazane u tablici 9.

Tablica 8. Vrijednosti kontaktnih kutova za PE-LD, TPS i SEBS-g-MA polimera

Uzorak matrice	Vrijednosti kontaktnog kuta Θ , °		
	VODA	FORMAMID	DIJODOMETAN
PE-LD	99,3	104,4	67,2
TPS	55,6	55,4	63,8
SEBS-g-MA	87,0	79,8	53,2

Tablica 9. Vrijednosti disperzijske (γ_s^d), polarne (γ_s^p) komponente i ukupne (γ_s) slobodne površinske energije PE-LD, TPS i SEBS-g-MA polimera

Uzorak matrice	Komponente slobodne površinske energije						Stupanj polarnosti
	Owens Wendt			Wu			
	γ_s^d (mJ m ⁻²)	γ_s^p (mJ m ⁻²)	γ_s (mJ m ⁻²)	γ_s^d (mJ m ⁻²)	γ_s^p (mJ m ⁻²)	γ_s (mJ m ⁻²)	%
PE-LD	17,26	1,27	18,53	24,10	0,00	24,10	0,00
TPS	22,55	21,68	44,23	24,71	22,70	47,41	47,88
SEBS-g-MA	27,07	2,85	29,92	29,82	4,29	34,11	12,58

Vidljivo je da su vrijednosti dobivene Owens-Wendt-ovim modelom niže od vrijednosti dobivenih primjenom Wu-ova modela što je rezultat korištenja geometrijske sredine komponenata slobodne površinske energije. Kod uzorka PE-LD zabilježena je najviša vrijednost slobodne površinske energije. Disperzijska komponenta dobivena preko Wu-ovog modela iznosi $29,82 \text{ m Jm}^{-2}$, dok ista komponenta dobivena Owens-Wendt-ovim modelom iznosi $27,07 \text{ m Jm}^{-2}$. Vrijednost disperzijske komponente PE-LD-a je mnogo veća u odnosu na polarnu komponentu čija je vrijednost bliska nuli ($1,27 \text{ m Jm}^{-2}$). Termoplastični škrob ima najvišu polarnu komponentu ($21,68 \text{ m Jm}^{-2}$), u usporedbi s ostalim ispitivanim polimerima, što ukazuje na njegov hidrofilni karakter. Prema izračunatim komponentama slobodne površinske energije PE-LD se nalazi između TPS-a i SEBS-g-MA s time da je sličniji SEBS-g-MA. Ima više izraženu disperznu komponentu dok mu je polarna komponenta izrazito niska.

4.4.1. Parametri adhezije u mješavinama

Poznavanje vrijednosti slobodnih površinskih energija ispitivanih čistih polimera omogućava proračun termodinamičkih parametara adhezije za procjenu interakcija između faza polimerne mješavine. Iz poznatih vrijednosti slobodne površinske energije pojedine komponente u mješavini moguće je predviđanje interakcija na međupovršini određivanjem vrijednosti termodinamičkih parametara adhezije. Svojstva polimerne mješavine ovise o stupnju mješljivosti dvaju polimera, strukturi i sastavu mješavina. Svojstva nemješljivih polimera ovise o svojstvima polimera od kojih jedan predstavlja matricu dok drugi dispergiranu fazu mješavine. Kako bi se poboljšala mješljivost odnosno interakcije između dvaju nemješljivih ili djelomično mješljivih polimera, mješavinama se dodaje treća komponenta koja služi kao kompatibilizator. Prilikom miješanja materijala cilj je postići što bolja svojstva, odnosno postići optimalnu adheziju. Za postizanje optimalne adhezije potrebno je zadovoljiti uvjete maksimalan termodinamički rad adhezije ($W=\max$), pozitivna vrijednost koeficijenta razlijevanja ($S = 0$) i minimalna vrijednost slobodne međupovršinske energije ($\gamma=\min$).⁶⁶ Termodinamički parametri adhezije izračunati su iz podataka slobodne površinske energije dobivena Wu-ovom modelom, koji se češće koristi za proračun površinskih karakteristika nepolarnih krutina. Vrijednosti izračunatih parametara adhezije dane su u tablici 10, koji su izračunati prema sljedećim jednadžbama:

$$W_{12} = \gamma_1 + \gamma_2 - \gamma_{12} \quad (6)$$

$$S_{12} = \gamma_1 - \gamma_2 - \gamma_{12} \quad (7)$$

$$\gamma_{12} = \gamma_1 + \gamma_2 - \frac{4*\gamma_1^d*\gamma_2^d}{\gamma_1^d+\gamma_2^d} - \frac{4*\gamma_1^p*\gamma_2^p}{\gamma_1^p+\gamma_2^p} \quad (8)$$

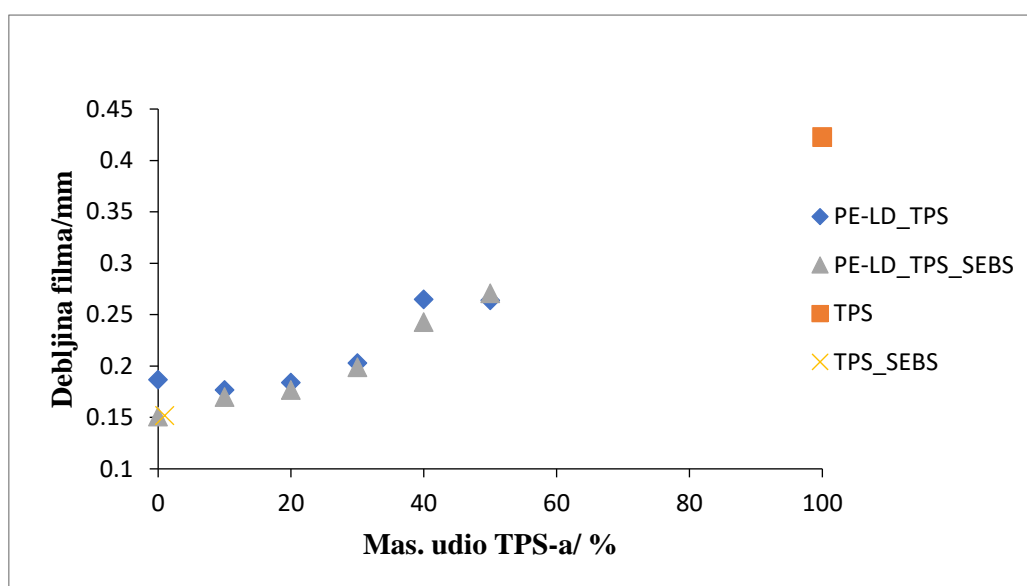
Tablica 10. Vrijednosti termodinamičkih parametara adhezije parova komponenata PE-LD_TPS, TPS_SEBS-g-MA i PE-LD_SEBS-g-MA

Parametri adhezije, m Jm ⁻²			
Parovi komponenata	Slobodna međupovršinska energija, γ_{12}	Termodinamički rad adhezije, W_{12}	Koeficijent razlijevanja, S_{12}
PE-LD_TPS	22,71	48,80	-46,02
TPS_SEBS	13,04	68,48	0,26
PE-LD_SEBS	4,90	53,31	-14,91

Iz dobivenih parametara adhezije mogu se predvidjeti neki fenomeni adhezije u polimernim mješavinama kao što su interakcije između dvaju polimera. Što su interakcije veće to je manja slobodna energija površine. Iz tablice 10. vidi se da je najveća slobodna međupovršinska energija između uzoraka PE-LD_TPS. To ukazuje na slabu mješljivost između PE-LD i TPS-a. Slobodna međupovršinska energija parova PE-LD_SEBS-g-MA i TPS_SEBS je manja u odnosu na par PE-LD_TPS što ukazuje na jaču adhezije na međupovršini TPS i SEBS-g-MA te PE-LD i SEBS-g-MA. Termodinamički rad adhezije najviši je na međupovršini TPS_SEBS i iznosi 68,48 m Jm⁻². Što je veća vrijednost termodinamičkog rada adhezije, adhezija je bolja. Osim toga vrijednost koeficijenta mješljivosti je pozitivan. Na temelju dobivenih parametara adhezije može se zaključiti da su najizraženije interakcije za par TPS_SEBS. Interakcije između PE-LD_TPS su prema svim parametrima adhezije najlošija. PE-LD_TPS ima negativan koeficijent razlijevanja (-46,02 m Jm⁻²), najmanji termodinamički rad (48,80 m Jm⁻²) te najveću slobodnu međupovršinsku energiju (22,71 m Jm⁻²). Prema vrijednostima parametara adhezije značajne interakcije mogu se očekivati između TPS polimera i SEBS-g-MA kao kompatibilizatora što je i za očekivati zbog nastajanja esterske veze (FTIR analiza). Prema iznesenom vidljivo je da uvjete optimalne adhezije najbolje zadovoljava sustav TPS_SEBS te se očekuju jače odnosno optimalne interakcije između faza što će doprinijeti poboljšanju mehaničkih, toplinskih i barijerna svojstva kao što je i vidljivo iz SEM mikrofotografija, poboljšanje morfološke strukture dodatkom SEBS-g-MA kao kompatibilizatora.

4.5. Određivanje debljine filmova

Kod ambalažnih polimernih materijala vrlo su važna barijerna svojstva. Barijerna svojstva su direktno vezana za upakirani proizvod i štite ga od vanjskih utjecaja kao što su: kisik, CO₂, vlaga i svjetlost. Na barijerna svojstva osim propusnosti vodene pare, utječe i debljina polimernog filma. Debljina filmova mjerena je za PE-LD_TPS i PE-LD_TPS_SEBS polimerne mješavine te za čisti termoplastični škrob kao i TPS_SEBS mješavinu. Dobiveni rezultati debljine filmova prikazani su na slici 39.



Slika 39. Debljine filma mješavina u ovisnosti o udjelu TPS-a

Na temelju dobivenih rezultata vidljivo je da je debljina filma čistog TPS-a znatno veća u odnosu na čisti PE-LD. Prema tome kao što je i očekivano debljina filmova raste povećanjem udjela TPS-a, dok je kod uzoraka u kojima je dodan SEBS-g-MA debljina filma manja u odnosu na uzorak bez SEBS-g-MA s istim udjelom TPS-a.

4.6. Propusnost vodene pare

Jedan od osnovnih zahtjeva prema polimernim ambalažnim materijalima za pakiranje hrane je barijerno svojstvo propusnosti na plinove kao što su CO₂ i O₂ te vodena para (H₂O). Njihova prisutnost znatno utječe na trajnost i kvalitetu upakiranog proizvoda. Prisutnost vodene pare u ambalaži dovodi do razvoja mikroorganizma, što dovodi do kvarenja sadržaja i propadanja ambalažne strukture. Propusnost vodene pare je linearna konstanta i pretpostavlja se da je neovisna o gradijentu tlaka vodene pare koji se primjenjuje na filmovima.⁶⁷ Propusnost

vodene pare (PVP) provedena je za sve PE-LD_TPS i PE-LD_TPS_SEBS mješavina, kao i za čiste polimere PE_LD i TPS bez i s dodatkom kompatibilizatora. Rezultati propusnosti vodene pare PE-LD_TPS i PE-LD_TPS_SEBS mješavina prikazani su u tablicama 11. i 12. Polietilen niske gustoće odlikuje se nižom vrijednosti propusnosti vodene pare, što je vidljivo iz rezultati (tablica 11.), PVP za PE-LD iznosi $11,14 \text{ g m}^{-2} \text{ dan}^{-1}$. S druge strane, čisti TPS pokazuje izrazito visoku vrijednost propusnosti vodene pare od $736,00 \text{ g m}^{-2} \text{ dan}^{-1}$, što ukazuje da su njegova barijerna svojstva izuzetno loša, odnosno propusnost vodene pare izrazito je visoka, što je jedno i od najvećih nedostataka njegove uporabe. Očekivano je kako će dodatak i povećanje udjela TPS-a u PE-LD_TPS mješavinama utjecati na propusnost vodene pare polietilena.^{68,69} Dobiveni rezultati vrijednosti PVP rastu dodatkom i povećanjem udjela TPS-a u PE-LD_TPS mješavinama. Povećanjem udjela TPS-a, raste udio hidrofilnog materijala (TPS), a smanjuje se udio hidrofobnog materijala (PE-LD). Pri manjem udjelu dodanog TPS-a, TPS je dispergirani unutar PE-LD matrice, time je dulji difuzijski put kojim molekule vode penetriraju unutar strukture i bivaju apsorbirane TPS-om, što utječe na manju propusnost vodene pare. Naime, manji je udio nastalih šupljina u strukturi PE-LD_TPS mješavina kao potencijalnih mjesta zadržavanja vodene pare. Propusnost vodene pare ovisna je o temperaturi, debljini sloja ispitivanog uzorka, i naravno, utjecaju plastifikatora koja je neizostavna.^{70,71} Glicerol, kao i škrob, hidrofilnog je karaktera, sadrži slobodne -OH skupine uslijed kojeg dolazi do vezanja molekula vode na glicerol preko vodikovih veza i doprinosi povećanju aktivnih mjesta za apsorpciju molekula vode te dolazi do povećanja pokretljivosti TPS polimernih lanaca i na taj način doprinosi povećanju PVP-a PE-LD_TPS mješavina. Iz tablice 12. koja prikazuje rezultate propusnosti vodene pare PE-LD_TPS_SEBS mješavina vidljivo je da se vrijednosti PVP smanjuju. Polarni maleinski anhidrid (MA) omogućuje kemijsko vezanje, odnosno nastanak esterske veze s -OH skupinama škroba (FTIR-ATR analiza), što dovodi do boljih interakcija, pridonosi boljem međudjelovanju njihovih faza odnosno postizanje fine disperziju jedne faze u drugoj što dovodi do smanjenja fazne separacije, bolje adhezije, manje međufazne napetosti komponenata u mješavini, koja je izražajna zbog hidrofilnog karaktera TPS-a i hidrofobnog karaktera PE-LD-a, što je u korelaciji s prethodno dobivenim rezultatima parametara adhezije, kao i SEM analize. Također, vidljivo je da čisti TPS koji ima izuzetno visoku vrijednost PVP-a, dok dodatkom SEBS-g-MA vrijednost PVP-a se smanjila ($539,47 \text{ g m}^{-2} \text{ dan}^{-1}$). Dodatkom SEBS-g-MA dovelo je do smanjenja udjela šupljina u mješavini PE-LD_TPS_SEBS kao potencijalnih mjesta zadržavanja vodene pare, odnosno smanjenja aktivnih mjesta za apsorpciju molekula

vode te dolazi do smanjenja pokretljivosti TPS polimernih lanaca i na taj način doprinosi smanjenju PVP-a PE-LD_TPS_SEBS mješavina.

Tablica 11. Propusnost vodene pare PE-LD, TPS i PE-LD_TPS mješavina

Uzorak	PVP/g m ² dan ⁻¹
PE-LD	11,14
PE-LD_TPS10	19,07
PE-LD_TPS20	21,18
PE-LD_TPS30	29,52
PE-LD_TPS40	31,79
PE-LD_TPS50	34,82
TPS	736,00

Tablica 12. Propusnost vodene pare PE-LD_TPS_SEBS mješavina

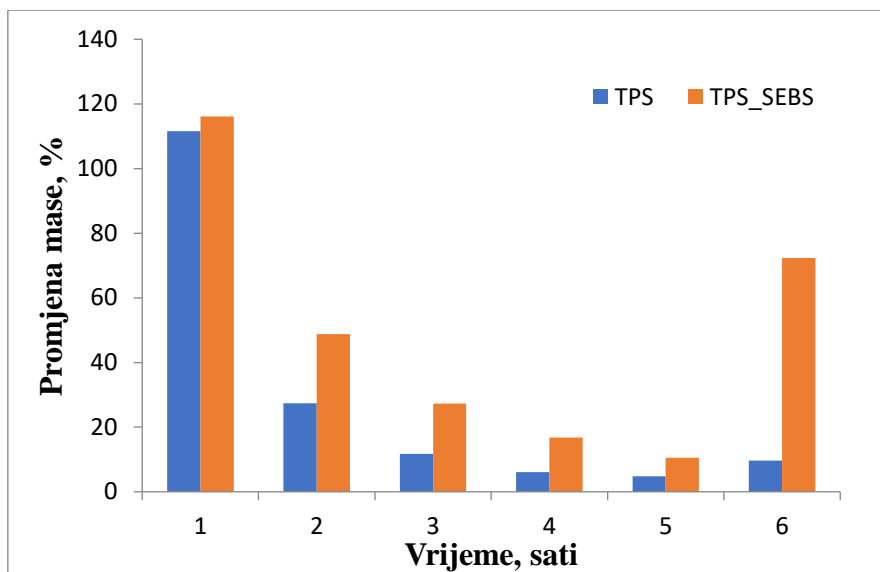
Uzorak	PVP/gm ² dan ⁻¹
PE-LD_SEBS	24,05
PE-LD_TPS10_SEBS	13,47
PE-LD_TPS20_SEBS	15,43
PE-LD_TPS30_SEBS	16,56
PE-LD_TPS40_SEBS	25,48
PE-LD_TPS50_SEBS	27,93
TPS_SEBS	539,47

4.7. Apsorpcija vode

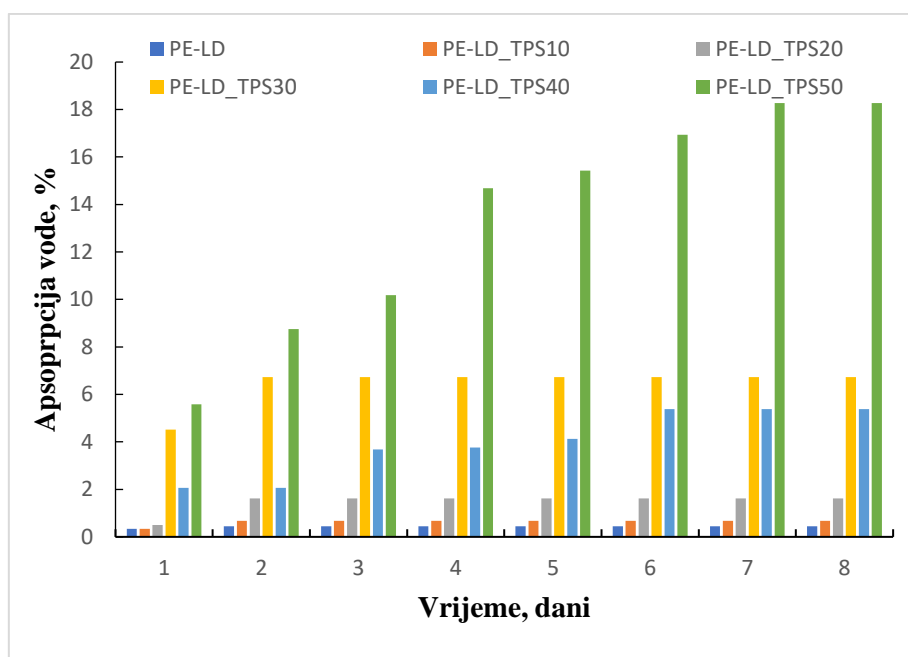
Termoplastični škrob u prisutnosti vode izrazito bubri što dovodi do mogućeg raspada materijala. S druge strane, polietilen niske gustoće hidrofobnog je karaktera te ima visoku otpornost na apsorpciju vode. Stoga je u ovom radu ispitivana apsorpcija vode, kako bi se vidjela moć upijanja vode PE-LD_TPS mješavina, te utjecaj kompatilizatora SEBS-g-MA na apsorpciju vode PE-LD_TPS mješavina. Apsorpcija vode pratila se promjenom mase tijekom 8 dana pri temperaturi od 25°C. Zbog raspada TPS i TPS_SEBS-a ispitivanih uzoraka nakon prvog dana ispitivanja, ispitivanje AV TPS i TPS_SEBS-a praćeno je tijekom 6 h (mjerjenje

mase svakih h vremena) radi uvida u apsorpciju vode. Na slici 40. vidljivo je da već nakon prvog h ispitivanja došlo do izrazite moći upijanja, dok u daljnjim satima ispitivanja moć upijanja vode se smanjuje, do zasićenja. Nakon 6 h došlo je do raspada TPS i TPS-SEBS uzoraka zbog izrazitog hidrofilnog karaktera TPS-a. Dodatkom SEBS-g-MA TPS-u, vrijednosti apsorpcije vode TPS_SEBS uzorka rastu, vjerojatno zbog slobodnih skupina maleinskih anhidrida koje nisu stupile u stvaranje esterske veze, a izrazito su polarne.

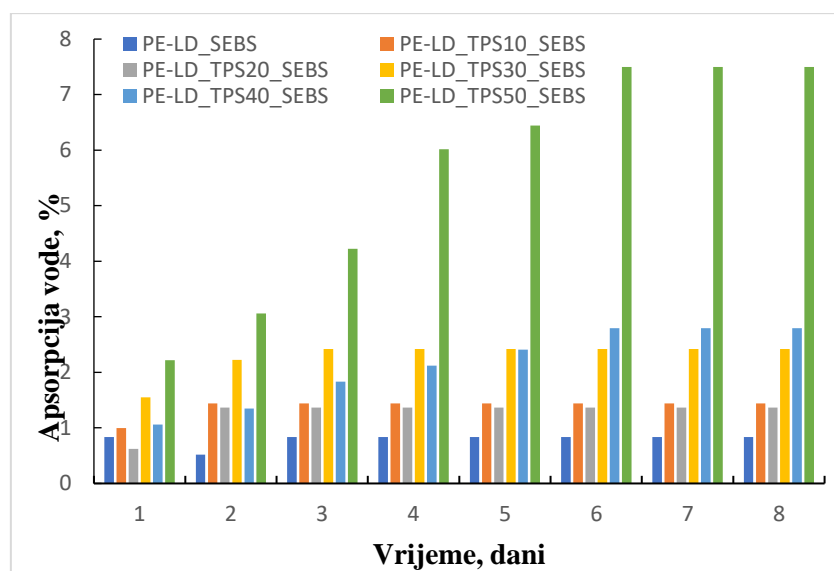
Na slici 41. i 42. prikazana je ovisnost apsorpcije vode o vremenu uranjanja (tijekom 8 dana) za sve ispitivane PE-LD_TPS i PE-LD_TPS_SEBS mješavine. Određena je AV za čisti PE-LD (slika 41.) kao i TPS (slika 42.). Kod čistog PE-LD-a, kao što je bilo i za očekivati, već drugi dan dolazi do zasićenja uzorka vodom, postignuta je maksimalna vrijednost apsorpcije vode, što je upravo potvrdilo njegov hidrofobni karakter. Kod PE-LD_TPS mješavina s udjelom TPS-a od 10 - 30 mas. % TPS-a može se primijetiti da je vrijednost apsorpcija vode već nakon drugog dana postigla konstantnu, uravnoteženu vrijednost. Uravnotežena vrijednost smatra se maksimalnom vrijednosti apsorpcije vode za ispitivane mješavine. PE-LD_TPS40 mješavina postiže uravnoteženu vrijednost apsorpcije vode tijekom šestog dana, dok PE-LD_TPS50 mješavina postiže uravnoteženu vrijednost apsorpcije vode 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 apsorpcija vode raste u svim ispitanim mješavinama, odnosno kapacitet apsorpcije vode ovisan je o sadržaju TPS-a. Veći udio PE-LD u mješavini onemogućava TPS-u znatnu apsorpciju vode. Kod većeg sadržaja TPS-a raste broj šupljina unutar takve mješavine. Voda lakše i brže prolazi kroz šupljine mješavine i biva apsorbirana TPS-om, što ima za posljedicu povećanje apsorpcije vode. Dodatkom kompatibilizatora SEBS-g-MA u čisti PE-LD-e također dolazi već drugi dan do zasićenja uzorka vodom, odnosno postignuta je ravnoteža, maksimalna vrijednost apsorpcije vode kao i kod čistog PE-LD-a (slika 42.). Apsorpcija vode čistog PE-LD iznosi 0,43 %, a kod PE-LD_SEBS apsorpcija vode se povećala te iznosi 0,83% zbog utjecaja polarnog maleinskog anhidrida vezanog za strukturu SEBS-g-MA. Dodatkom SEBS-g-MA kao kompatibilizatora vidljiva je smanjenje propusnosti vodene pare. Analizom SEM mikrofotografija vidljiva je homogenija struktura, smanjenje šupljina u PE-LD_TPS_SEBS mješavinama dodatkom SEBS-g-MA. Postignuta homogenija morfologija zbog reaktivne kompatibilizacije upravo je odgovorna za smanjenje propusnosti vodene pare. Dodatkom kompatibilizatora pridonosi smanjenju vrijednosti apsorpcije vode te se zasićenje vodom postiže prije.



Slika 40. Rezultati promjene mase TPS i TPS_SEBS uzoraka u ovisnosti o vremenu uranjanja



Slika 41. Rezultati apsorpcije vode PE-LD_TPS mješavina



Slika 42. Rezultati apsorpcije vode PE-LD_TPS_SEBS mješavina

4.8. Mehanička svojstva

Ambalaža za pakiranje hrane općenito zahtjeva visoko naprezanje u ovisnosti o deformaciji, naravno, ovisno o njenoj primjeni. Općenito, ambalaža za hranu mora biti materijal koji se lako ne deformira kako bi se osigurala strukturalna postojanost hrane, i/ili ojačala struktura hrane, i/ili biti prilagodljiv materijal ovisno o svrsi za koju se primjenjuje kao ambalažni materijal. Mehaničkim ispitivanjem dobivene su vrijednosti prekidnog istezanja, ϵ , prekidnog napreznja, σ , te modul elastičnosti, E , PE-LD_TPS i PE-LD_TPS_SEBS mješavina kao i čistih PE-LD i TPS uzoraka. Rezultati mehaničkih ispitivanja prikazani su na slikama 42.-45. PE-LD je tvrd i žilav materijal, niske vrijednosti prekidnog napreznja ($11,76 \pm 0,3 \text{ N mm}^{-2}$) i modula elastičnosti ($166,6 \pm 14,3 \text{ N mm}^{-2}$), no izrazite prekidne istezljivosti ($664 \pm 39,4 \%$). S druge strane, TPS pokazuje izrazito loša mehanička svojstva, niske vrijednosti prekidnog napreznja ($4,05 \pm 0,08 \text{ N mm}^{-2}$), prekidnog istezanja ($4,7 \pm 2,3\%$) no visoku vrijednosti modula elastičnosti ($353,1 \pm 10,7 \text{ N mm}^{-2}$) u usporedbi s PE-LD-om. Prema dobivenim mehaničkim svojstvima TPS se može opisati kao izrazito krto polimerni materijal (tablica 13). Krtost TPS-a ograničava ga u njegovoj uporabi. Na temelju dobivenih mehaničkih svojstava (tablica 13.) očekuje se da će PE-LD doprinijeti poboljšanju prekidno istezanje i prekidno napreznje TPS-a dok bi moglo doći do smanjenja modula elastičnosti. PE-LD će doprinijeti poboljšanju loših mehanička svojstva termoplastičnog škroba. Iz dobivenih rezultata mehaničkih svojstva vidljivo je da povećanjem udjela TPS u PE-LD_TPS mješavinama dolazi do smanjenja prekidno napreznje, prekidnog istezanja i modula elastičnosti. Moguće

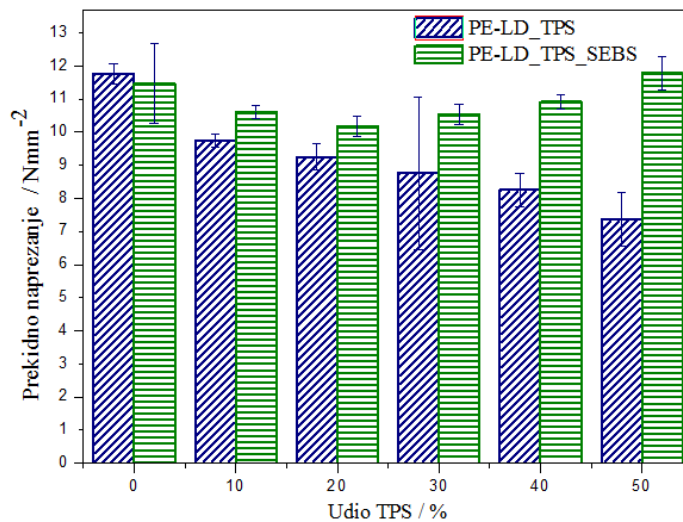
objašnjenje navodi se fizikalna ugradnja TPS-a u matricu PE-LD prilikom čega slabe Londonove sile između slojeva PE-LD-a. Drugi razlog je što su molekule TPS niske molekulske mase i izdržavaju manje prekidno istezanje u odnosu na PE-LD. Osim toga miješanjem PE-LD i TPS nastaje diskontinuitet u matrici što uzrokuje manje prekidno istezanje. Dodatak SEBS-g-MA kao kompatibilizatora utječe na porast svih ispitivanih mehaničkih svojstava, prekidnog istezanja, prekidnog naprežanja i modula elastičnosti (tablica 14.). Upravo je kemijsko vezanje TPS s maleinskim anhidridom doprinijelo boljim interakcijama, manjoj međufaznoj napetosti i u konačnici boljim mehanički svojstvima. Nadalje, SEBS-g-MA kao kompatibilizator sadrži osim krute stirenske skupine i elastomernu skupinu koja također ima nezaobilaznu ulogu u poboljšanju mehaničkih svojstva PE-LD_TPS mješavina dodatkom kompatibilizatora. Na temelju dobivenih rezultata mehaničkih svojstava PE-LD_TPS mješavina s dodatkom SEBS-g-MA kao kompatibilizatorom udjelu od 3 mas. % pokazao se kao izvrstan kompatibilizator za PE-LD_TPS mješavine.

Tablica 13. Mehanička svojstva PE-LD_TPS mješavina

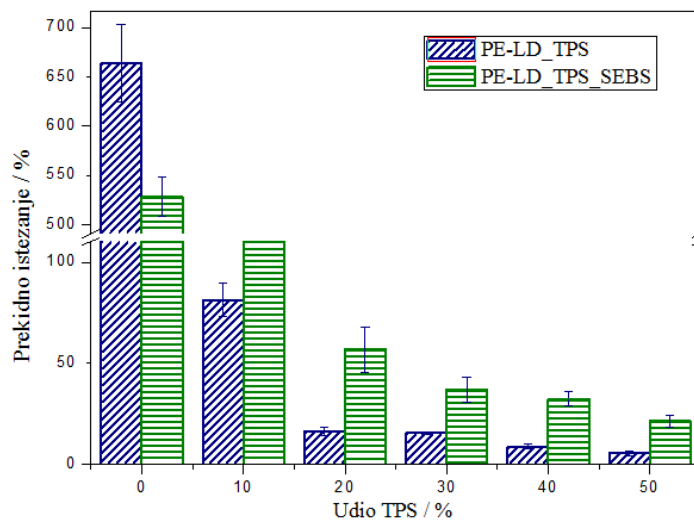
Uzorak	Prekidno naprežanje σ / Nmm^{-2}	Prekidno istezanje $\epsilon / \%$	Modul elastičnosti E / Nmm^{-2}
PE-LD	11,76 ± 0,3	664 ± 39,4	166,6 ± 14,3
PE-LD_TPS10	9,75 ± 0,2	81,3 ± 8,3	186,4 ± 11,2
PE-LD_TPS20	9,25 ± 0,4	16,32 ± 2,3	197,3 ± 9,1
PE-LD_TPS30	8,76 ± 2,3	15,45 ± 0,5	235,7 ± 4,6
PE-LD_TPS40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

Tablica 14. Mehanička svojstva PE-LD_TPS_SEBS mješavina

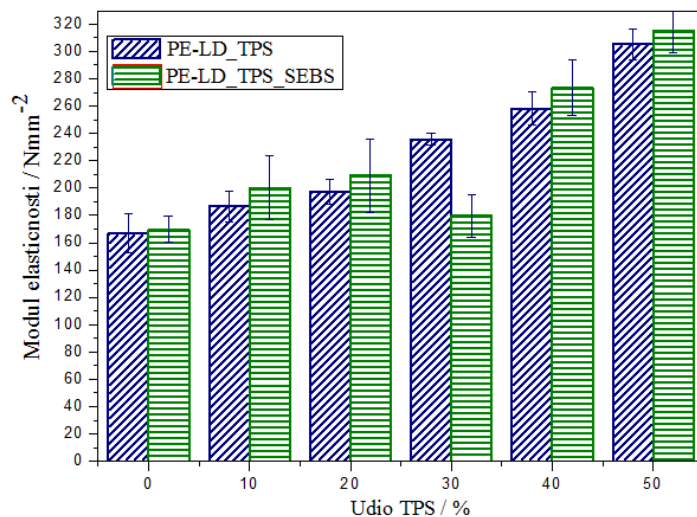
Uzorak	Prekidno naprezanje σ / Nmm^{-2}	Prekidno istezanje $\varepsilon / \%$	Modul elastičnosti E / Nmm^{-2}
PE-LD_SEBS	10,46 ± 1,2	528,22 ± 19,6	169,77 ± 9,8
PE-LD_TPS10_SEBS	10,62 ± 0,2	185,5 ± 1,2	199,90 ± 23,4
PE-LD_TPS20_SEBS	10,17 ± 0,3	56,86 ± 11,2	209,20 ± 26,8
PE-LD_TPS30_SEBS	10,54 ± 0,3	36,96 ± 6,3	179,54 ± 15,9
PE-LD_TPS40_SEBS	10,91 ± 0,2	32,46 ± 3,4	273,60 ± 20,5
PE-LD_TPS50_SEBS	11,78 ± 0,5	21,40 ± 3,1	315,4 ± 16,4
TPS_SEBS	13,79 ± 1,2	1,53 ± 0,2	616,83 ± 17,8



Slika 43. Ovisnosti prekidnog naprezanja o udjelu TPS-a u PE-LD_TPS i PE-LD_TPS_SEBS mješavinama



Slika 44. Ovisnosti prekidnog istezanja o udjelu TPS-a PE-LD_TPS i PE-LD_TPS_SEBS mješavina



Slika 45. Ovisnost modula elastičnosti o udjelu TPS-a PE-LD_TPS i PE-LD_TPS_SEBS mješavina

5. ZAKLJUČCI

5. ZAKLJUČCI

U radu su istražena svojstva biorazgradljivih mješavina na osnovi polietilena niske gustoće (PE-LD) i termoplastičnog škroba (TPS) bez i s dodatkom blok kopolimera kao kompatibilizatora. Na osnovu provedenih istraživanja zaključujemo:

- ❖ Iz FTIR-ATR spektra PE-LD_TPS_SEBS mješavina vidljiva je nove apsorpcijske vrpce na 1649 cm^{-1} koji upućuje na mogućnost stvaranja esterske veze, odnosno otvaranja anhidridnog prstena iz blok kopolimera (zbog cijepljenog maleinskog anhidrida) i reakcije s –OH skupinom iz škroba.
- ❖ Optimalne uvjete adhezije, maksimalan termodinamički rad adhezije, minimalnu međupovršinski energiju i pozitivan koeficijent razlijevanja najbolje zadovoljava sustav TPS_SEBS što ukazuje na mogućnost uspostavljanja jakih interakcija na njihovoj međupovršini.
- ❖ Iz SEM mikrofotografija vidljivo je kompatibilizirajuće djelovanje SEBS-g-MA blok kopolimera u PE-LD_TPS mješavinama, postignuta je homogena struktura, smanjenje veličina čestica TPS-a i vidljivih šupljina. DSC analiza pokazala je porast stupnja kristalnosti pri nižem udjelu TPS-a u PE-LD_TPS mješavinama, zbog nukleacijskog učinka TPS-a i moguće migracije plastifikatora na međupovršinu dok pri većem udjelu dodanog TPS-a dolazi do smanjenja stupnja kristalnosti, odnosno TPS ometa pakiranje PE lanaca i stvaranje uređenije strukture tijekom procesa hlađenja. Dodatkom SEBS-g-MA kompatibilizatora PE-LD_TPS mješavinama stupanj kristalnosti rasti, temperatura taljenja pomiče se prema nižim vrijednostima što ukazuje na pozitivan učinak SEBS-g-MA na mješljivost PE-LD_TPS_SEBS mješavina.
- ❖ Plastifikacijom škroba dolazi do porasta toplinske stabilnosti škroba i smanjenja udjela vezane vode. Dodatkom i porastom sadržaja TPS-a, temperatura razgradnje se pomiče na niže temperature što se ukazuje na smanjenje toplinske stabilnosti PE-LD_TPS mješavina. TGA analiza pokazala je dvostupnjevitu razgradnju PE-LD_TPS mješavina, prvi stupanj razgradnje vezan je za dekompoziciju škroba, dok je drugi stupanj razgradnje vezan za razgradnju PE-LD-a. Dodatkom kompatibilizatora vidljiv

je značajan pomak temperatura početka razgradnje, što ukazuje na povećanje toplinske stabilnosti PE-LD_TPS_SEBS mješavina.

- ❖ Vrijednosti apsorpcije vode, propusnosti vodene pare smanjuju se dodatkom SEBS-g-MA kompatibilizatora u PE-LD_TPS mješavinama zbog poboljšane morfologije i redukcije šupljina kao centralnih mjesta zadržavanja vode.
- ❖ Prekidno naprezanje, prekidno istežanje se smanjuju dok modul elastičnosti raste dodatkom TPS-a u PE-LD_TPS mješavinama. Dolazi do fizikalne ugradnje TPS-a u matricu PE-LD-a zbog slabljenja Londonovih sile između slojeva PE-LD-a. Dodatkom kompatibilizatora pretpostavlja se kemijska ugradnja TPS u PE-LD_TPS mješavinama što se odražava na izuzetno poboljšane mehaničkih svojstava.

6. ZAHVALA

6. ZAHVALA

Zahvaljujemo se dr. sc. Vesni Očelić Bulatović, našoj mentorici, na nesebičnoj i stručnoj pomoći, savjetima, podršci, strpljivosti i prije svega ukazanom povjerenju za ovaj rad. Zahvaljujemo se na brojnim korisnim raspravama, motivaciji i dobronamjernim sugestijama usmjerenim k podizanju znanstvene razine rada. Posebno se zahvaljujemo na, razumijevanju i uloženom vremenu tijekom izrade ovog znanstvenog rada.

Zahvaljujemo se i našim obiteljima na ljubavi, nesebičnoj podršci, razumijevanju, strpljivosti i neizmjernoj vjeri u naš uspjeh.

7. POPIS LITERATURE

7. POPIS LITERATURE

1. *B. Khan, M. B. K. Niazi, G. Samin, Z. Jahan*, Thermoplastic starch: a possible biodegradable food packaging material—a review, *J. Food Process Eng.* **40** (2017) 1-17.
2. *Đ. Ačkar, J. Babić, D. Šubarić, M. Kopjar, B. Miličević*, Isolation of starch from two wheat varieties and their modification with epichlorohydrin, *Carbohydr. Polym.* **81** (2010) 76-82.
3. *A. Buleon, P. Colonna, V. Planchot, S. Ball*, Starch granule: structure and biosynthesis. *Int. J. Biolog. Macromolec.*, **23** (1998) 85-112.
4. *K. L. Mittal*, Adhesion measurement of thin film, *Electrocomp. Sci. Technol.*, **3** (1976) 21-42.
5. *J. Brandrup, E. J. Immergut*, *Polymer Handbook*, and *W. McDowell* (ur), Vol. 4, Interscience Publ., New York, **3** (1975) 361-362.
6. *A. Bher, R. Auras, C. E. Schvezov*, Improving the toughening in poly(lactic acid)-thermoplastic cassava starch reactive blends, *J. Appl. Polym. Sci.* **135** (2017) 1-15.
7. *Z. Hrnjak-Murčić, A. Ptiček*, Karakterizacija materijala, interna skripta, FKIT, Zagreb, 2007. /2008.
8. *Z. Hrnjak-Murčić*, Prirodni i sintetski polimeri, interna skripta, FKIT, Zagreb, 2004.
9. *I. Čatić*, Proizvodnja polimernih tvorevina, Društvo za plastiku i gumu, Zagreb, 2006.
10. *T. Holjevac Grgurić*, Struktura i svojstva materijala, interna skripta, FKIT, Zagreb
11. *Z. Janović*, Polimerizacije i polimeri, Hrvatsko društvo kemijskih inženjera i tehnologa, Zagreb, (1997) 317-328.
12. *I. Vujković, K. Galić, M. Vereš*, Ambalaža za prehrambene namirnice, Tectus, Zagreb, (2007) 152-152.
13. *A. Ashwin Kumar, K. Karthick, K.P. Arumugam*, Properties of Biodegradable Polymers and Degradation for Sustainable Development, *Int. J. Chem. Eng. Appl.* **2** (2011) 164-167.
14. *L. Shen, J. Haufe, M. K. Patel*, Product overview and market projection of emerging bio-based plastics, Copernicus Institute for Sustainable Development and Innovation, Utrecht, (2009), 41-52.
15. <https://www.fsb.unizg.hr/polimeri/fileopen.php?id=536> (pristup 14.4.2018.)

16. C. Chien-Chung, Ju-Yu Chueh, H. Tseng, H.-M. Huang, S.-Y. Lee, Preparation and characterization of biodegradable PLA polymeric blends, *Biomaterials* **24** (2003) 1167-1173.
17. B. Ghanbarzadeh, H. Almasi, Biodegradable Polymers, in R. Chamy and F. Rosenkranz (ur), *Biodegradation - Life of Science*, Vol. **6**, InTech Croatia (2013) 141-185.
18. I. Vroman, L. Tighzert, Biodegradable Polymers, *Materials* **2** (2009) 307-344.
19. J. W. Rhim, H. M. Park, C.S. Ha, Bio-nanocomposites for food packaging applications, *Prog. Polym. Sci.* **38** (2013) 1629-1652.
20. Z. Hrnjak-Murčić, Rešček, A. Ptiček Siročić, Lj. Kratofil Krehula, Z. Katančić, Polimerni nanokompozitni materijali za pakiranje hrane – zakonski aspekt, *Ambalaža/REGprint*, Zagreb, 2014.
21. https://www.fkit.unizg.hr/predmet/apm/nastavni_materijali (pristup 26.2.2018.)
22. <http://e-skola.biol.pmf.unizg.hr/odgovori/odgovor311.htm> (pristup 19. 3. 2018.)
23. E. Govorčin Bajsić, Polimerne mješavine, interna skripta, FKIT, Zagreb, 2012.
24. N. Singh, J. Singh, L. Kaur, N.S. Sodhi, B. S. Gill, Morphological, thermal and rheological properties of starches from different botanical sources, *Food Chem.* **81** (2003) 219-231.
25. R. Parker, S. G. Ring, Aspects of the physical chemistry of starch, *J. Cereal Sci.* **34** (2001) 1-17.
26. S. C. Zeeman, J. Kossmann, A. M. Smith, Its metabolism, evolution, and biotechnological modification in plants, *Plant Biol.* **61** (2010) 209–234.
27. V. Lelas, *Procesi pripreme hrane*, Golden marketing-Tehnička knjiga, Zagreb (2008) 24 -34.
28. E. K. Chamberlain, M. A. Rao, Rheological properties of acid converted waxy maize starches in water and 90 % DMSO/10 % water, *Carbohydr. Polym.*, **40** (1999) 251-260.
29. F. J. Rodriguez-Gonzalez, B. A. Ramsay, B. D. Favis, High performance LDPE/thermoplastic starch blends: a sustainable alternative to pure polyethylene, *Polymer* **44** (2003) 1517–1526.
30. R. F. Tester, J. K. Karkalas, X. Qi, Starch – composition, fine structure and architecture, *J. Cereal Sci.*, **39** (2004) 151- 165.
31. <https://hrcak.srce.hr/97374> (pristup 9.4.2018.)
32. Y. Zhang, C. Rempel, *Thermoplastic Elastomers*, InTech, Croatia, (2012)116-134.

33. *P. L. Nayak*, Biodegradable polymers: opportunities and challenges, *J. Macromol. Sci., Part C*, **39** (1999) 481-505.
34. *R. Shanks, I. Kong*, Thermoplastic Elastomers, InTech, Croatia, (2012), 95-116.
35. [http://news.bio-based.eu/media/news-images/20091108-02/Product overview and market projection of emerging bio-based plastics, PRO-BIP 2009.pdf](http://news.bio-based.eu/media/news-images/20091108-02/Product%20overview%20and%20market%20projection%20of%20emerging%20bio-based%20plastics,%20PRO-BIP%202009.pdf) (pristup 14.4.2018.)
36. <http://www.grinningplanet.com/2009/07-01/bioplastic-utensils.jpg> (pristup 20.3.2018.)
37. <https://inhabitat.com/compostable-containers-by-eatware/> (pristup 20.3.2018.)
38. https://www.fkit.unizg.hr/download/repository/DiMP_2_predavanje_2016_2017_ljetni_sem%5B1%5D.pdf (pristup 17.3.2018.)
39. *K. Leja, G. Lewandowicz*, Polymer Biodegradational Biodegradable Polymers – a Review, *Polish J. of Environ. Stud.* **19** (2010) 255-266
40. <http://www.enciklopedija.hr/natuknica.aspx?id=7797>(pristup 17.3.2018.)
41. *A. Ashwin Kumar, K. Karthick, K. P. Arumugam*, Properties of Biodegradable Polymers and Degradation for Sustainable Development, *Int. J. Chem. Eng. Appl*, **2** (2011) 164-167.
42. *Lj. Kratofil Krehula*, Degradacija i modifikacija polimera, interna skripta, FKIT, Zagreb, 2015.
43. *A. C. Albertsson, S. Karlsson*, Macromolecular architecture-natureas a model degradaible polymers, *J. Macromol, Sci. Pure. Appl. Chem.* **33** (1996) 1565–1570.
44. *A. Steinbuchel*, Biodegradable plastics, *Curr. Opin. Biotech.* **3** (1992) 291-297.
45. *J. Bicerano, B. Bicerano*, Polymer Blends, CRC Press, Basel. **59** (2002)101-144
46. http://shodh.inflibnet.ac.in:8080/jspui/bitstream/123456789/572/3/03_chapters.pdf (pristup 14. 3. 2018.)
47. *D. R. Paul, S. Newman*, Polymer Blends, Academic Press, New York,1978, 445-487
48. *O. Olabisi, L.M. Robeson, M.T. Shaw*, Polymer-Polymer Miscibility, Chap. 3., Academic Press, New York, 1979.
49. *S. Lučić Blagojević*, Inženjerstvo površina, interna skripta, FKIT,
50. *C. B. Bucknall*, Toughened Plastics, Chapter 2, Applied Science Publisher, London, 1977
51. *P. J. Flory*, Principles of Polymer Chemistry, Cornell Univer. Press, (1953)
52. *J. D. Menczel, R.B. Prime*, Thermal analysis of polymers: Fundamentals and Applications, J. Wiley & Sons, Inc. Hoboken, N. Jersey, (2009), 18-229

-
53. <http://li155-94.members.linode.com/myscope/sem/practice/principles/layout.php>
(pristup 24.3.2018.)
54. https://www.fkit.unizg.hr/predmet/inzpov_a/nas (pristup 9.4.2018.)
55. R. Wang, S. Wang, Y. Zhang, C. Wan, P. Ma, Polym. Eng. Sci., **49** 26 (2009)
56. https://chem.libretexts.org/Core/Physical_and_Theoretical_Chemistry/Spectroscopy/Vibrational_Spectroscopy/Infrared_Spectroscopy/Infrared%3A_Interpretation (pristup 2.4.2018.)
57. M. B. Musa, M. J. Yoo, T. J. Kang, E. G. Kolawole, U. S. Ishiaku, M. K. Yakubu, D. J. Whang, Characterization and thermomechanical properties of thermoplastic potato starch, J. Eng. Mater. Technol., **2** (2013) 9-16.
58. Z. Glavcheva-Laleval, St. Kerekov, D. Pavlov, Iv. Glavchev, Obtaining of Modifiers for Reduced Friction by Esterification of Waste Glycerol from Biodiesel Production and Sylfat 2, Chem. Sci., **3** (2015) 1-6.
59. A. R. Oromiehie, T. Taherzadeh Lari, A. Rabiee, Physical and Thermal Mechanical Properties of Corn Starch/LDPE Composites, J. Appl. Polym. Sci., **2** (2012) 1128-1134.
60. Z. Hrnjak-Murčić, A. Ptiček, Karakterizacija materijala, interna skripta, FKIT, Zagreb, 2007. /2008.
61. M. T. Zaky, N. H. Mohamed, Influence of low density polyethylene on the thermal characteristics and crystallinity of high melting point macro and micro crystalline waxes, Thermochim. Acta **499** (2010) 79-84.
62. M. Guzmán, D. Giraldo, E. Murillo, Hyper branched polyester polyol plasticized tapioca starch low density polyethylene blends, Polimeros **27** (2017) 1-7.
63. R. Baldev, U. Sankark, K. Siddaramaiah, Low Density Polyethylene Starch Blend Films for Food Packaging Applications, Adv. Polym. Technol. **23** (2004) 32-45.
64. M. Pervaiz, P. Oakley, M. Sain, Extrusion of Thermoplastic Starch: Effect of “Green” and Common Polyethylene on the Hydrophobicity Characteristics, Mater. Sci. Appl. **5** (2014) 845-856.
65. A. Plochocki, S. S. Dagli, R. D. Andrews, The interface in binary-mixtures of polymers containing a corresponding block copolymers – effects of industrial mixing process and coalescence, Polym. Eng. Sci **30** (1990) 741.
66. K. L. Mittal, Adhesion measurement of thin film, Electrocomponent Science and Technology, **3** (1976) 21-42.

-
67. *A. Adedeji, S. D. Hudson, A. I. Jamieson*, Enthalpy-enhanced microphase separation in homopolymer/block copolymer blends, *Polymer* **38** (1997) 737.
68. *S. H. Othman, S.A. M. Edwal, N. P. Risyon, R. K. Basha, R. A. Talib*, Water sorption and water permeability properties of edible film made from potato peel waste, *Food Sci. Technol.* **37** (2017) 63-70.
69. *A. M. Slavutsky, M. A. Bertuzzi*, Improvement of water barrier properties of starch films by lipid nanolamination, *Food Packag. Mater.* **7** (2016) 41-46.
70. *M. O. Müller, A. T. N. Pires, F. Yamashita*, Characterization of thermoplastic starch/poly(lactic acid) blends obtained by extrusion and thermopressing, *J. Braz. Chem. Soc.* **23** (2012) 426-434.
71. *M. Guzmán, E. A. Murillo*, Funcionalización de polietileno de baja densidad con anhídrido maleico en estado fundido, *Polimeros* **24** (2014) 162-169.

8. SAŽETAK

8. SAŽETAK

Utjecaj kompatibilizatora na primjenska svojstva biorazgradljivih PE-LD/TPS mješavina

Lucija Mandić, Anamarija Turković

Svijest o tome kako su raspoložive količine fosilnih sirovina ograničene, te gorući problem akumulacije polimernog ambalažnog otpada u okolišu, značajno doprinosi povećanju interesa za iskorištavanje potencijala obnovljivih izvora, odnosno razvoja biorazgradljivih polimernih materijala. Primjena biorazgradljivih polimernih materijala u odnosu na sintetske polimerne materijale je ograničena zbog njihovih lošijih svojstava i otežanog procesa prerade. Da bi se smanjila količina primjene sintetskih polimernih materijala, a s druge strane zadržala kvaliteta i niska cijena ambalaže, miješanje sintetskih i biorazgradljivih polimera predstavlja dobro rješenje.

U ovom istraživanju pripremljeni su biorazgradljivi polimerni materijali na osnovi polietilena niske gustoće, PE-LD, i termoplastičnog škroba, TPS. TPS je priređen plastifikacijom pšeničnog škroba s 40 mas. % glicerola u jednopužnom ekstruderu. PE-LD/TPS mješavine bez i s dodatkom blok kopolimera kao kompatibilizatora priređene su u Brabender gnjetilici. Istražen je utjecaj blok kopolimera na toplinska, mehanička, barijerna svojstva kao i uvid u morfološku strukturu PE-LD/TPS mješavina. Energija površine komponenata u polimernoj mješavini mjerena je metodom kontaktnog kuta. Morfologija je istražena primjenom pretražene elektronske mikroskopije (SEM). Struktura polimera i mješavina određena je kombiniranom tehnikom infracrvene spektroskopije s Fourierovim transformacijama i prigušene totalne refleksije, FTIR-ATR spektroskopijom. Mehanička svojstva mješavina određena su rasteznim ispitivanjem, a toplinska svojstva tehnikom diferencijalne pretražne kalorimetrije (DSC) i termogravimetrijske analize (TGA). Na temelju dobivenih rezultata, vidljivo je poboljšanje međufazne adhezije, smanjena je međufazna napetost između polimera, postignuta je homogena morfološka struktura mješavina, što je rezultiralo boljim toplinskim, mehaničkim, barijernim, odnosno primjenskim svojstvima PE-LD/TPS mješavina dodatkom kompatibilizatora.

Ključne riječi: polietilen niske gustoće, termoplastični škrob, kompatibilizator, primjenska svojstva

9. SUMMARY

9. SUMMARY

The influence of compatibilizers on application properties of biodegradable PE-LD/TPS blends

Lucija Mandić, Anamarija Turković

Awareness of how the available quantities of fossil raw materials are limited, and burning problem of accumulation of polymer packaging waste in the environment, contributes significantly to the increase in interest in the potential of renewable energy sources, and development of biodegradable polymer materials. 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 presents itself as a good solution.

In this study biodegradable polymeric materials were prepared based on low-density polyethylene, PE-LD, and thermoplastic starch, TPS. TPS was prepared by plasticization of wheat starch with 40 wt. % glycerol in single screw extruder. PE-LD/TPS blends with and without the addition of block copolymers as compatibilizers were prepared in a Brabender mixer. The effect of block copolymers on the thermal, mechanical, barrier properties as well as insight into the morphological structure of PE-LD/TPS blend was investigated. The surface energy of the polymeric components of the blends is measured by the contact angle. The morphology was investigated by the scanning electron microscopy (SEM). The structure of the polymers and blends was determined 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 thermal properties by the technique of differential scanning calorimetry (DSC) and thermogravimetric analysis (TGA). Based on the results, improving of interfacial adhesion is visible, interfacial tension between the polymer is reduced, the homogeneous blend of the morphology structure is reached, resulting in better thermal, mechanical and barrier properties of PE-LD/TPS blend by addition of compatibilizers.

Keywords: low density polyethylene, thermoplastic starch, compatibilizer, application properties

10. ŽIVOTOPISI

10. ŽIVOTOPISI

Lucija Mandić, rođena 9. lipnja 1993. godine u Splitu. Pohađala je osnovnu školu u Širokom Brijegu, Bosna i Hercegovina. Srednju školu, Gimnazija fra Dominika Mandića Široki Brijeg, opći smjer, završila je 2012. godine te je iste godine upisala preddiplomski studij Kemija i inženjerstvo materijala na Fakultetu kemijskog inženjerstva i tehnologije. Nakon druge godine studija odrađuje stručnu praksu u INI-Industrija nafte u dva sektora, Laboratorij za korozijska ispitivanja i Laboratorij za karakterizaciju fluida i reologiju. Preddiplomski studij završila je 2016. godine, sa završnim radom *Interakcija flavonoida s modelnim membranama* pod mentorstvom doc. dr. sc. Helene Otmačić Ćurković i dr. sc. Suzane Šegota, više znanstvene suradnice Instituta Ruđer Bošković. Iste godine upisuje diplomski studij Kemija i inženjerstvo materijala.

Anamarija Turković, rođena 4. kolovoza 1993. godine u Ogulinu. Nakon završene Prve osnovne škole u Ogulinu, pohađa Opću gimnaziju Bernardina Frankopana u Ogulinu, smjer opća gimnazija, gdje je maturirala 2012. godine. Iste godine upisuje Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, smjer Kemija i inženjerstvo materijala. Tijekom treće godine studija odrađuje praksu u trajanju od mjesec dana u Vodovodu i kanalizaciji u Ogulinu na Uređaju za pročišćavanje otpadnih voda. Preddiplomski studij završila je 2016. godine sa završnim radom *Elektrokromizam grafenov oksid/polianilin kompozitnih materijala* pod mentorstvom izv. prof. dr. sc. Zorana Mandića. Iste godine upisuje diplomski studij Kemija i inženjerstvo materijala.