

Karakterizacija materijala i biorazgradnja procesom kompostiranja

Ivančić, Antonio

Master's thesis / Diplomski rad

2019

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **University of Zagreb, Faculty of Metallurgy / Sveučilište u Zagrebu, Metalurški fakultet**

Permanent link / Trajna poveznica: <https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:115:434875>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2024-04-19**



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
METALURŠKI FAKULTET
UNIVERSITY OF ZAGREB
FACULTY OF METALLURGY

Repository / Repozitorij:

[Repository of Faculty of Metallurgy University of Zagreb - Repository of Faculty of Metallurgy University of Zagreb](#)



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
METALURŠKI FAKULTET

Antonio Ivančić

DIPLOMSKI RAD

Sisak, rujan 2019.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
METALURŠKI FAKULTET

Antonio Ivančić

**KARAKTERIZACIJA MATERIJALA I BIORAZGRADNJA
PROCESOM KOMPOSTIRANJA**

DIPLOMSKI RAD

Mentor: doc.dr.sc. Vesna Očelić Bulatović

Komentor: izv.prof.dr.sc. Ivan Brnardić

Članovi Povjerenstva za ocjenu i obranu diplomskog rada:

Predsjednica: izv. prof. dr. sc. Tamara Holjevac Grgurić

Član: doc. dr. sc. Vesna Očelić Bulatović

Član: izv. prof. dr. sc. Ivan Brnardić

Član: izv. prof. dr. sc. Ljerka Slokar Benić

Član: izv. prof. dr. sc. Anita Štrkalj

Zamjenski član: doc. dr. sc. Ivana Ivanić

Sisak, rujan 2019.

ZAHVALA

Zahvaljujem svojoj mentorici doc. dr. sc. Vesni Ocelić Bulatović na stručnom vodstvu, razumijevanju te brojnim korisnim savjetima. Bez njene pomoći, uloženog truda i vremena, izrada ovoga rada ne bi bila moguća.

Zahvaljujem i izv. prof. dr. sc. Ivanu Brnardiću na pomoći i sugestijama.

Posebno se zahvaljujem roditeljima, bratu i ostaloj rodbini koji su me tijekom čitavog školovanja bezuvjetno podupirali i vjerovali u mene. Hvala svim kolegama i prijateljima koji su studiranje učinili ugodnijim, zabavnijim i ljepšim iskustvom. Na kraju, zahvaljujem se i svojoj Karolini koja mi je bila podrška od početka do kraja studiranja.



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
METALURŠKI FAKULTET

UNIVERSITY OF ZAGREB
FACULTY OF METALLURGY

IME: Antonio
PREZIME: Ivančić
MATIČNI BROJ: M-68/17

Na temelju članka 19. stavak 2. Etičkog kodeksa Sveučilišta u Zagrebu dajem sljedeću

IZJAVU O IZVORNOSTI

Izjavljujem da je moj završni / diplomski / doktorski rad pod naslovom:

KARAKTERIZACIJA MATERIJALA I BIORAZGRADNJA PROCESOM

KOMPOSTIRANJA

izvorni rezultat mojeg rada te da se u izradi istoga nisam koristio drugim izvorima osim onih koji su u njemu navedeni.

Sisak, _____

(vlastoručni potpis)

Izrazi koji se koriste u ovoj Izjavi, a imaju rodno značenje, koriste se neutralno i odnose se jednako i na ženski i na muški rod.

SAŽETAK

KARAKTERIZACIJA MATERIJALA I BIORAZGRADNJA PROCESOM KOMPOSTIRANJA

U ovom radu pripremljene su binarne i ternarne mješavine na bazi biorazgradivih polimera polikaprolaktona (PCL), polilaktida (PLA) te termoplastičnog škroba (TPS). Istražena je morfološka struktura pomoću pretražne elektronske mikroskopije (SEM). Toplinska svojstva istražena su diferencijalnom pretražnom kalorimetrijom (DSC), a toplinska stabilnost određena je termogravimetrijskom analizom (TGA). Mehanička svojstva mješavina ispitana su rasteznim ispitivanjem provedenim na mehaničkoj kidalici. Biorazgradivost mješavina provedena je procesom kompostiranja na laboratorijskoj razini. SEM analizom utvrđena je bolja mješljivost binarne PLA/TPS mješavine nego PCL/TPS mješavine, dok je kod PCL/PLA mješavina naglašena dvofazna morfološka struktura koja za posljedicu ima loša mehanička svojstva. Dodatkom TPS-a u binarne PCL/PLA mješavine nije postignuta bolja mješljivost niti je primijećeno kompatibilizirajuće djelovanje TPS-a. DSC analizom utvrđeno je da dodatak TPS-a doprinosi povećava stupanj kristalnosti PLA, a ograničava pokretljivost PCL lanaca što rezultira nižim stupnjem kristalnosti PCL-a u ternarnim PCL/PLA/TPS mješavinama. TGA analiza pokazala je sniženje temperature razgradnje binarnih mješavina dodatkom TPS-a. Umješavanjem TPS-a u PCL/PLA mješavine narušavaju se mehanička svojstva. Potpuna biorazgradnja procesom kompostiranja dobivena je kod uzoraka s većim udjelom PLA. Dodatak TPS-a u binarnih i ternarnim mješavinama pogoduje biorazgradnji, jer naglašena amorfnost struktura kao i hidrofilni karakter TPS-a pogoduje mikroorganizmima.

Ključne riječi: biorazgradivi materijali, toplinska svojstva, mehanička svojstva, morfologija, proces kompostiranja

ABSTRACT

MATERIALS CHARACTERIZATION AND BIODEGRADATION BY COMPOSTING

In this paper, binary and ternary blends were prepared based on biodegradable polymers polycaprolactone (PCL), polylactide (PLA) and thermoplastic starch (TPS). The morphological structure was investigated using scanning electron microscopy (SEM). Thermal properties were investigated by differential scanning calorimetry (DSC) and thermal stability was determined by thermogravimetric analysis (TGA). The mechanical properties of the blends were tested by tensile testing performed on a mechanical machine. The biodegradability of the blends was carried out at the laboratory level composting process. The SEM analysis revealed a better miscibility with the binary PLA/TPS blend than with the PCL/TPS blend, while the PCL/PLA blend emphasized a two-phase morphological structure resulting in poor mechanical properties. By adding TPS to binary PCL/PLA blends, no better miscibility or compatibility was observed. DSC analysis found that the addition of TPS contributes to the increase in crystallinity of PLA, and limits the mobility of PCL chains resulting in a lower degree of crystallinity of PCL in ternary PCL/PLA/TPS blends. TGA analysis showed a decrease in the decomposition temperature of binary blends by the addition of TPS. By mixing TPS in PCL/PLA blends, the mechanical properties are impaired. Complete biodegradation was obtained for samples with a higher content of PLA. The addition of TPS in binary and ternary blends favours biodegradation, since the amorphous structure as well as the hydrophilic character of TPS favours microorganisms.

Key words: biodegradable materials, thermal properties, mechanical properties, morphology, composting process

SADRŽAJ

1. UVOD	1
2. TEORIJSKI DIO	2
2.1. Biorazgradivi polimeri	2
2.1.1. Škrob	3
2.1.2. Termoplastični škrob, TPS	5
2.1.3. Polikaprolakton, PCL	8
2.1.4. Polilaktid, PLA	11
2.2. Polimerne mješavine	13
2.3. Biorazgradnja	14
2.4. Kompostiranje	16
2.4.1. Proces kompostiranja	16
2.4.2. Plinovi tijekom procesa kompostiranja	21
2.4.3. Čimbenici koji utječu na proces kompostiranja	22
2.4.4. Sustavi za kompostiranje	23
2.5. Metode karakterizacije	25
2.5.1. Diferencijalna pretražna kalorimetrija	25
2.5.2. Termogravimetrijska analiza	26
2.5.3. Pretražna elektronska mikroskopija	27
2.5.4. Mehanička ispitivanja	28
3. EKSPERIMENTALNI DIO	30
3.1. Materijali	30
3.1.1. Priprava uzoraka	30
3.1.1.1. Priprava termoplastičnog škroba	30
3.1.1.2. Priprava mješavina	31
3.2. Metode karakterizacije	32
3.2.1. Diferencijalna pretražna kalorimetrija	32
3.2.2. Pretražna elektronska mikroskopija	33
3.2.3. Termogravimetrijska analiza	34
3.2.4. Mehanička ispitivanja	34
3.3. Biorazgradnja procesom kompostiranja	35
3.3.1. Kompostni materijali	35
3.3.2. Proces kompostiranja	35
4. REZULTATI I RASPRAVA	36
4.1. Morfologija mješavina	36
4.2. Diferencijalna pretražna kalorimetrija	43
4.3. Termogravimetrijska analiza	48
4.4. Mehaničkih svojstava mješavina	54
4.5. Biorazgradnja procesom kompostiranja	57
5. ZAKLJUČAK	63
6. LITERATURA	64
ŽIVOTOPIS	69

1. UVOD

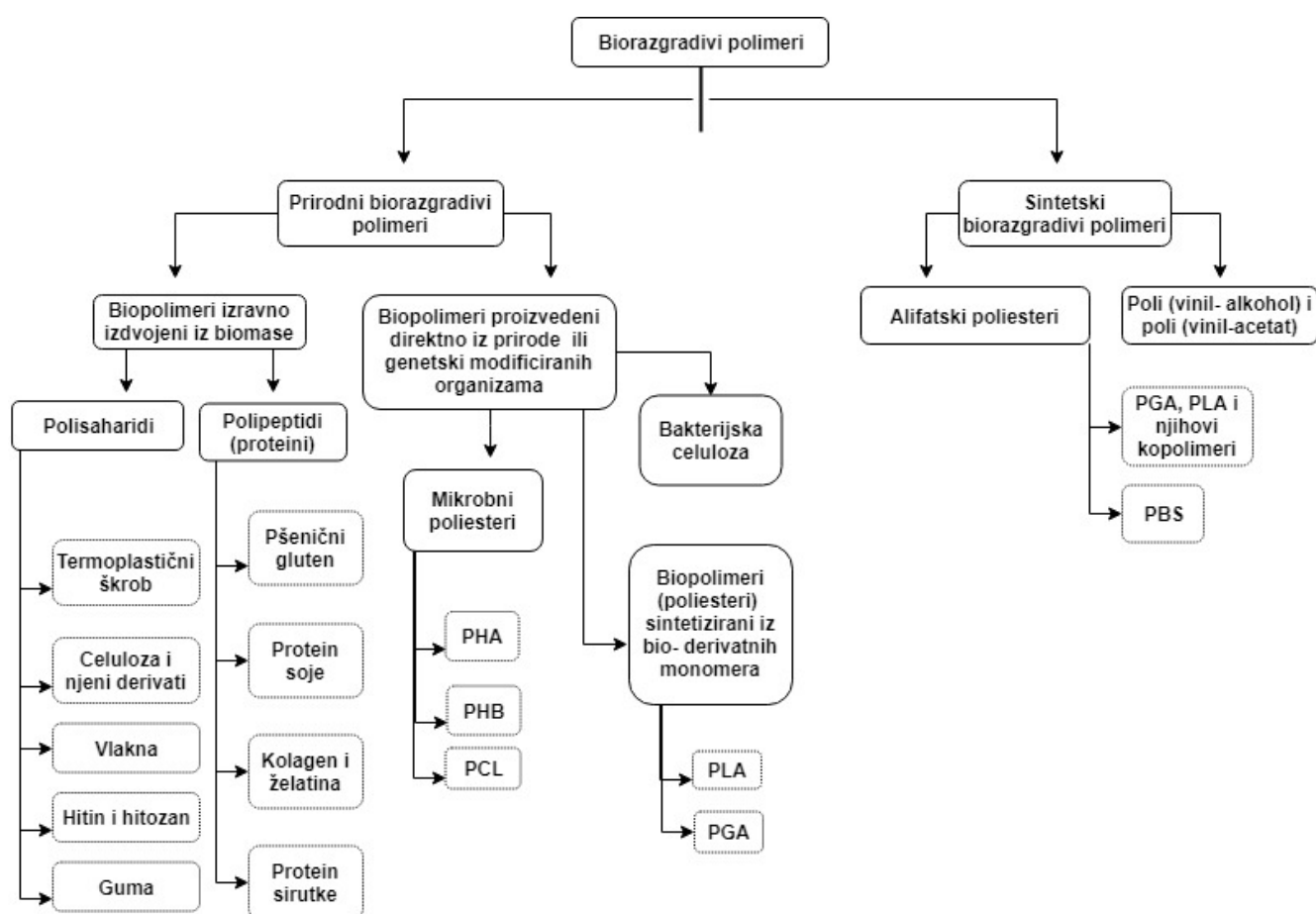
Od početka masovne proizvodnje još 1940ih godina plastika je sveprisutna u ljudskom životu. Nastale količine plastike su svake godine u velikom porastu. Gotovo 350 milijuna tona plastike u svijetu proizvedeno je 2017. godine, a procjenjuje se da bi se te količine do 2050. godine mogle utrostručiti. Sve veća svijest očuvanja okoliša i briga za zdravlje ljudi dovela je do globalnog preokreta u korištenju plastike. Obzirom na štetan učinak plastike na okoliš, tj. na vodu, zrak i tlo, te rastući nedostatak nafte, industrija plastike se sve više okreće ka prirodnim, obnovljivim rješenjima, tzv. biopolimerima. Sintetički materijali čine 3-10 % otpada i svake godine taj postotak raste za još 3 % pa se i tu javlja potreba za biorazgradivim polimerima. Zbog sve većeg problema odlaganja sintetskih polimera koji su otporni na kemijsku i biološku razgradnju, važnost biorazgradivih polimera, odnosno biorazgradive plastike značajno je porasla u posljednje vrijeme. Najveća prednost korištenja bioplastike je smanjenje količine nastalog otpada obzirom da ona podliježe raspadu djelovanjem bioloških čimbenika. Bioplastika se može sigurno odložiti na tlo, iz kojeg razni mikroorganizmi obavljaju razgradnju. Od brojnih vrsta razvijenih biopolimera, za ovaj rad su značajni polilaktid (PLA), polikaprolakton (PCL) i termoplastični škrob (TPS). Termoplastični škrob i polikaprolakton su prirodni biopolimeri dobiveni iz obnovljivih izvora, dok je polilaktid sintetski biorazgradivi polimer, tj. dobiva se iz sirove nafte. Svaki biopolimer ima specifična svojstva, a kako bi za određenu namjenu dobili idealna uporabna svojstva, polimeri se mogu miješati, tj. nastaju polimerne mješavine. Polimerna mješavina je smjesa dvaju ili više polimera koji daju novi materijal poboljšanih fizikalnih svojstava u odnosu na svaki polimer zasebno. Miješanje polimera veoma je pogodno jer ono predstavlja jednostavnu i ekonomski isplativu metodu dobivanja polimernih materijala koji imaju široku komercijalnu primjenu. Glavna prednost biopolimera je mogućnost kompostiranja pomoću organskog otpada čime se obogaćuje tlo, a istovremeno se smanjuje količina otpada. Kompostiranje je biokemijski proces u kojem se organska tvar pod ljudskom kontrolom pretvara u stabilan produkt, tj. kompost. Proces kompostiranja odvija se u četiri faze: mezofilna, termofilna, faza hlađenja i faza zrenja. Tijekom procesa kompostiranja javljaju se i neki negativni utjecaji na okoliš kao što je oslobađanje amonijaka i stakleničkih plinova, u najvećoj mjeri ugljikovog dioksida. Oslobađanje plinova dolazi od nekih organizama u kompostnoj masi i to je neizbježno, ali se utjecaj može smanjiti dodavanjem slame trske u kompost. Kako bi se kompost pravilno pripremio, moraju biti zadovoljeni određeni uvjeti, tj. C/N omjer, sadržaj vlage u supstratu, protok zraka, temperatura i pH vrijednost. Proces se odvija u otvorenim ili zatvorenim sustavima [1-4].

U ovom radu ispitivana je biorazgradnja polilaktida, polikaprolaktona, termoplastičnog škroba, kao i njihovih mješavina različitih omjera u zatvorenom kompostnom sustavu. Uzorcima su ispitana svojstva prije i nakon razgradnje pomoću nekoliko metoda karakterizacije: diferencijalnom pretražnom kalorimetrijom, elektronskom pretražnom mikroskopijom, termogravimetrijskom analizom, a mehaničkom kidalicom obavljena su ispitivanja mehaničkih svojstava.

2. TEORIJSKI DIO

2.1. Biorazgradivi polimeri

Pojam biorazgradivi polimeri ima široko značenje, ovisno o području primjene, ali opće prihvaćena definicija pokriva polimere koji imaju mogućnost recikliranja, biorazgradivi su, ili oboje [5]. Biorazgradivi polimeri mogu se podijeliti s obzirom na njihov kemijski sastav, podrijetlo i način dobivanja, metode prerade, ekonomsku važnost, primjenu itd. Promatrajući podjelu biorazgradivih polimera prema podrijetlu, razlikujemo dvije skupine: prirodni biorazgradivi polimeri dobiveni iz prirodnih izvora i sintetski biorazgradivi polimeri dobiveni iz nafte, slika 1.



Slika 1. Shematski prikaz podjele biorazgradivih polimera

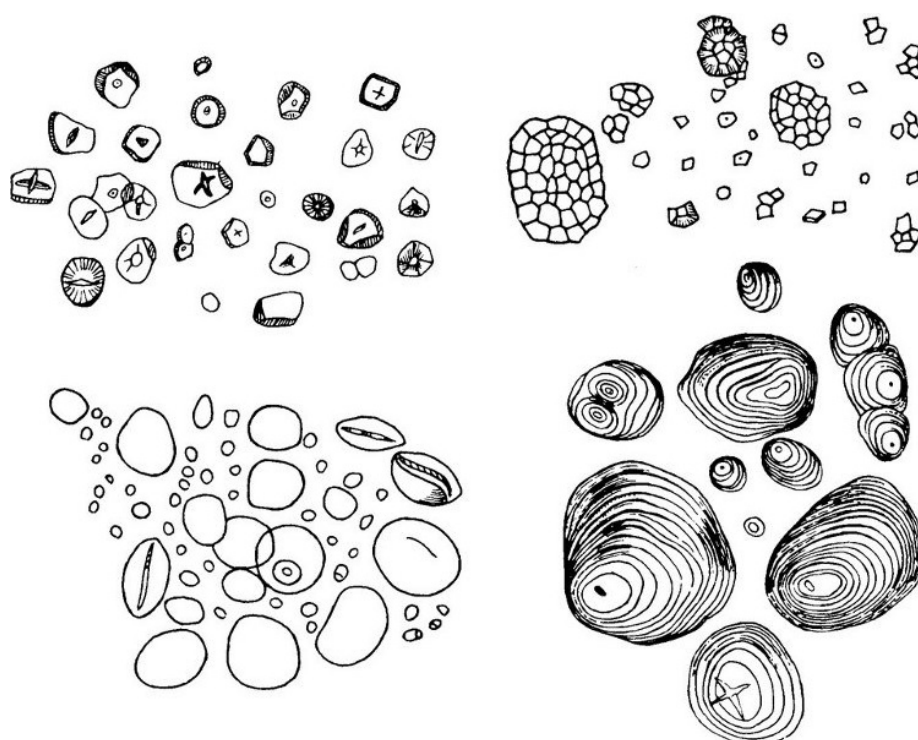
Pregledom literature neki znanstvenici dijele biorazgradive polimere u četiri skupine: prirodni polimeri, kemijski modificirani prirodni polimeri, sintetski polimeri sastavljeni iz obnovljivih konstitucijskih jedinica i sintetski polimeri sastavljeni iz neobnovljivih konstitucijskih jedinica [6]. Biorazgradivi polimeri zasnivaju se i na sintetskim i na prirodnim smolama. Veća pažnja pridaje se prirodnim biorazgradivim materijalima obzirom da se oni baziraju na obnovljivim izvorima. Mogu se dobiti iz prirodnih izvora ili sintezom monomera prirodnog podrijetla. Primjeri takvih 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) itd. [7,8].

Biorazgradivi polimeri imaju široku primjenu za izradu materijala za pakiranje i prijenos proizvoda (torbe, boce, folije), u poljoprivredi (folije za malčiranje, u kosilicama, pesticidima, itd.), u elektronici, za izradu dijelova u autoindustriji, u medicini, kozmetici, sportu, itd [9].

Prirodni polimeri su specifična vrsta materijala među polimerima, temeljeni na prirodnim resursima, formirani tijekom ciklusa rasta svih organizama. Njihova sinteza uključuje enzimsku katalizu, polimerizacijske reakcije rasta lanca aktiviranih monomera koji nastaju unutar stanica kompleksnim metaboličkim procesima. Prirodni biorazgradivi polimeri dijele se na biopolimere direktno izdvojene iz biomase i biopolimere proizvedene direktno iz prirode ili genetski modificiranih organizama. Biopolimeri direktno izdvojeni iz biomase dalje se dijele na polisaharide, polipeptide (proteine) i lipide, od kojih je za ovaj rad najzanimljiviji predstavnik polisaharida, škrob [8].

2.1.1. Škrob

Škrob je prirodni polisaharid opće formule $[C_6H_{10}O_5]_n$ kojeg nalazimo u biljkama. Nastaje kao produkt asimilacije u lišću, a nagomilava se u sjemenkama, stabljikama, plodovima i korijenu. Glavni usjevi korišteni za njegovo dobivanje su krumpir, kukuruz i riža, a u njima se škrob proizvodi u obliku granula, tj. škrobnih zrnaca. Mogu se razlikovati po obliku i sastavu, ovisno o biljci iz koje se dobiva (slika 2) [8].

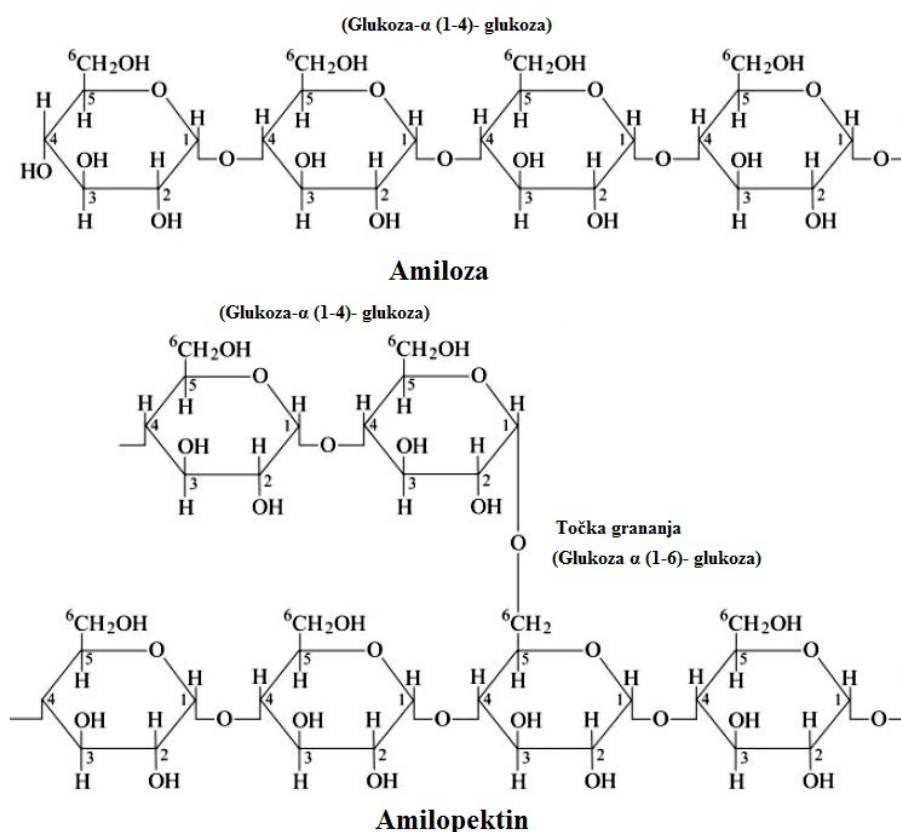


Slika 2. Prikaz škrobnih zrnca – kukuruza (lijevo gore); riže (desno gore); pšenice (lijevo dolje); krumpira (desno dolje) [10]

Škrob je fin bijeli ili žućkasto bijeli prah, bez mirisa, netopljiv u hladnoj vodi, alkoholu i eteru, a u vrućoj vodi daje gustu koloidnu otopinu (škrobno ljepilo) koja ohlađena prelazi u gel (slika 3). Sastoji se od amiloze i amilopektina s manjim udjelom komponenata kao što su lipidi i proteini. Molekule glukoze povezane su α (1,4) glikozidnim vezama dajući linearni oblik škroba - amiloze, a molekule glukoze povezane su α - (1,4) i α - (1,6) glikozidnim vezama čine razgranate lance škroba amilopektin (Slika 4). Molekule amiloze imaju molekulsku masu u rasponu od 105 do 106 g mol⁻¹, dok je amilopektin velika i vrlo razgranata molekula molekulske mase od 106 do 108 g mol⁻¹ [8].



Slika 3. Pšenični škrob [11]

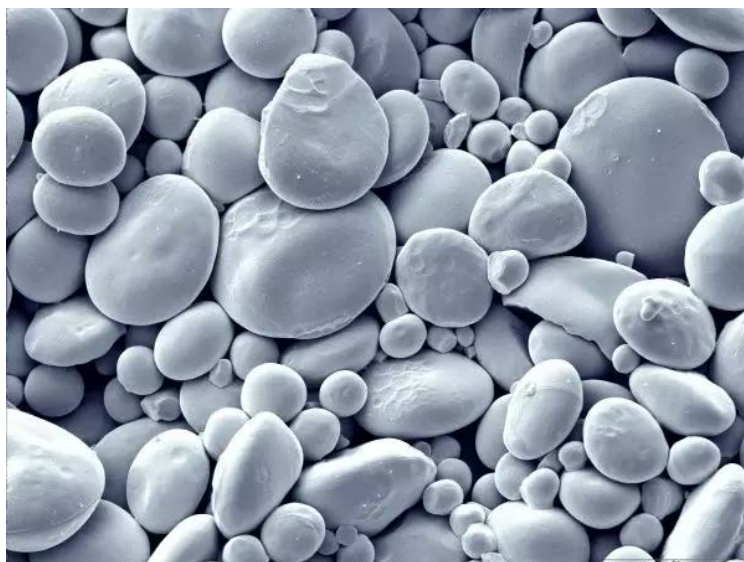


Slika 4. Kemijska struktura amiloze i amilopektina [8]

Razlikujemo tri vrste kristalnosti u škrobu:

- Tip A - kukuruzni škrob, uglavnom se nalazi u žitaricama kao što su kukuruz, pšenica i riža;
- Tip B - gomoljni škrob, nalazi se u krumpiru;
- Tip C - međuprodukt tipa A i B, obično se nalazi u grahu i ostalim korijenskim škrobovima.

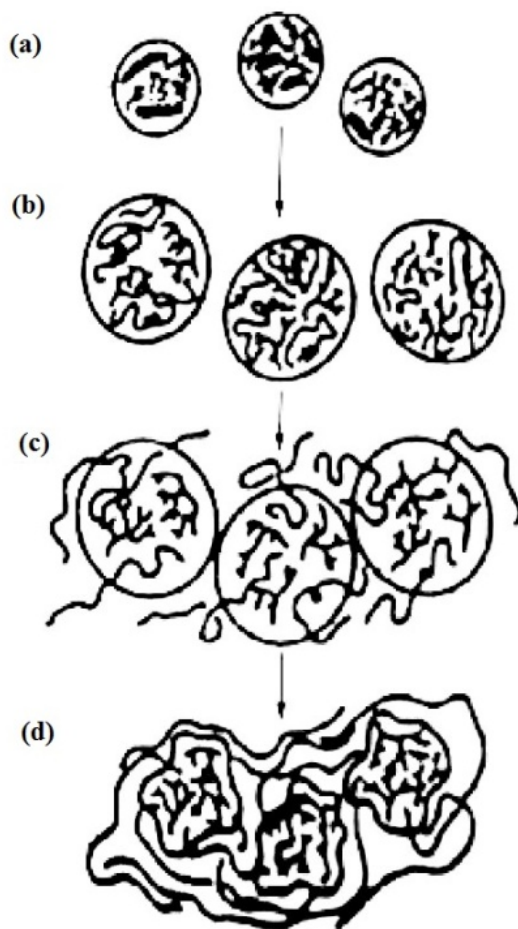
Granule škroba sadrže 120- 400 nm naizmjenično amorfne i semikristalne slojeve ili rastućih prstena. Semikristalni rastući prsteni sastavljeni su naizmjenično od amorfne i kristalne lamela. Veličina jedne kristalne i jedne amorfne lamela iznosi oko 9-10 nm. Stupanj polimerizacije kratkih lanaca kreće 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 amorfne lamela. Pokrajnji lanci grozdova su uglavnom linearni i tvore dvostruke helikse koji su odgovorni za kristalne lamelle, a razgranata područja amilopektinskih molekula odgovorna su za amorfne lamelle [8]. Na slici 5 prikazana je SEM mikrofotografija pšeničnog škroba.



Slika 5. SEM mikrofotografija pšeničnog škroba

2.1.2. Termoplastični škrob, TPS

Termoplastični škrob, TPS, je plastificirani škrob koji je obrađen (uglavnom zagrijavanjem i pod tlakom) u svrhu razaranja kristalne strukture i dobivanja amornog termoplastičnog škroba (u daljnjem tekstu TPS). Postupak dobivanja TPS-a uključuje ireverzibilno sredeno-nesredeni prijelaz koji se naziva plastificiranje. Plastificiranje škroba je poremećaj molekularne organizacije unutar granula i na njega utječe interakcija škroba i vode. Prikaz procesa plastificiranja vidljiv je na slici 6.



Slika 6. Plastifikacija škroba [8]

Na slici 6, korak a) prikazuje granule škroba sačinjene od amiloze i amilopektina. Tada, prodiranjem vode u granule razara se kristalna struktura klupka i narušava se termodinamički stabilan sustav (korak b). Dodatnim zagrijavanjem i vodom granule bubre i amiloza izlazi iz njih (korak c). Zadnji, korak d) prikazuje granule u raspadu koje većinski sadrže amilopektin.

Termoplastični škrob proizvodi se iz suhog škroba dodacima za bubrenje ili plastificiranje u ekstruderima bez dodatka vode. U ekstruziji, škrob prelazi u termoplastični materijal djelovanjem toplinske i mehaničke energije, te se javljaju tri fenomena na različitim strukturnim razinama:

- Fragmentacija granula škroba,
- Kidanje vodikovih veza između molekula škroba što dovodi do gubitka kristalnosti i
- Djelomična depolimerizacija polimera škroba.

Nadalje, proces ekstruzije osigurava jako dobro miješanje polimera i dodataka. Uvođenjem mehaničke energije i topline u rasponu od 120 do 220 °C, kristalni škrob se homogenizira i tali u procesu ekstruzije, s plastifikatorom koji snižava točku taljenja škroba. Ovim procesom se trajno mijenja molekularna struktura termoplastičnog škroba, nema zastupljenih kristalnih frakcija. Molekule kao što su poliglikoli (glicerol, sorbitol, itd.), amini i amidi služe kao

nehlapljivi plastifikatori škroba. Ovisno o porijeklu škroba i uvjetima procesa termoplastični materijal može imati različita svojstva pogodna za široko područje uporabe [8,12].

Škrobni film se koristi i za proizvodnju jednokratnog pribora za jelo, pakiranje hrane, vrećica za kupovinu, vreće za kompost, posude za cvijeće, itd (Slika 7). Osim toga, koristi se i za higijenu i kozmetiku. Škrob se godinama koristio i kao aditiv plastikama čime su se dobivali slojevi nepropusni za vodu, ali propusni za vodenu paru [8].



Slika 7. Primjena TPS-a za proizvodnju razne ambalaže [13]

Korištenje TPS-a za proizvodnju biorazgradive plastike je poraslo i predmet je brojnih istraživanja u zadnjih dvadesetak godina. Međutim, termoplastični škrob ima dvije mane, afinitet prema vodi i loša mehanička svojstva. Kako bi se to popravilo, TPS-u se dodaju drugi materijali poput drugih sintetskih polimera ili soli bakra i cirkonija. Nakamura i suradnici [14] u svom istraživanju koristili su škrob kao biorazgradivo punilo za polietilen niske gustoće (LDPE). Pripremili su polietilenski film ispunjen škrobom koji postaje porozan nakon ekstrakcije škroba. Takav porozan film mikroorganizmi lako napadaju i brzo se zasićuje kisikom, čime se povećava biorazgradnja polimera biološkim i oksidativnim putem. Još jedna korisna primjena škroba je za malčiranje poljoprivrednih površina jer se takav film razgradi na bezopasne proizvode pri dodiru s mikroorganizmima iz tla. Pereira i suradnici su još 1998. godine u Journal of Material Science [15] govorili o upotrebi škroba u medicini, kao koštani cement, ili ono što je i danas veoma zastupljeno, kao nosač za dostavu lijeka.

Neka od svojstava materijala od termoplastičnog škroba uključuju:

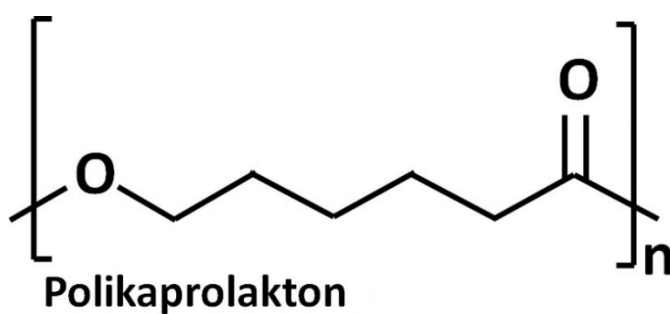
- Kompostabilnost,
- Visoka propusnost vodene pare,
- Niska termička stabilnost i
- Dobra barijera za transfer kisika.

Općenito, niska otpornost na vodu i varijacije mehaničkih svojstava pod utjecajem vlažnih uvjeta utječu na primjenu škroba u određenim primjenama. S obzirom da voda ima sposobnost plastificiranja, ponašanje materijala mijenja se s vlažnosti zraka. Snažan hidrofilni karakter i slaba mehanička svojstva glavne su mane u usporedbi s klasičnim sintetskim polimerima, pa ih tako čine neprimjerenim za upotrebu pri npr. pakiranju proizvoda. Međutim, ti nedostaci se mogu ukloniti raznim modifikacijama škroba. Umrežavanjem se dobivaju materijali slabo osjetljivi na vodu i visoke čvrstoće, a esterifikacijom škroba poboljšavaju se termoplastična svojstva, kao i toplinska stabilnost [8]. Postoji i drukčiji pristup poboljšanju funkcionalnih svojstava škrobnih filmova, a to je miješanje škroba s drugim polimerima

Osim termoplastičnog škroba, za ovaj rad značajna su još dva biorazgradiva polimera: prirodni biorazgradivi polimer - polilaktid (PLA), i sintetski biorazgradivi polimer – polikaprolakton (PCL) U daljnjem tekstu biti će nešto više govora o njima, kao i o polimernim mješavinama, tj. mješavinama dvaju ili više polimera.

2.1.3. Polikaprolakton, PCL

Polikaprolakton spada u sintetske biorazgradive polimere pa se dobiva kao i ostali sintetski polimeri iz sirove nafte. Struktura polikaprolaktona prikazana je na slici 8. Semikristalni je polimer s niskom temperaturom staklastog prijelaza od oko $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$. Kristalnost mu se smanjuje povećanjem molekulske mase, a pri sobnoj temperaturi PCL je u gumastom stanju.

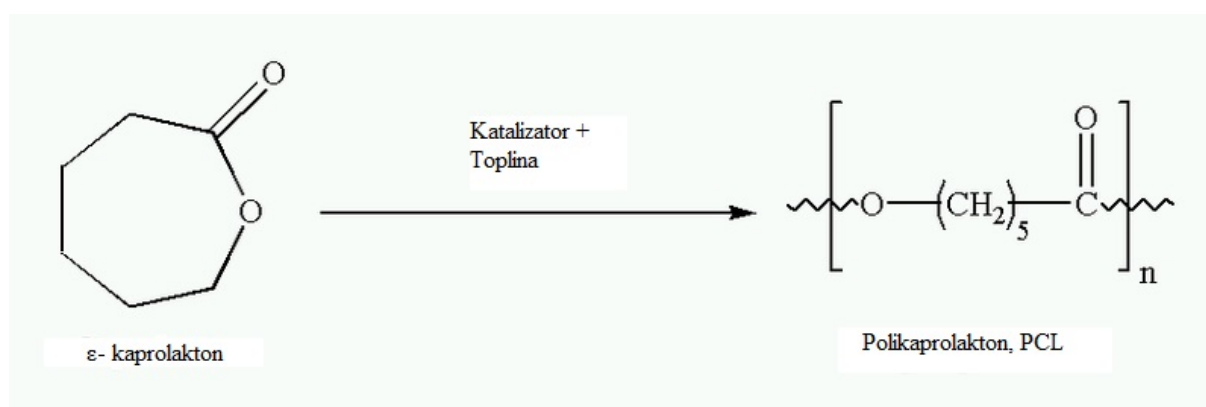


Slika 8. Struktura polikaprolaktona

U odnosu na uobičajene alifatske poliestere, ovo je veoma neobično svojstvo koje u velikoj mjeri doprinosi visokoj propusnosti PCL-a za mnoge terapijske lijekove. Zbog svoje spore razgradnje, visoke propusnosti za mnoge lijekove i netoksičnosti, polikaprolakton je prvotno istraživao kao sredstvo za isporuku lijekova/cjepiva tj. za manipulaciju brzine otpuštanja lijekova. Posjeduje nisku temperaturu taljenja od $57\text{--}64\text{ }^{\circ}\text{C}$, a prosječna molekulska masa varira od $3000\text{--}80\,000\text{ g mol}^{-1}$. Osim toga, PCL posjeduje i visoku toplinsku stabilnost.

Prema literaturi, testirani su alifatski poliesteri koji su imali temperaturu razgradnje između 235 i 255 °C, dok je kod PCL-a ona iznosila 350 °C. Polikaprolakton ima nisku vlačnu čvrstoću (23 MPa), ali iznimno veliko produljenje nakon loma (4700 %). PCL se može razgraditi pomoću živih organizama (bakterija i gljiva), ali nije razgradiv u životinjskom i ljudskom tijelu zbog nedostatka odgovarajućih enzima. Podliježe hidrolitičkoj razgradnji zbog prisustva hidrolitički nestabilnih alifatskih esterskih veza, međutim, razgradnja polikaprolaktona je prilično spora i može trajati i do 2-3 godine [8,16].

Polikaprolakton se dobiva polimerizacijom otvaranja prstena relativno jeftinog monomera ϵ -kaprolaktona uz prisustvo anionskih i kationskih katalizatora (slika 9.) Razlikujemo četiri vrste mehanizama koji utječu na polimerizaciju PCL-a, a to su anionski, kationski, koordinacijski i slobodno radikalski. Svaki mehanizam utječe na rezultirajuću molekulsku masu, distribuciju molekulske mase, položaj krajnjih grupa i kemijsku strukturu kopolimera.



Slika 9. Dobivanje polikaprolaktona: polimerizacija otvaranja prstena [17]

Pri sobnoj temperaturi, PCL je topljiv u kloroformu, diklormetanu, ugljikovom tetrakloridu, benzenu, toluenu, cikloheksanu i 2-nitropropanu. Ima nisku topljivost u acetonu, 2-butanonu, etil-acetatu, dimetilformamidu, a netopljiv je u alkoholu, petroleteru te dietil- eteru [18].

Polikaprolakton se može dodati drugim polimerima kako bi im se poboljša otpornost na lom i adhezija, a koristio se u kombinaciji s polimerima kao što su celulozni propionat, celulozni acetobutirat te poliklorat za manipuliranje vremena otpuštanja lijeka iz kapsula [12].

Još 1970-ih godina otkriveno je da je polikaprolakton osobito pogodan za miješanje i stvaranje polimernih mješavina na bazi PCL-a, te su kategorizirane tri vrste kompatibilnosti: prva koja pokazuje samo jednu temperaturu staklastog prijelaza T_g ; druga koja je mehanički kompatibilna, pokazuje T_g vrijednost svake komponente, ali sa superiornim mehaničkim svojstvima; i treća, nekompatibilna, pokazujući poboljšana svojstva materijala razdvojenih faza. Kompatibilnost PCL-a s drugim polimerima ovisi o korištenim omjerima i uglavnom se koristi za bolju kontrolu propusnosti sustava za prijenos, npr. kapsula lijekova. Kopolimeri PCL-a mogu se oblikovati koristeći razne monomere kao što su etilen- oksid, poli(vinil-klorid), kloropren, polistiren, itd [16].

Razgradnja polikaprolaktona je u razdoblju od 2 do 4 godine ovisno o početnoj molekulskoj masi [19]. Brzina hidrolize može se mijenjati kopolimerizacijom s drugim laktionima ili

glikolidima/laktidima [20]. Istraživanja su pokazala da se PCL razgrađuje u 2 stupnja. Prvi stupanj je ne-enzimsko cijepanje esterskih skupina, a drugi je razgradnja visoko kristaličnog polimera manje molekulske mase (manje od 3000) intercelularnim mehanizmima [21]. Primjena polikaprolaktona seže u mnoga područja kao što je proizvodnja ambalaže, modeliranje ili popravljivanje plastičnih predmeta. Dobra topljivost, nisko talište i izvanredna kompatibilnost polikaprolaktona s drugim polimernim materijalima usmjerili su mnoga istraživanja o potencijalnoj primjeni polikaprolaktona u biomedicini. Također, obzirom na njegova svojstva primjenu pronalazi i u različitim vrstama pakiranja (Slika 10) jer nakon uporabe može se relativno brzo razgraditi za razliku od drugih sintetskih polimera koji su ne razgradivi [22].

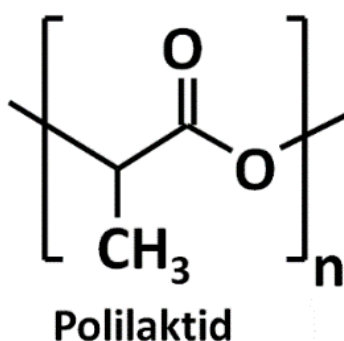


Slika 10. Upotreba PCL-a za proizvodnju folija [23]

Nedostatak polikaprolaktona je njegova krhkost i loša mehanička čvrstoća zbog niskog tališta i staklišta, a razlog tome je vrlo ograničena mogućnost rotacije manjih segmenata lanaca. Kako bi se poboljšala svojstva polikaprolaktona, provode se mnoga istraživanja usmjerena na miješanje polikaprolaktona s drugim polimerima. Kompatibilan je sa škrobom, miješa se u svrhu smanjenja cijene i povećanja razgradivosti [24].

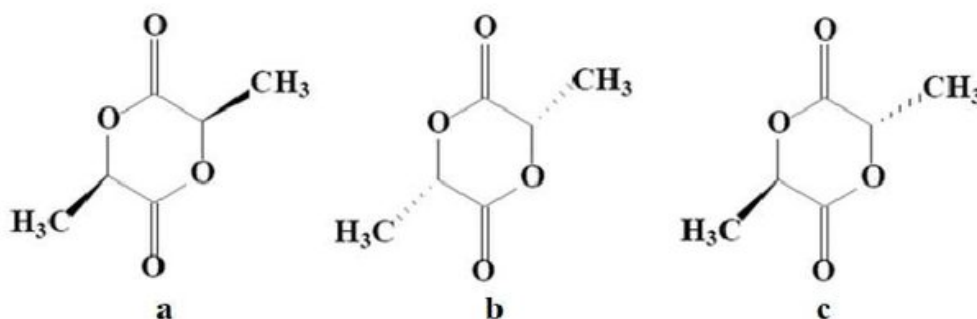
2.1.4. Polilaktid, PLA

Posljednjih nekoliko godina polilaktid (slika 11) je smatran jednim od najboljih alternativa konvencionalnoj plastici. Dobiva se iz prirodnih obnovljivih izvora (npr. škroba, kukuruza, šećerne trske), ali za razliku od plastike, biorazgradiv je i može se kompostirati. Temperatura taljenja kod polilaktida je pri 175°C, dok temperatura staklastog prijelaza iznosi 60 °C [25]. Polilaktid ima dobru vlačnu čvrstoću, malo istezanje i visok modul elastičnosti (oko 4.8 GPa) pa se smatra idealnim biomaterijalom za primjenu pri opterećenju, npr. za fiksiranje ortopedskih pomagala [8]. Njegova mehanička svojstva usporediva su onima polistirena (tzv. stiropora) i općenito polimera, ima nisku ili nikakvu toksičnost, a kao rezultat koristi se sve više pri pakiranju proizvoda. S druge strane, postoje i nedostaci koji sprečavaju njegovu masovnu primjenu, kao što su poteškoće pri obradi, niska temperaturna otpornost te visoka cijena, a zbog brzog starenja nastaje lomljiv materijal niske otpornosti na udarce [5,25].



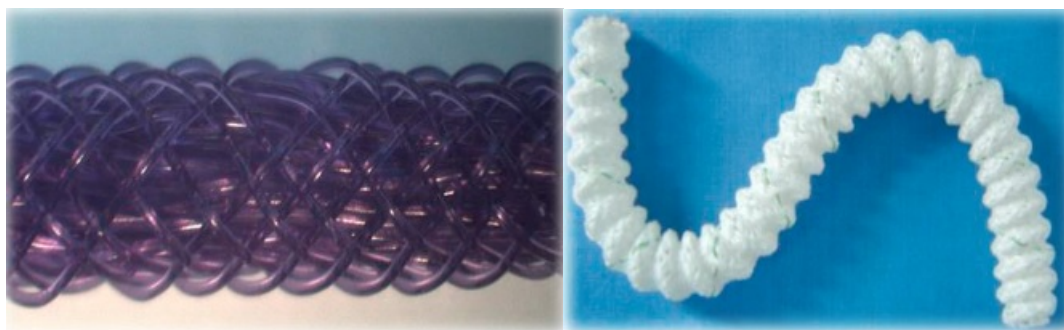
Slika 11. Struktura PLA

Osnovna konstitucijska jedinica PLA je mliječna kiselina, koja se dobiva fermentacijom ugljikohidrata prirodnog podrijetla. Polilaktid se dobiva direktnom polimerizacijom monomera D ili L izomera mliječne kiseline, ili polimerizacijom otvaranja prstena laktida. Prije procesa polimerizacije, katalitičkom depolimerizacijom niskomolekularnog PLA dobije se laktid, ciklički dimer mliječne kiseline. Mliječna kiselina ima L i D enantiomer pa zbog toga laktid može biti LL- laktid, D.D.- laktid i LD- laktid (mezolaktid), na temelju čega polimerizacijom laktida nastaju PLLA, PDLA i poli (L,D laktid) podrijetla (Slika 12) [26].



Slika 12. Struktura a) LL- laktida, b) D.D.- laktida, c) DL- laktida [27]

Ovisno o udjelu L i D laktida u strukturi polilaktida, mijenjaju se svojstva polilaktida. Polilaktid koji sadrži 93 % L-laktida je semikristalan, a PLA s udjelom L-laktida od 50 % do 93 % isključivo je amorfan. Udio pojedinog laktida u strukturi PLA utječe i na temperaturu tališta nastalih kristala. PLA polimeriziran iz racemične smjese ima temperaturu tališta znatno višu u odnosu na 100 % PLLA ili PDLA [22]. Zbog svojih zavidnih svojstva, PLA poželjni je polimernim materijalom u biomedicini i farmaceutskoj industriji gdje se koristi kao materijal za umetke u tijelu gdje se može resorbirati, kao zavoj za rane, vaskularne proteze, ligamente, umetak za fiksiranje kostiju i kao nosač lijekova, slika 13.



Slika 13. PLA u izradi implantanta-ligament (lijevo) i vaskularna proteza (desno) [28]

Također, koristi se u okolišu kao ekološki prihvatljiva plastika (slika 14), iako je ta primjena još uvijek ograničena i još se uvijek istražuje zbog visoke cijene ovog materijala i spore degradacije u odnosu na akumulaciju plastičnog otpada [29]. Primjena PLA u svakodnevnim i biomedicinskim proizvodima ne ovisi samo o dobrim mehaničkim svojstvima, već i o površinskim svojstvima kao što su: hidrofilnost, hrapavost površine i reaktivnost. Modifikacijom unutrašnjosti, polilaktidu se poboljšava žilavost i brzina degradacije, dok se modifikacijom površine kontroliraju svojstva hidrofilnosti, hrapavosti i uvode se reaktivne skupine što je ključno za primjenu u biomedicini [30].

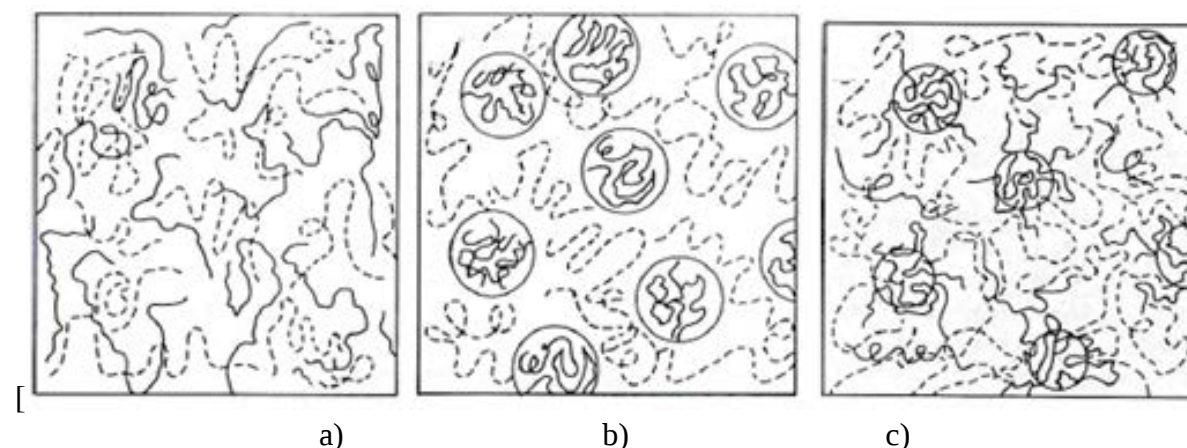


Slika 14. Upotreba PLA u proizvodnji plastike

2.2. Polimerne mješavine

Polimerne mješavine su smjese dvaju ili više polimera koje daju novi materijal poboljšanih fizikalnih svojstava. Miješanje polimera veoma je pogodno jer ono predstavlja jednostavnu i ekonomski isplativu metodu dobivanja polimernih materijala koji imaju široku komercijalnu primjenu. Ovisno o željenoj namjeni, odabirom različitih polimera dobiva se mješavina sa svojstvima idealnim za tu određenu primjenu. Danas je ogroman pritisak na tržište te proizvođač mora ponuditi bolje i ekonomičnije materijale s puno boljim svojstvima u odnosu na komercijalne metale i polimere. Iako je cijena neobrađene plastike po kg skuplja od metala cijena proizvodnje je manja. Polimeri su otporni na koroziju, imaju dobar omjer mase i čvrstoće (manja potrošnja goriva u automobilima i aeroindustriji), te se koriste za široki raspon proizvoda, od onih poput plastičnih posuda za domaćinstvo, interijera i eksterijera za automobile do medicinske i avio industrije [31].

Razvoj i komercijalizacija novog polimera je uglavnom vremenski i ekonomski veoma zahtjevan proces, međutim, primjenom polimernih mješavina koje su jeftine za proizvodnju, moguće je smanjenje vremena komercijalizacije materijala na samo dvije do tri godine. Koliko su polimerne mješavine zastupljene pokazuje i podatak da je 2010. godine 50 % ukupne proizvodnje plastike zauzela proizvodnja polimernih mješavina. Danas je industrija polimera visoko sofisticirana, strojevi za ubrizgavanje imaju veoma visoke performanse, a dostupni su i ekstruderi koji omogućuju detektiranje i manipuliranje razdvajanje faza i promjenama viskoznosti tijekom faze obrade polimera. Iako polimerne mješavine mogu uvelike poboljšati svojstva polimera, danas se očekuje da one rade pod nekim određenim uvjetima (npr. mehaničkim, toplinskim) što stvara velike izazove jer materijali moraju odlično funkcionirati na samoj gornjoj granici dobivenih svojstava. Svojstva polimernih mješavina općenito su kontrolirana svojstvima komponenata, odnosno njihovim međudjelovanjima te morfologijom mješavina [31]. Mješljivost tih komponenata određuje strukturu polimerne mješavine koja može biti mješljiva, nemješljiva ili djelomično mješljiva kao što je shematski prikazano na slici 15.



Slika 15. Polimerne mješavine; a) mješljiva mješavina polimera A (puna linija) i polimera B (iscrtkana linija), b) nemješljiva mješavina polimera A i B, c) djelomično mješljiva mješavina polimera A i B [31]

Mješljive polimerne mješavine su homogene na molekularnoj razini. Kod takvih mješavina između polimera postoje interakcije za svladavanje međumolekulne kohezijske sile pojedinog

polimera. Zbog tih specifičnih interakcija između funkcionalnih skupina na jednom polimeru s funkcionalnim skupinama drugog polimera, nastaju privlačenja polimer-polimer. No, kako je potpuna mješljivost prilično rijedak slučaj, u praksi najčešće susrećemo nemješljive polimerne mješavine. Kod njih dolazi do izdvajanja dviju zasebnih faza i nastajanja heterogene strukture što vrlo često rezultira pogoršanjem svojstava, naročito mehaničkih, u odnosu na polazne polimere. Za primjenu heterogenih, odnosno nemješljivih smjesa, potrebna je kompatibilizacija [32]. Djelomično mješljive polimerne mješavine također podrazumijevaju formiranje dvofaznih sustava, no u ovom slučaju molekule jednog polimera „ulaze“ u fazu drugog polimera [31].

Najčešći razlog miješanja polimera je razvoj novih materijala s poboljšanim mehaničkim svojstvima. Mehanička svojstva polimernih materijala ovise ponajprije o mehaničkim svojstvima komponenata, morfologiji faza i to veličini, obliku i raspodijeljenosti disperzne faze te o međufaznoj adheziji. Morfologija faza ovisit će o procesnim uvjetima miješanja polimera, odnosno vrsti i načinu miješanja, brzini te temperaturi miješanja, reološkim svojstvima komponenata te međupovršinskoj napetosti između faza. Nemješljivost komponenata rezultirat će materijalom koji je sklon lomu zbog slabih interakcija na međupovršini i zbog slabog prijenosa naprezanja kroz graničnu površinu [33].

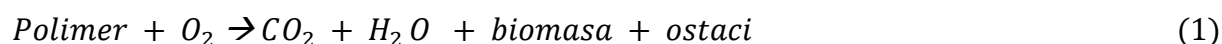
Kompatibilizacija polimernih faza određuje svojstva heterogenih polimernih mješavina. Granica između polimernih faza u polimernom sistemu karakterizirana je površinskom napetošću, te kada se ona približava nuli, omogućava se mješljivost. Drugim riječima, ako postoji visoka adhezija na granici faza, polimerna mješavina biti će mješljiva. Velika površinska napetost dovodi do razdvajanja faza, pri čemu se čestice u fazama razdvajaju i rastu, što na kraju dovodi do slabljenja mehaničkih svojstava. Površinska napetost može se smanjiti dodavanjem aktivnih komponenti tj. kompatibilizatora [32]. Kompatibilizatori funkcioniraju na način da smanjuju energiju aktivacije između polimera u nemješljivom polimernom sustavu te tako omogućuju bolje povezivanje i bolja mehanička svojstva. Razlikuju se dva osnovna načina kompatibilizacije nemješljivih polimera: dodatak odgovarajućeg blok ili cijepljenog kopolimera (nereaktivna kompatibilizacija) i dodatak reaktivnog polimera (reaktivna kompatibilizacija) [31].

2.3. Biorazgradnja

Pod pojmom biorazgradnja smatramo proces razgradnje polimera pomoću živih organizama, kao što su bakterije, gljive ili alge, u svrhu dobivanja produkata razgradnje: ugljikovog dioksida, vode, metana i biomase. Bakterije važne za proces biorazgradnje su *Bacillus* (proizvodi endospore debelih stijenki otporne na toplinu, radijaciju i kemijsku dizenfekciju), *Pseudomonas*, *Klebsiella*, *Actinomyces*, *Nocardia*, *Streptomyces*, *Thermoactinomyces*, *Micromonospora*, *Mycobacterium*, *Rhodococcus*, *Flavobacterium*, *Comamonas*, *Escherichia*, *Azotobacter* i *Alcaligenes* [25].

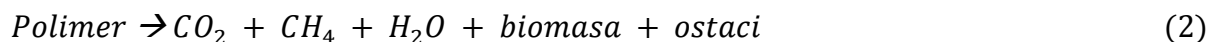
Razlikujemo dva načina biorazgradnje: aerobnu i anaerobnu biorazgradnju.

Aerobna biorazgradnja:



Ako je prisutan kisik, odvija se aerobna razgradnja i stvara se ugljikov dioksid, a konačni produkt je kompost sastavljen od minerala i kompleksnih organskih tvari [7,9].

Anaerobna biorazgradnja:



Do anaerobne razgradnje dolazi u četiri stupnja: hidroliza, acidogeneza, acetogeneza i metanogeneza. Hidroliza je kemijska reakcija u kojoj se voda rastavlja na H^+ katione i OH^- anione. Hidroliza se uglavnom koristi za rastavljanje većih polimera kao što su proteini, masti i ugljikohidrati, na manje molekule, npr. aminokiseline, masne kiseline i jednostavne šećere. Ukoliko pri razgradnji nema kisika, dolazi do anaerobne biorazgradnje i stvara se nusprodukt metan, koji se može iskoristiti kao energija [25,6]. Kada dođe do prijelaza biorazgradivih materijala ili biomase u plinove (npr. CO_2 , metan, itd.), vodu, soli, minerale i ostatke biomase, proces se naziva mineralizacija, a završava kada se sav biorazgradivi materijal ili biomasa potroše i ugljik se pretvori u CO_2 [25].

Biorazgradivi materijali pokazali su sposobnost razlaganja u okolini u kojoj je materijal odložen u roku jedne godine, putem prirodnih bioloških proces u netoksično tlo s određenim sadržajem ugljika, vode ili ugljikovog dioksida. Najvažniji faktor kod biorazgradnje polimernih materijala je njihova kemijska struktura, ali su bitni i fizikalna i fizikalno-mehanička svojstva, npr. molekulska masa, poroznost, elastičnost i morfologija (kristalni i amorfni).

Osim toga, faktor bez kojeg nema biorazgradnje, tj. rasta mikroorganizama je temperatura, a bitni su i izvori ugljika i dušika, kao i pH. Neke od gljiva koje sudjeluju u procesu biorazgradnje su *Sporotrichum*, *Talaromyces*, *Phanerochaete*, *Ganoderma*, *Thermoascus*, itd [25].

Prema jednom radu [34], postoje četiri faze biorazgradnje plastike:

1. **Aerobna:** U prvih nekoliko dana nakuplja se vlaga i uspostavljaju se aerobni mikroorganizmi. Zbog bubrenja molekularne strukture dolazi do slabljenja polimera i brzog početka aerobne degradacije. Kisik se zamjenjuje s ugljikovim dioksidom.
2. **Anaerobna:** Dva tjedna, do 6 mjeseci kasnije, koncentracija O_2 opada i počinje anaerobni proces. Na početku faze mikroorganizmi rastavljaju velike polimere u jednostavne monomere enzimskim procesom. Vlažni monomeri miješaju se s aditivima u organskoj plastici i dolazi do daljnjeg bubrenja i otvaranja polimernih lanaca. Počinje acidogeneza pri kojoj se jednostavni monomeri pretvaraju u masne kiseline. U ovoj fazi dolazi do brzog stvaranja ugljikovog dioksida.
3. **Anaerobna: metanogenska, nestabilna faza:** Od 6- 18 mjeseci, mikroorganizmi i dalje rastu, jedu polimerne lance i stvaraju sve veća molekularna mjesta. Kreće acetogeneza u kojoj se masne kiseline pretvaraju u octenu kiselinu, CO_2 i H_2 . Postupno se smanjuje koncentracija CO_2 , a raste koncentracija H_2 .
4. **Anaerobna: metanogenska, stabilna faza:** Od 1- 5 godina, počinje posljednja faza razgradnje, metanogeneza. Dok mikroorganizmi jedu ostatke polimerne površine, acetati se pretvaraju u metan i CO_2 , a H_2 se troši. Metan se može pretvoriti u energetske učinkovitu biotehnologiju.

2.4. Kompostiranje

Glavna prednost biorazgradivih polimera je mogućnost kompostiranja pomoću organskog otpada te obogaćivanje tla, čime se ujedno smanjuje količina odložene plastike i cijena njena uklanjanja [25]. Ciklus života biorazgradivih polimera vidljiv je na slici 16.



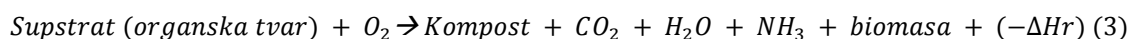
Slika 16. Prikaz životnog ciklusa biorazgradivih proizvoda; mehaničko recikliranje (lijevo) i organsko recikliranje (desno) [35]

Kompostiranje ili aerobna razgradnja čvrstog otpada, predstavlja kontrolirani biokemijski proces u kojem dolazi do pretvorbe organske tvari u stabilan produkt (kompost) koji se koristi kao organsko gnojivo ili za oplemenjivanje tla. Upravo je ljudska kontrola procesa razgradnje ono što razdvaja pojam kompostiranja od prirodne razgradnje organskih tvari.

2.4.1. Proces kompostiranja

U prirodi razgradnja organskog otpada počinje čim taj otpad i nastane. Pod utjecajem prirodnih uvjeta, gliste, oblići i ostali insekti poput grinja, mrava i buba započinju kidanje organske materije na manje čestice, i tako omogućuje bolju razgradnju pomoću mikroorganizama.

Razgradnja se odvija pomoću različitih vrsta mezofilnih i termofilnih mikroorganizama kao što su bakterije i gljive, pri aerobnim uvjetima. Tijekom procesa kompostiranja dominiraju bakterije, a broj gljiva postepeno se smanjuje. Bakterije i gljive koje razgrađuju organsku tvar prisutni su u supstratima za kompostiranje te u vodi, zraku i tlu. Proces kompostiranja prikazan je općom jednačbom [3]:



Supstrati u procesu kompostiranja su najčešće biogeni, tj. životinjskog, biljnog ili mikrobiološkog podrijetla, s tim da je najveći udio biljnih supstrata, dok životinjska tkiva i mikrobne komponente čine tek manje frakcije neke mješavine, ali nutritivno najbogatije [1].

Kompostni materijali moraju imati visoku stopu biodegradacije i disintegracije u određenom vremenskom roku pri pogodnim uvjetima za kompostiranje, bez ikakvog štetnog utjecaja na sam proces kompostiranja ili kvalitetu dobivenog komposta [1]. U prirodi sam proces ovisi o mnogo faktora (kvaliteta supstrata, temperatura, vlaga, itd.) na koje ne možemo utjecati i koji su podložni čestim promjena, pa je zbog toga otežano ispitivanje, ali u globalu, proces kompostiranja odvija se u četiri faze, koje su i grafički prikazane na slici 18 [1].

1. Mezofilna faza (25-40 °C)

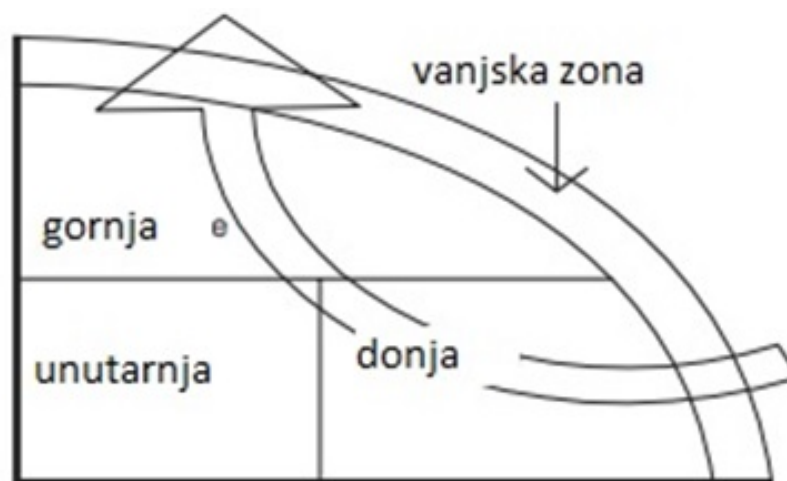
U ovoj fazi, koja se još naziva i početna, energetski bogati, lako razgradivi spojevi poput šećera i proteina razgrađuju se pomoću bakterija, gljiva i aktinobakterija, koji se zajednički nazivaju primarni razgrađivači. Ukoliko nema značajnih mehaničkih utjecaja (npr. učestalo miješanje) razvijaju se i kompostni crvi, grinje, stonoge, itd. koji djeluju kao katalizatori. Ovisno o metodi kompostiranja, ove životinje imaju ili zanemariv, ili kao kod vermikomposta, značajan utjecaj. Broj mezofilnih organizama u početnom supstratu veći je od broja termofilnih organizama za tri reda veličine, a do porasta temperature u kompostu dolazi baš zbog njihove metaboličke aktivnosti.

2. Termofilna faza (35-65 °C)

Organizmi prilagođeni višim temperaturama dobivaju prednost i postupno gotovo u potpunosti zamijene mezofilne organizme, a pritom razgrađuju i preostali lako razgradivi supstrat. Razgradnja je veoma brza i ubrzava sve dok se ne postigne temperatura od 62 °C. Termofilne gljive imaju optimalan rast između 35 i 55 °C dok više temperature uglavnom prekidaju njihov rast.

Poznato je da termotolerantne i termofilne bakterije i aktinobakterije ostaju aktivne i pri višim temperaturama. Iako većina mikroorganizama biva uništena pri temperaturi iznad 65 °C, ona može preći i 80 °C. Ovakav konačni porast temperature vjerojatno nije zbog mikrobne aktivnosti, već je zbog učinka abiotičke egzotermne reakcije u kojoj bi mogli djelovati temperaturno stabilni enzimi aktinobakterija.

U samom kompostu nisu svuda jednake temperature, pa je od velike važnosti redovito miješanje čime se osigurava dovođenje svakog dijela supstrata u centralni dio, gdje je temperatura najviša. S mikrobiološkog stajališta, razlikuju se četiri zone u kompostu (slika 17). Vanjska zona je najhladnija i dobro je opskrbljena kisikom; unutarnja zona je slabo opskrbljena kisikom; u donjoj zoni je temperatura visoka, i dobra je opskrba kisikom, dok je gornja zona najtoplija i uglavnom je dobro opskrbljena kisikom.



Slika 17. Zone u kompostu [1]

Termofilna faza je važna u pogledu higijenizacije. Ljudski i biljni patogeni su uništeni, kao i sjeme korova i ličinke kukaca. Osim visoke temperatura izuzetno su važne i prisutne aktinobakterije koje stvaraju antibiotike. Nedostatak postizanja temperatura iznad 70°C je uništavanje većine mezofilnih organizama čime je otežana njihova ponovna aktivacija u sljedećoj fazi.

3. Faza hlađenja (druga mezofilna faza)

Kada zbog iscrpljivanja supstrata aktivnost termofilnih organizama prestane, temperatura počinje opadati. Mezofilni organizmi se ponovno aktiviraju u supstratu, bilo iz preživjelih spora, širenjem iz mikro šupljina, ili iz vanjske inokulacije. Iako u prvoj fazi dominiraju organizmi sa sposobnošću razgradnje šećera, oligosaharida i proteina, druga mezofilna faza je karakterizirana porastom broja organizama koji razgrađuju škrob ili celulozu, a među njima su i bakterije i gljive.

4. Faza zrenja

Tijekom faze zrenja, kvaliteta supstrata opada, a sastav mikrobne zajednice u nekoliko uzastopnih navrata se u potpunosti mijenja. U većini slučajeva broj gljiva raste, dok bakterija opada. Nastaju spojevi koji nisu daljnje razgradivi, npr. lignin- humus kompleksi, te oni prevladavaju [1].

Ovisno o sastavu supstrata i sustavu u kojem je provedeno kompostiranje, određuje se trajanje pojedine faze. Pravi stupanj zrelosti komposta najjednostavnije se utvrđuje izgledom i mirisom. Ako se u dubini komposta ne mogu prepoznati početne tvari iz kojih je napravljen i kada masa postigne ujednačen izgled, grumenast tamne boje, kada više ne pokazuje karakteristike tvari u raspadanju, te kada je postigao miris tipičan za šumsko tlo, može se reći da je proces gotov [36].

Cjelokupni proces kompostiranja može se podijeliti u tri faze:

1. Priprema sirovine (predprocesiranje),
2. Sam proces kompostiranja i
3. Ocjena i poboljšavanje finalnog produkta (postprocesiranje).

Kako bi se ublažio antropogeni utjecaj na okoliš, počinje se razvrstavati otpad, a time i organske tvari koje se mogu iskoristiti za kompost. Kompost koji se koristi za ishranu biljaka i obogaćivanje tla može se podijeliti na tri vrste ili klase: biokompost nastao prikupljanjem organskih ostataka iz kućanstva, zeleni kompost nastao kompostiranjem ciljano sakupljenih ostataka s obradivih površina i parkova, i miješani kompost koji nastaje iz nerazvrstanog komposta. Prema *Pravilniku o nusproizvodima i ukidanju statusa otpada (NN 117/14.)*, jasno su definirane dopuštene namjene korištenja otpada nastao oporabom, tj. komposta [37]:

1. Kompost klase I. namijenjen je korištenju u ekološkoj proizvodnji na način propisan posebnim propisom koji uređuje ekološku proizvodnju i korištenju u poljoprivredi na način propisan posebnim propisom koji uređuje gnojivo i poboljšivače tla.
2. Kompost klase II. namijenjen je korištenju u poljoprivredi na način propisan posebnim propisom koji uređuje gnojivo i poboljšivače tla.
3. Kompost klase III. namijenjen je korištenju na tlu koje se ne koristi za proizvodnju hrane, na šumskom odnosno parkovnom zemljištu, za potrebe uređenja odnosno rekultivacije zemljišta i za izradu završnog rekultivacijskog sloja odlagališta.

Za razliku od prve dvije klase, kompost klase III može se koristiti samo kao pokrov na nasipima, zaštita od erozije vodom i kao izolacijski materijal za sprječavanje buke na autocestama [36].

Pravilnik o zaštiti poljoprivrednog zemljišta od onečišćenja (NN 9/14.) regulira koncentraciju onečišćenja koja je dozvoljena u kompostu, a pod onečišćenjima se vode kadmij, krom, bakar, živa, nikal, olovo, cink [38].

Pregled nekih tvari u kompostnoj masi, njihov odnos ugljika i dušika o kojem će nešto kasnije biti riječi, sposobnost razgradnje te njihova vlažnost prikazan je u tablici 1.

Tablica 1. Značajke nekih materijala za izradu komposta [36]

Materijal	C/N odnos	Sposobnost razgradnje	Vlažnost u izvornom obliku
Lišće johe i jasena	25-30	dobra	srednja
Lišće lipe, bukve i hrasta	40-60	dobra	srednja
Borove iglice	30	srednja	slaba
Lišće i korijenje krumpira	25-30	dobra	dobra nakon uvenuća
Sitnije grane iz vrta i voćnjaka	30-60	dobra	srednja do prevelika
Pokošena trava	12-25	dobra	dobra nakon uvenuća
Slama	20-30	dobra	vrlo loša
Kora drveća	100-130	srednja	loša
Ostaci od obrezivanja u voćnjaku	100-150	loša	vrlo loša
Ostaci iz vrta	13	dobra	prevelika
Otpaci iz kuhinje	12-20	dobra	općenito prevelika
Talog kave	25-30	dobra	dobra
Vinska komina	40-60	dobra	loša
Kokošji gnoj	13-18	dobra	vrlo loša
Ostaci od prešanja voćaka	30-80	srednje dobra	loša

Pri pripremi kompostne mase moramo imati na umu da se svaka tvar ne može kompostirati (plastika, staklo, itd.), ili se ne smije nalaziti u kompostu zbog svoje štetnosti, kao npr. gore navedena onečišćenja. Tvari u kompostnoj masi ne smiju negativno utjecati na plodnost tla koji će biti obogaćen pripremljenim kompostom, ili biti otrovne za biljke, životinje i čovjeka. Ako se kompostna masa neadekvatno pripremi, ona može u tlu povećati sadržaj biljnih patogena, sjemenki korova ili otrovnih organskih ili anorganskih onečišćenja. Čest slučaj u kompostu pripremljenom za osobne pripreme je prisutnost nepoželjnih patogenih organizama, kao što su opasne bakterije *Eshericihia coli*, *Clostridium perfringens*, *Campilobacter spp.* itd. Ukoliko je kompostna masa pripremljena dobro, gotov kompost u tlu može povećati razine organskih tvari, zaštititi uzgajane biljke od bolesti, te im se osiguravaju svi hranjivi elementi

potrebni za pravilan rast. Otpad primjeren za kompostiranje čine jednogodišnje ili višegodišnje biljke, otpalo lišće, voće i povrće, košena trava, tanje grane od obrezivanja višegodišnjih nasada, kruti stajski gnoj od domaćih životinja, sijeno i slama, piljevina, komina od prerade grožđa i maslina, soc od kave, morska trava oprana od soli, itd. S druge strane, postoji i velik broj tvari koje bi trebalo izbjegavati i ne stavljati u kompostnu masu, npr. kosti, ugljen i brikete, kuhani otpad od hrane, mliječne proizvode, lijekove, izmet pasa i mačaka, lišće oraha, ulja i masti itd. [36,39].

2.4.2. Plinovi tijekom procesa kompostiranja

Iako je kompostiranje predstavljeno kao ekološki prihvatljiva i održiva alternativa upravljanju i recikliranju organskim čvrstim tvarima, postoje i neki negativni utjecaji na okoliš. Tijekom procesa kompostiranja dolazi do oslobađanja amonijaka (NH_3) i stakleničkih plinova, tj. ugljikovog dioksida (CO_2) i u manjim količinama metana (CH_4) te dušikovog oksida (N_2O) koji utječu na globalno zatopljenje, dok amonijak u vodi i na tlu može uzrokovati eutrofikaciju i zakiseljavanje tla. Neki od organizama u kompostnoj masi, npr. gliste koje pomažu razgradnji organskih tvari, same ne proizvode ili proizvode neznatne količine amonijaka i stakleničkih plinova, ali mogu u velikoj mjeri utjecati na fizikalno- kemijska svojstva supstrata, čime indirektno utječu na proces proizvodnje plinova i emisije amonijaka i stakleničkih plinova. Međutim, dodavanjem slame trske u procesu kompostiranja emisije amonijaka i staklenički plinovi mogu se znatno smanjiti [2].

Amonijak je jedan od glavnih krivaca za širenje neugodnih mirisa i atmosfersko zagađenje pri kompostiranju kompostne mase sa visokim sadržajem dušika. Može utjecati negativno na vegetaciju, te prijeći u dušikov oksid, snažan staklenički plin.

Nekoliko studija pokazalo je da su temperatura, pH i početni sadržaj dušika najvažniji faktori koji utječu na količinu ispuštenog dušika. Prema izvještajima, visoka temperatura inhibira nitrifikaciju, čime se povećava mogućnost isparavanja amonijaka. Beck- Friis i suradnici [40] uočili su početak emisije amonijaka pri kombinaciji termofilne temperature ($>45\text{ }^\circ\text{C}$) i visokog pH (oko 9) u kompostnoj masi, čime se inicijalni sadržaj dušika smanjuje za 24- 33 % u masi. Slične rezultate zabilježili su i Cronje i suradnici [41], gdje su u kompostnim organskim masama s početnim pH < 6.2 imali gubitak dušika manji od 4 %. Važno je napomenuti da je u praksi pH u kompostu teško kontrolirati, dok je s temperaturom nešto lakše. Neki drugi radovi koristili su isprekidanu aeraciju i time smanjili emisije amonijaka, međutim, time se smanjuje dovod kisika u aerobni proces i smanjenje biološke aktivnosti. Pagans i suradnici u svom istraživanju [42] došli su do sličnih zaključaka, te da bi se emisije amonijaka mogle smanjiti sanitizacijom komposta prije njegove upotrebe najbolje nakon termofilne faze.

Tijekom procesa kompostiranja nastaje i staklenički plin ugljikov dioksid (CO_2), bezbojni plin, pri nižim koncentracijama bez mirisa, dok kod većih ima oštar, kiselkast miris. Ugljikov dioksid je plin koji zadržava toplinu. Općenito, to je pozitivno svojstvo jer ljudi i životinje ne bi preživjeli bez topline na Zemlji. Međutim, od Industrijske revolucije u 19. stoljeću, izgaranjem fosilnih goriva velike količine došle su u atmosferu i dovele do globalnog zatopljenja, koje nam danas prijeti više nego ikada. Tisućama godina koncentracija CO_2 u atmosferi iznosila je između 200 i 300 ppm-a, dok je 2017. godine narasla do gotovo 400 ppm-a i raste. Ugljikov dioksid u kompostu dovodi do smanjenja organske tvari, a proizvode

ga bakterije za vrijeme procesa truljenja i fermentiranja kada se dio postojećeg ugljika oksidira [43].

2.4.3. Čimbenici koji utječu na proces kompostiranja

Kompost se dobiva procesom u kojem su zastupljeni biljni i životinjski „materijali“ s početnim omjerom ugljika i dušika između 25:1 do 35:1 (u nekim izvorima i do 40:1). Temperatura kompostne mase mora osigurati biološku stabilizaciju, uklanjanje patogenih mikroorganizama i klijabilnih sjemenki bilja iz otpada u trajanju najmanje 14 dana pri temperaturi 55 °C i do 7 dana pri temperaturi 65 °C, te da temperatura kompostiranja ne prelazi 75 °C [37]. Čimbenici koji utječu na proces kompostiranja detaljnije su opisani u daljnjem tekstu.

C/N omjer

Omjer ugljika i dušika pri kompostiranju veoma je bitan i u izravnom je odnosu sa temperaturom kompostiranja. Ugljik je kod mikroorganizama bitan za dobivanje energije, a dušik za sintezu proteina. Ukoliko je omjer prevelik, rast mikroorganizama biti će usporen, a u konačnici će dobiveni kompost biti osiromašen dušikom i neće moći obogatiti tlo i rast biljaka. S druge strane, ukoliko je omjer prenizak, pogotovo niži od 20:1, dolazi do gubitka dušika hlapljenjem amonijaka. Prema tome, optimalan omjer C:N je između 25 do 35:1. Omjer se kontinuirano smanjuje zbog biološke mineralizacije organskih ugljikovih spojeva i oslobađanja CO₂. Dodavanjem biorazgradivog otpada koji sadrži veće količine dušika, odnosno ugljika možemo povećati ili smanjiti C/N omjer [3,4].

Sadržaj vlage u supstratu

Optimalan sadržaj vlage u supstratu je oko 50 - 60%, ali ovisno o fizikalnom svojstvu otpada, veličini čestica i sustavu u kojem se kompostiranje provodi, može varirati od 36 - 65%. Prenizak sadržaj vlage (ispod 30%) utjecao bi na aktivnost mikroorganizama i otežao razgradnju organskih tvari te doveo do biološki nestabilnog produkta, dok bi previsok sadržaj smanjio brzinu kompostiranja i zbog smanjenog prijenosa kisika doveo do anaerobne razgradnje [3,4].

Protok zraka

Jedan od ključnih parametara za uspješno kompostiranje je doprema kisika tj. aeracija, koja je povezana sa količinom organske tvari u kompostnom materijalu. Što je više organske tvari, veća je potrošnja kisika. Aerobni uvjeti se postižu prozračivanjem, čime se omogućuje i kontrola temperature i vlažnosti materijala. Idealna koncentracija kisika u kompostu je 18 %, a ako taj postotak padne, aktivnost mikroorganizama biti će ograničena, doći će do stvaranja anaerobnih uvjeta i razvit će se neugodan miris. Razlikujemo tri vrste aeracije: prirodna, pasivna i prisilna [3,4].

Temperatura

Temperatura kompostnog materijala direktno utječe na rast mikroorganizama. Tijekom biorazgradnje, mikroorganizmi oksidacijom organske tvari oslobađaju toplinu. Poznato je da termofilne bakterije uspješnije razgrađuju organske tvari od mezofilnih bakterija. U prvoj fazi kompostiranja, temperatura je slična okolišnoj, dok već nakon jednog ili dva dana pod

utjecajem mezofilnih bakterija temperatura raste na 50-65 °C. Time se postižu uvjeti za uništavanje većine patogenih bakterija kroz 5-6 dana [3,4].

pH vrijednost

Općenito govoreći, najpovoljnija pH vrijednost za mikroorganizme je neutralna ili slabo alkalna, dok i previsoka i preniska pH vrijednost može otežati stvaranje komposta. Osim toga, pH utječe i na gubitak dušika, kada je vrijednost pH preko 7, doći će do isparavanja dušika u obliku amonijaka. Vrijednost pH od 6-7 pogodna je za razvoj bakterija, dok vrijednosti između 5.5 i 8 pogoduju rastu gljiva. Tijekom procesa kompostiranja vrijednost pH se mijenja zbog promjene kemijskog sastava kompostne mase [3,4]. Tablica 2 prikazuje prihvatljive i idealne vrijednosti čimbenika kompostiranja.

Tablica 2. Prihvatljive i idealne vrijednosti čimbenika kompostiranja [4]

Čimbenik	Prihvatljiva vrijednost	Idealna vrijednost
C/N omjer [%]	20:1 – 40:1	25:1 – 35:1
Vlaga [%]	40-65	45-60
Kisik [%]	>5	>10
Temperatura	43-66°C	55-60°C
pH	5.5-9.0	6.5-8.0
Poroznost [%]	45-65	45-65
Gustoća [kg/m³]	600	600

2.4.4. Sustavi za kompostiranje

Sustavi za kompostiranje mogu biti otvoreni (nereaktorski) i zatvoreni (reaktorski), prikazani na slikama 18 i 19, a koji će biti korišten ovisi o nekoliko faktora, kao što su: vrsta otpada, raspoloživi prostor, zakonski propisi te ekonomska isplativost. Nereaktorski sustav je ekonomski isplativiji i proces je jednostavniji, ne zahtijevaju veliko ulaganje i imaju veći kapacitet no traje puno duže, ne mogu se kontrolirati sve sastavnice (vremenski uvjeti, koncentracija kisika, miješanje) i dolazi do emisije plinova i neugodnih mirisa. S druge strane, postoje reaktorski sustavi u kojima se proces odvija kontinuirano ili šaržno, a reaktori za kompostiranje su u vertikalnim ili horizontalnim izvedbama, uglavnom toplinski izolirani (adijabatski proces). Reaktorski sustavi omogućuju kontrolu prozračivanja, temperature i vlažnosti, i prisutan je manji gubitak plinova. Nedostatci kod takvih sustava su visoka cijena izrade reaktora, dodatna mehanička oprema i mala količina otpada koja se može obraditi u jednoj šarži [3].

Otvoreni sustavi kompostiranja uključuju pasivno kompostiranje u hrpama/ naslagama, kompostiranje u dugačkim kamarama s miješanjem, kompostiranje u statičnim kamarama s pasivnim aeriranjem i kompostiranje u statičnim kamarama s aktivnim aeriranjem. Zadnja dva načina su posebna jer su na dnu kompostne hrpe smještene perforirane cijevi kroz koje zrak ulazi u kompostnu hrpu. Razlika je u tome da se u aktivnom aeriranju zrak upuhuje u kompostnu hrpu, a pri pasivnom aeriranju izmjena plinova teče spontano. Zatvoreni sustavi kompostiranja mogu se podijeliti na zatvorene posude koje su primjerene za kompostiranje u malim količinama, zatvorene prostore, kontejnere s pokretnim dnom, vertikalne bioreaktore, rotirajuće bioreaktore i prenosive kontejnere. Minimalni volumen kompostnog materijala je 1 m^3 , jer se pri manjem volumenu gubi previše topline. Kontejneri s pokretnim dnom su zatvoreni sustavi u koje s jedne strane ulazi sirovina, a s druge strane izlazi kompost. Opremljeni su sondama, a miješanje i vlaženje kompostne mase je automatizirano. Okomiti bioreaktori građeni su kao silosi i pune se na vrhu. Prednost im je ušteda prostora, ali zbijanje kompostne mase uslijed gravitacije predstavlja nedostatak. Rotirajući bioreaktori imaju najkraće vrijeme aktivnog kompostiranja zbog dobrog miješanja mase i prozračivanja. Prenosivi kontejneri obično su veličine kamionske prikolice, a pogodni su za gospodarstva s udaljenim izvorom glavnih sirovina za kompostiranje [36].



Slika 18. Reaktorski sustav [44]

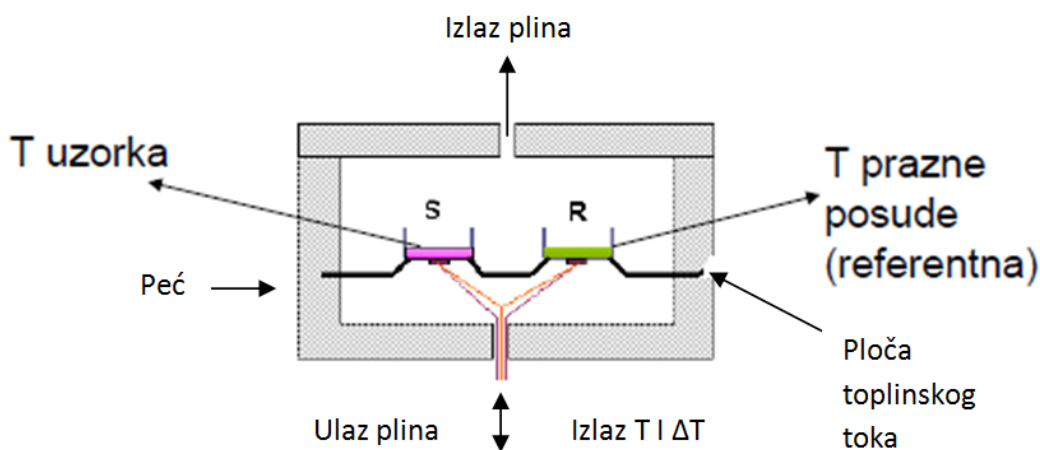


Slika 19. Otvoreni sustav za kompostiranje [44]

2.5. Metode karakterizacije

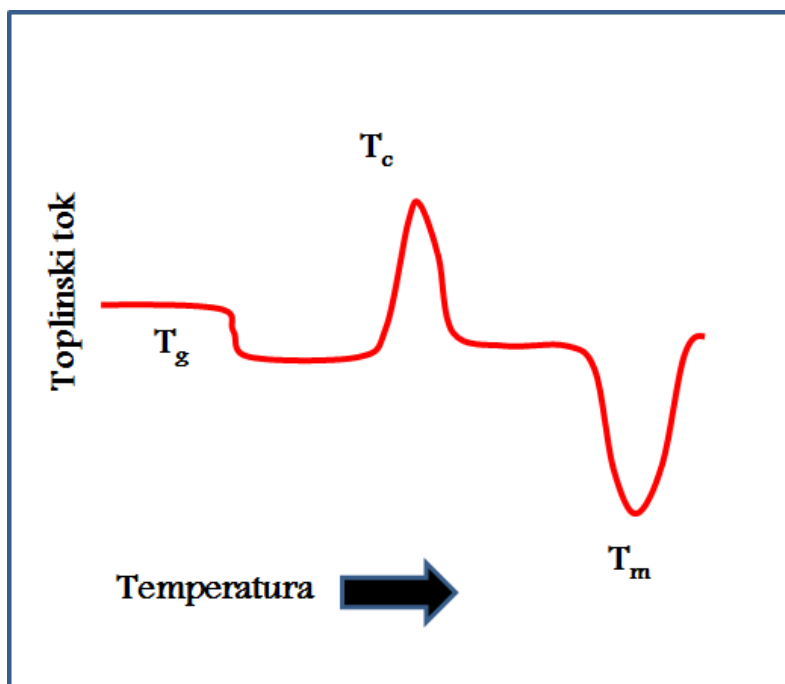
2.5.1. Diferencijalna pretražna kalorimetrija

Diferencijalna pretražna kalorimetrija, DSC, je metoda toplinske analize pri kojoj se prati ovisnost toplinskog kapaciteta materijala o promjeni temperature. Uzorak poznate mase se grije ili hladi pri čemu se promjene toplinskog kapaciteta manifestiraju kao promjene u protoku topline, tj. količina topline koju je potrebno uzorku dovesti ili odvesti da bi se održala konstantna razlika temperatura između ispitivanog i referentnog uzorka. Na slici 20 prikazana je shema DSC instrumenata na bazi toplinskog toka. DSC analizom moguće je odrediti fazne prijelaze kao što su: temperatura staklastog prijelaza (T_g), temperatura tališta (T_m), temperatura kristalizacije (T_c), entalpija taljenja (ΔH_m) i entalpija kristalizacije (ΔH_k). Nadalje, moguće je odrediti postotak kristalnosti kao i specifični toplinski kapacitet. Na slici 21 je prikazan DSC termogram. Najveće prednosti ove metode su njena jednostavnost i brzina kojom mogu biti uočene promjene kroz koje materijal prolazi.



Slika 20. Shematski prikaz DSC uređaja [46]

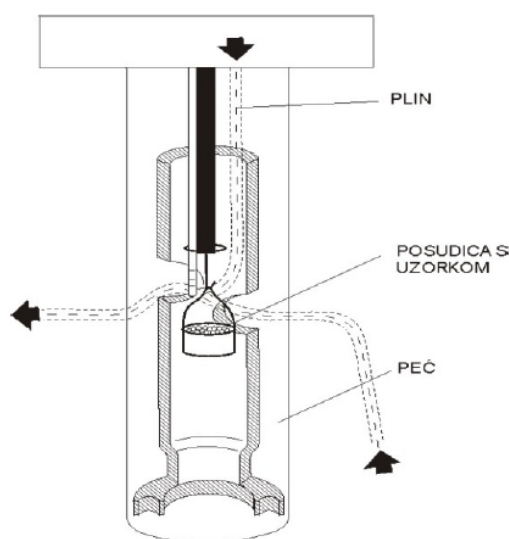
DSC ispitivanja najčešće se provode u dva ciklusa zagrijavanja i hlađenja, a prvi ciklus se provodi kako bi se izbrisala toplinska povijest ispitivanog uzorka, tj. kako bi se uklonila sva potencijalna zaostala naprezanja i nepravilnosti nastali prilikom preradbe polimera. Temperaturna kalibracija se provodi sa standardnim materijalima, obično s vrlo čistim metalima poznate temperature tališta. Toplinska kalibracija se provodi uz poznate toplinske kapacitete. Aluminijski oksid se često primjenjuje kao standard s vrijednostima toplinskih kapaciteta određenih za širok raspon temperatura. DSC se primjenjuje pri toplinskoj karakterizaciji polimernih i ostalih organskih materijala, ali i metala, keramike te ostalih anorganskih materijala. S obzirom na fleksibilnost, diferencijalna pretražna kalorimetrija se koristi u mnogim industrijama poput farmaceutske, polimerne, u proizvodnji hrane, papira, elektronike, itd [45].



Slika 21. DSC termogram [46]

2.5.2. Termogravimetrijska analiza

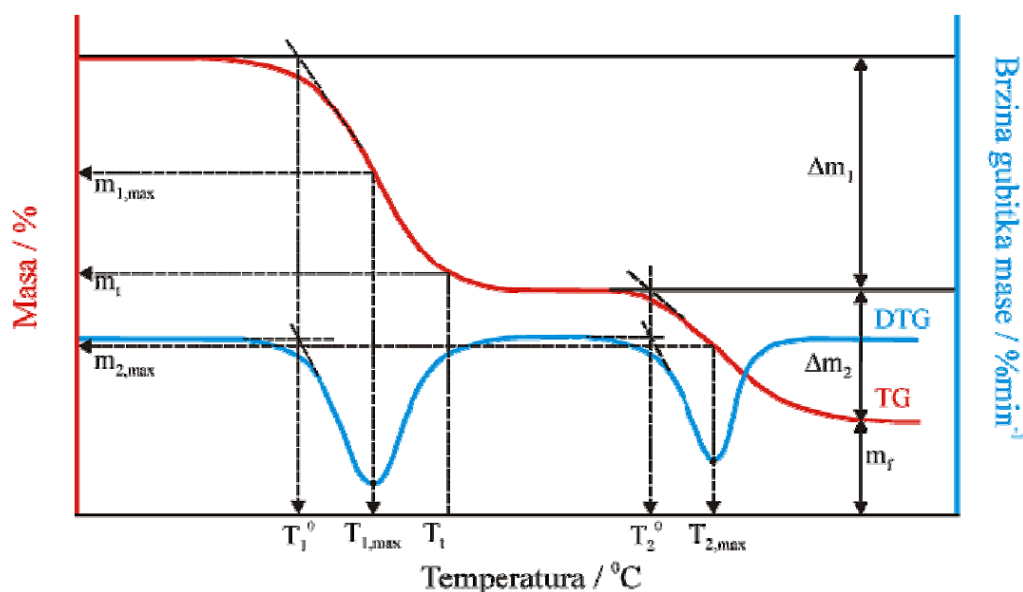
Termogravimetrijska analiza, TGA, je tehnika u kojoj se mjeri promjena mase materijala kao funkcija temperature ili vremena pri određenim i kontroliranim uvjetima kao što su atmosfera, temperatura i protok. Mjerenje se uglavnom provodi u atmosferi kao što su: N_2 /He/Ar/zrak ili O_2 . Metode kojima se TGA analiza može provoditi su izotermne ili neizotermne. Uređaj za praćenje promjene mase je termovaga. Termovaga ima posudicu na koju se stavi uzorak i on potom ulazi u malu električnu peć koja sadrži termoelement za mjerenje točne temperature (Slika 22).



Slika 22. Osnovni uređaj za termogravimetrijsku analizu [46]

Kod instrumenta je potreban visok stupanj preciznosti u mjerenjima poput težine, temperature i vremena. Metode se dijele u dvije skupine: diferencijalne i integralne. Rezultat neizotermne termogravimetrijske analize je termogravimetrijska, TG krivulja (slika 24, crvena krivulja) koja predstavlja promjenu mase uzorka u ovisnosti o vremenu i temperaturi. Deriviranjem TGA krivulje dobije se diferencijalna termogravimetrijska, DTG, krivulja koja predstavlja brzinu promjene mase uzorka s temperaturom (slika 24, plava krivulja) ili vremenom. Oblik krivulje ovisi o uvjetima eksperimenta: brzini grijanja, obliku i masi uzorka te vrsti plina koji protječe kroz peć.

Pomoću TGA moguće je određivanje sastava materijala, predviđanje termičke i oksidativne stabilnosti, kompozicije višekomponentnih sustava, životnog vijeka materijala, kinetike dekompozicije, količine vlage i hlapljivih sastojaka u materijalu te iz ostatka odrediti udio anorganskog punila u materijalu [46].

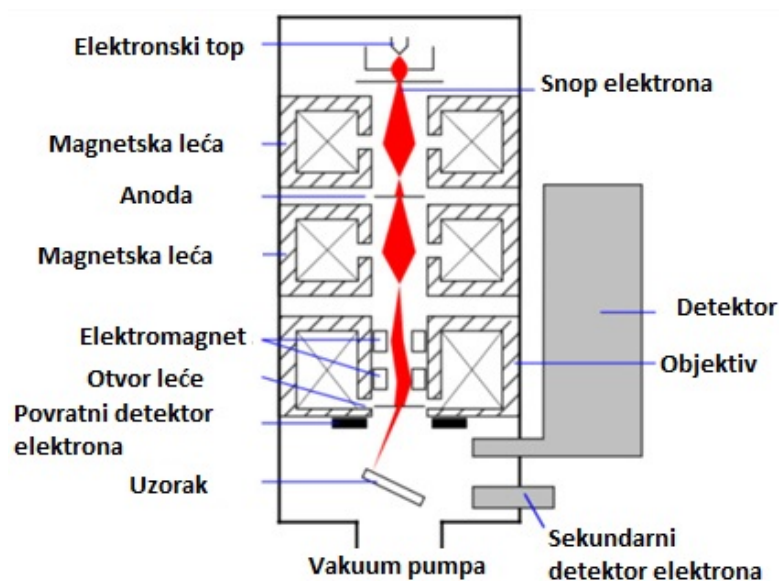


Slika 23. Određivanje značajki TG i DTG krivulja [46]

2.5.3. Pretražni elektronski mikroskop

Pretražni elektronski mikroskop, SEM, (eng. Scanning Electron Microscope) je uređaj kojim se s pomoću uskog snopa elektrona dobiva uvid u mikrostrukturu promatranog uzorka, uz golemo povećanje (Slika 24). Snopom fokusiranih elektrona prelazi se po površini uzorka kako bi se dobile mikrofotografije ispitivanih uzoraka. Elektroni u snopu pri interakciji s uzorkom stvaraju različite signale kojima se mogu dobiti topografija površine uzorka te njegova kompozicija. Za razliku od svjetlosnog mikroskopa kojim se može dobiti povećanje od oko 1000 puta, s elektronskim mikroskopom to povećanje može biti i do 100 000 puta, čime se dobivaju detalji koje je nemoguće dobiti konvencionalnom optičkom mikroskopijom. Pretražni elektronski mikroskop sastoji se od: izvora elektrona, kolone, elektromagnetskih leća, detektora elektrona, nosača uzoraka i kompjutera i monitora za prikazivanje dobivenih slika. Elektroni se stvaraju na vrhu kolone, spuštaju se prema uzorcima i prolaze kroz kombinaciju leća i otvora da bi se dobio fokusirani snop elektrona koji pogađa površinu

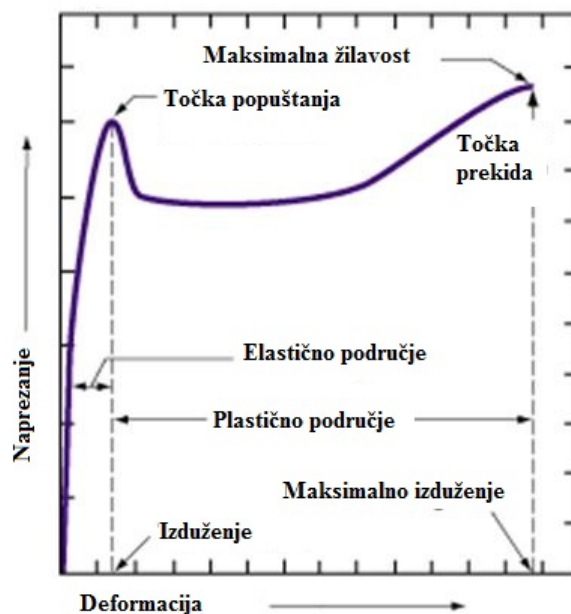
uzorka. Uzorak je postavljen na nosaču u komori mikroskopa, te su i kolona i komora pod vrlo visokim vakuumom [47].



Slika 24. Shematski prikaz SEM-a [47]

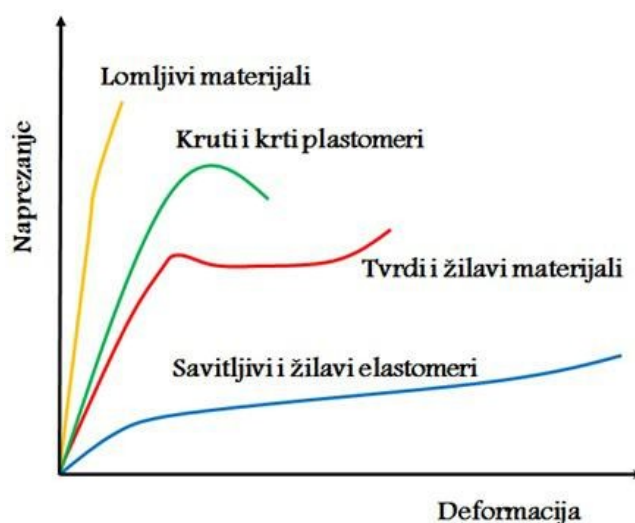
2.5.4. Mehanička ispitivanja

Mehanička svojstva polimera opisuju njihovo ponašanje prilikom deformacije zbog djelovanja neke vanjske sile. Kao rezultat ispitivanja mehaničkih svojstava dobivaju se dijagrami naprezanja/istezanja kojima je prikazana ovisnost deformacije, odnosno istezanja $\varepsilon/\%$, o naprezanju, σ/Nmm^{-2} (slika 25). Deformacija je promjena položaja atoma u kristalnoj rešetci deformiranog tijela pri čemu se mijenja njegov oblik i dimenzije, dok volumen ostaje nepromijenjen. Vanjskim silama koje djeluju na tijelo odupiru se unutarnje sile koje se nazivaju naprezanja [48]. Na naprezanje kod polimernih materijala utječu određeni čimbenici od kojih su najvažniji kemijska svojstva, struktura makromolekula, stupanj kristalnosti ili umreženosti, te kompatibilnost i sadržaj punila.



Slika 25. Dijagram naprezanje- istezanje (deformacija) termoplastičnog polimera [49]

Kod određivanja mehaničkih svojstava nekog materijala važni su pojmovi žilavost, čvrstoća, krutost i tvrdoća. Čvrstoća materijala je svojstvo materijala da pruži otpor djelovanju sile. Krutost se definira kao otpornost prema deformiranju. Tvrdoća materijala je otpornost materijala prema prodiranju drugog znatno tvrđeg tijela u njegovu površinu, tj. strukturu. Polimerni materijali dijele se u nekoliko skupina (slika 26): kruti i krti plastomerni materijali, tvrdi i žilavi materijali, savitljivi i žilavi elastomerni materijali te 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 dodatci, kao što su omekšavala u plastomerima i punila u elastomerima.



Slika 26. Dijagram naprezanje/deformacija za različite polimerne materijale [50]

3. EKSPERIMENTALNI DIO

3.1. Materijali

Sorta pšenice „Srpanjka“ (žetva 2008) dobivena je od Poljoprivrednog Instituta Osijek. Pšenica „Srpanjka“ sastoji se od 68,73 % škroba, 12,57 % proteina i 12,20 % vlage. Detalji izolacije škroba iz pšenice te karakterizacija škroba detaljno su opisani u radu Ačkar i suradnici [51]. Sadržaj amiloze u izoliranom pšeničnom škrobu je $22,49 \pm 2,01$ mas. % [51]. Za plastifikaciju škroba korišten je redestilirani glicerol proizvođača Gram- Mola, Zagreb. Polilaktid trgovačkog naziva Ingeo™ Biopolymer šifra proizvoda 4043D, proizvođača Nature Works LLC, USA (gustoća $1,24 \text{ g/cm}^3$ pri 25°C , $T_g = 50-70^\circ\text{C}$, $T_m = 145-160^\circ\text{C}$) te polikaprolakton trgovačkog naziva 2-Oxepanone Homopolymer, 6 – Caprolactone Polymer, šifra proizvoda 440744, proizvođača Sigma Aldrich, Njemačka (prosječna M_n 70 000-90 000 g mol^{-1} po GPC, $M_w / M_n < 2$, gustoće $1,145 \text{ g cm}^{-3}$ pri 25°C).

3.1.1. Priprava uzoraka

3.1.1.1. Priprava termoplastičnog škroba

Termoplastični škrob dobiven je miješanjem 70 mas. % prirodnog pšeničnog škroba i 30 mas. % glicerola. Postupak ekstruzije je proveden na laboratorijskom jednopužnom ekstruderu Brabender 19/20 DN (Slika 27), pri sljedećim parametrima: puž konfiguracije 1:1, sapnica promjera 4 mm uz temperaturni profil u prvoj, drugoj i trećoj zoni zagrijavanja: $100/100/130^\circ\text{C}$ pri brzini vrtnje puža u ekstruderu od 40 o min^{-1} i brzinom dozirke od 15 o min^{-1} .



Slika 27. Laboratorijski jednopužni ekstruder Brabender 19/20 DN

3.1.1.2 Priprava mješavina

Pripremljeni termoplastični škrob sušen je 24 sata na 105 °C prije umješavanja te je spremljen u zatvorene plastične vrećice do daljnjih ispitivanja.

Priprema binarnih PCL/PLA i ternarnih PCL/PLA/TPS mješavina provedena je u laboratorijskoj gnjetilici Brabender (Slika 28) pri temperaturi od 170°C uz brzinu miješanja 50 min⁻¹. Prvotno su umješavane binarne mješavine, te nakon njihove pripreme dodane su granule TPS-a u istom sastavu od 30 mas. % za sve mješavine.



Slika 28. Brabender gnjetilica

Ispitna tijela za daljnju karakterizaciju dobivena su prešanjem pripremljenih granula u kalupu na laboratorijskoj hidrauličkoj preši Fortuna, Nizozemska (Slika 29). Prešanje je provedeno prvotnim predgrijavanjem materijala od 1 minute i zatim prešanjem 5 minuta pri temperaturi od 180 °C i tlaku od 25 kPa. Nakon naglog hlađenja uzoraka na sobnu temperaturu pod tlakom ispitivani uzorci izvađeni su iz kalupa.



Slika 29. Hidraulička preša Fontune

U tablici 3 navedeni su sastavi mješavina s odgovarajućim sadržajem svake komponente i nazivljem koji će se koristiti u ovom radu.

Tablica 3. Sastav binarnih i ternarnih mješavina i njihovo označavanje

Oznaka uzorka	Sastav (mas. %)	TPS (mas. %)
PCL	100:0	/
PLA	0:100	/
TPS	/	100
PCL/TPS	70:30	30
PLA/TPS	70:30	30
PCL30/PLA70	30:70	/
PCL30/PLA70/TPS	30:70	30
PCL50/PLA50	50:50	/
PCL50/PLA50/TPS	50:50	30
PCL70/PLA30	70:30	/
PCL70/PLA30/TPS	70:30	30

3.2. Metode karakterizacije

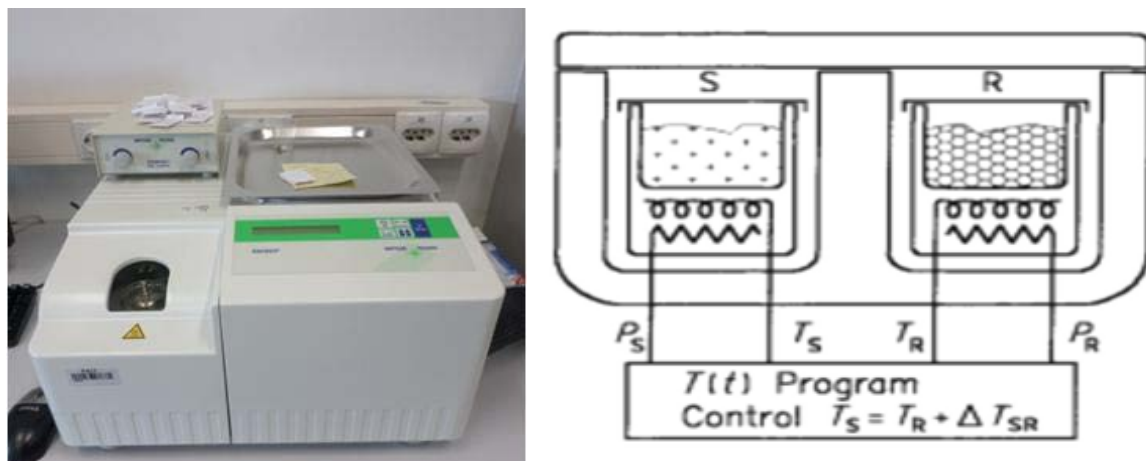
3.2.1. Diferencijalna pretražna kalorimetrija

Uzorak od ~ 10 mg stavljen je u aluminijsku posudicu i hermetički zatvoren. Ispitivanje toplinskih svojstava uzoraka provedeno je na uređaju Mettler Toledo DSC 823^e (Slika 30). Ispitivanja su provedena u inertnoj struji dušika protoka 50 ml min⁻¹ u dva ciklusa zagrijavanja i hlađenja. Uzorci su najprije zagrijavani od sobne temperature do 200 °C, brzinom zagrijavanja od 10 °C min⁻¹, kako bi se izbrisala toplinska povijest i uklonila sva potencijalna zaostala naprezanja i nepravilnosti nastali prilikom pripreme uzorka. Zatim, slijedi izotermna stabilizacija pri 200 °C u trajanju od 2 min, pa hlađenje od 200 °C do -90 °C, brzinom hlađenja od 10 °C min⁻¹, izotermna stabilizacija pri -90°C u trajanju od 2 minute, te zagrijavanje od -90 °C do 200 °C brzinom zagrijavanja od 10 °C min⁻¹.

Na temelju dobivenih vrijednosti entalpije taljenja izračunate su vrijednost sadržaja kristalne faze komponente PCL i PLA, tj. stupanj kristalnosti χ_c , prema sljedećem izrazu [52]:

$$\chi_c/\% = \frac{\Delta H_m}{\Delta H_m^\circ * w} * 100 \quad (4)$$

gdje je w maseni udio pojedine komponente u mješavini (PCL ili PLA), ΔH_m vrijednost entalpije taljenja kristalne faze; PCL ili PLA, ΔH_m° ekstrapolirana vrijednost entalpija taljenja koja odgovara 100 % kristalnom PCL-u ili PLA koja prema literaturi iznosi za PCL 132 J g⁻¹ [53] te za PLA 93,7 J g⁻¹ [54].



Slika 30. DSC Metter Toledo 823^e

3.2.2. Pretražna elektronska mikroskopija

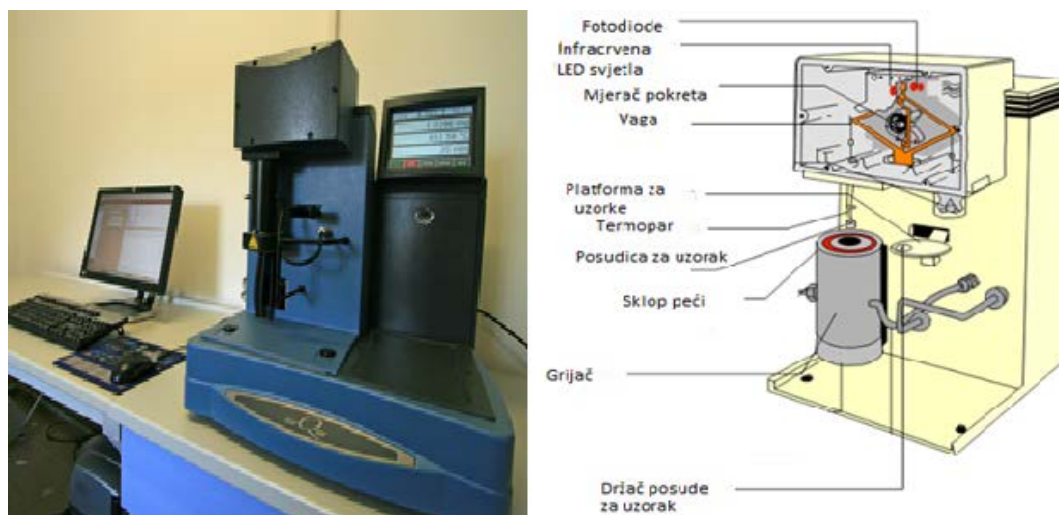
Uvid u morfološku strukturu čistih polimera, te binarnih i ternarnih mješavina dobiven je elektronskim pretražnim mikroskopom Tescan, VEGA 3; Brno (Slika 31). Prijelomne površine uzoraka za snimanje dobivene su hlađenjem u tekućem dušiku, te su prije skeniranja prekrivene tankim slojem zlata kako bi im se povećala električna vodljivost.



Slika 31. Elektronski pretražni mikroskop (SEM)

3.2.3. Termogravimetrijska analiza

Za određivanje toplinske stabilnosti čistih polimera i njihovih mješavina korišten je termogravimetar TA Instruments Q 500, SAD (Slika 32). Uzorci od oko 10 mg analizirani su u struji dušika (60 ml min^{-1}) uz brzinu zagrijavanja od 10 °C min^{-1} , u temperaturnom području od 25 °C do 700 °C .



Slika 32. Termogravimetar, TA Instruments Q 500

3.2.4. Mehanička ispitivanja

Mehanička ispitivanja provedena su na mehaničkoj kidalici Zwick 1445 (Slika 33) pri brzini istezanja od 10 mm/min , razmaku čeljusti 50 mm pri temperaturi od 25 °C . Prije samog ispitivanja uzorci su izrezani na epruvete širine oko 1 cm te je mikrometarskim vijkom izmjerena njihova širina koja je iznosila oko 1 mm . Kao rezultati ovog ispitivanja dobivene su vrijednosti za modul elastičnosti (E), prekidnu čvrstoću (σ_b) i prekidno istezanje (ε_b).



Slika 33. Mehanička kidalica Zwick 1445

3.3. Biorazgradnja procesom kompostiranja

3.3.1. Kompostni materijali

Kao kompostni supstrat korištena je smjesa biootpada i zelenog otpada. Biootpad (ostaci povrća, voća i kruh) te zeleni otpad (lišće i grančice) prikupljeni su na tržnici Dolac u Zagrebu i u šumi nedaleko od Zagreba. Vrijednost pH i vlažnost biootpada bila je između 4.5 i 6.0 te između 70 i 90 %, a zelenog otpada između 5.0 i 6.0 te između 5 i 6 %.

3.3.2. Proces kompostiranja

Proces kompostiranja proveden je u zatvorenom toplinski izoliranom cilindričnom reaktoru od nehrđajućeg čelika ($d = 212$ mm, $h = 330$ mm) s efektivnim volumenom od 10 dm^3 u trajanju od 21 dana. Postotak vlage u supstratu postavljen je na približno 60 mas. %, pH vrijednost 6.2, omjer C/N 30:1 te je 2.5 kg takve smjese uvedeno u reaktor odozgora. Ulaz zraka postavljen je na dno reaktora, a protok zraka u reaktoru bio je $0.868 \text{ dm}^3 \text{ min}^{-1}$. Temperatura je praćena pomoću termoelemenata postavljenih na ulaz reaktora i na sredinu reaktora, te su bili povezani na zapisivač podataka tijekom cijelog procesa. Kako bi se osigurala stalna vlažnost zraka na ulazu reaktora, zrak je zasićen vlagom prije ulaska u reaktor prolaskom kroz bocu ispiralicu. Nakon izlaska iz reaktora, vrući potrošeni zrak prirodno se hladio i zatim skupljao u menzuri. Tijekom procesa kompostiranja dodano je 11 polimernih mješavina, pri čemu su dva komada od svakog polimera/ mješavine ($A = 1 \text{ cm}^2$) pomiješana s kompostnim supstratom.

Tijekom procesa kompostiranja uzorci kompostnog materijala (bez polimera) sakupljani su periodično i određivale su se najznačajnije fizikalno-kemijske karakteristike (pH-vrijednost, sadržaj vlage, sadržaj suhe krute tvari, sadržaj hlapljivih krutina, sadržaj dušika (po Kjeldahlovom postupku) i utvrđene su mikrobiološke karakteristike. Sve fizikalno-kemijske analize provedene su dvaput i u skladu s austrijskim standardnim metodama za analizu komposta, koji su široko rasprostranjeni diljem Europe [55]. Jedinice koje formiraju kolonije mezofilnih i termofilnih bakterija i gljiva određivane su na medijima opće namjene (hranjivi agar za bakterije i sladni agar za gljive) miješanjem uzorka sa tekućim agarom. Za broj organizama, iz svakog uzorka pripravljene su serije otopina (0.9 % mase vodene otopine NaCl). Ploče su inkubirane u relativnoj vlažnosti od 80 % na 28°C kako bi se inkubirale mezofilne gljive na 37°C , za kultiviranje mezofilnih bakterija i na 50°C za kultiviranje termofilnih mikroorganizama. Za određivanje koncentracije razvijenog CO_2 , ispušni plin je apsorbiran u 1 mol dm^{-3} NaOH. CO_2 se svakodnevno analizirao titracijom suviška 1 mol dm^{-3} NaOH s 1 mol dm^{-3} HCl. Rezultati su izraženi kao g CO_2 po kg suhe kompostne mase.

4. REZULTATI I RASPRAVA

4.1. Morfologija mješavina

Površine loma čistog termoplastičnog škroba, polikaprolaktona i polilaktida kao i pripremljenih binarnih i ternarnih polimernih mješavina snimljene elektronskim pretražnim mikroskopom prikazane su na slikama od 34 do 45. Površine loma prije snimanja elektronskim pretražnim mikroskopom naparene su zlatom u inertnoj atmosferi argona kako bi se polimerima povećavala vodljivost. Iz SEM mikrofotografije pšeničnog škroba prije plastificiranja (slika 34) vidljivo je mnoštvo ovalnih čestica različitih veličina koje pokazuju tendenciju aglomeracije, dok iz SEM mikrofotografije TPS-a (slika 35) vidljivo je da je došlo do otapanja čestica škroba nakon procesa plastifikacije i stvaranja jasne homogene, glatke strukture. SEM mikrofotografije TPS-a pokazale su jednoličnu teksturu i gustoću, bez nakupljenih domena škroba. Izostanak granula škroba sugerira da je proces plastifikacije uspješno proveden te da su uvjeti dobivanja TPS-a dobro odabrani te pogodili rupturu granularne strukture škroba. Može se zaključiti da je pšenični škrob uspješno plastificiran, jer iz SEM mikrofotografija vidljiva je homogena morfologija TPS-a (slika 35).

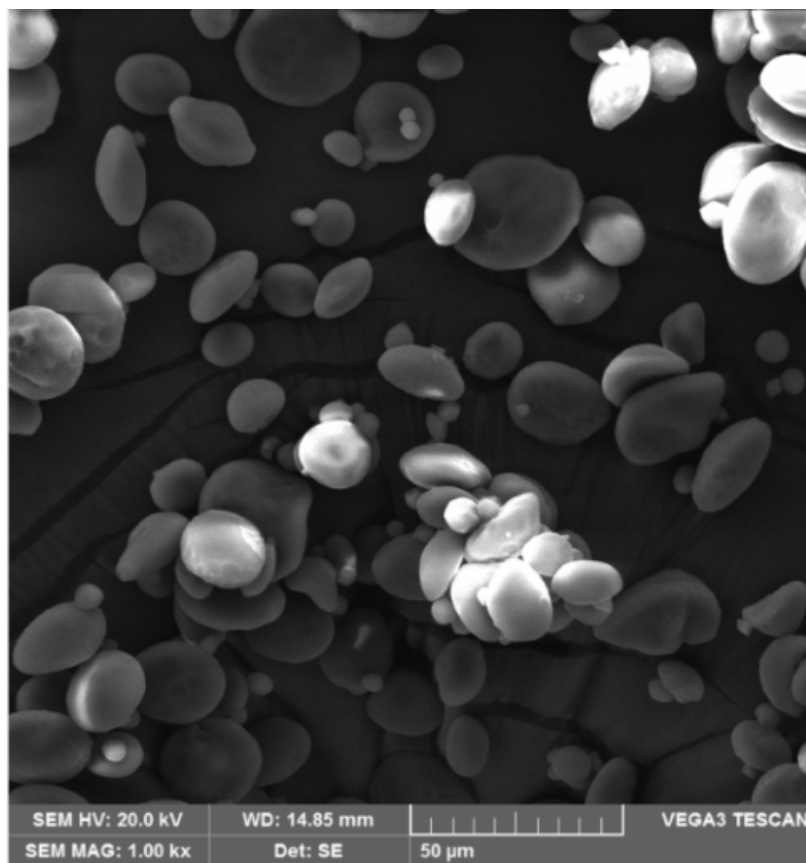
Na SEM mikrofotografijama površine loma čistog PLA (slika 36) primjećuje se ravna i glatka površina odnosno tipična površina loma krhkog materijala niske hrapavosti i izostanka plastične deformacije što je u korelaciji sa svojstvima PLA. Navedena svojstva su u skladu s dobivenim mehaničkim svojstvima koja pokazuju veliku krutost (visoka vrijednost modula elastičnosti) i prekidnu čvrstoću, a malu elastičnost i žilavost PLA-a, odnosno izuzetno niske vrijednosti prekidnog istezanja (Tablica 7). Rezultati spomenutih mehaničkih svojstava prikazani su i pojašnjeni u sljedećem poglavlju ovog rada.

Iz SEM mikrofotografije PCL-a (slika 37) uočava se određeni stupanj strukturne uređenosti i ne vidi se krti lom, što ukazuje na određeni stupanj prisutne elastičnosti materijala, a to i je karakteristika polikaprolaktona- visoka vrijednost prekidnog istezanja. Također, vidljiva je fibrilna struktura koja upućuje na duktilno ponašanje PCL-a.

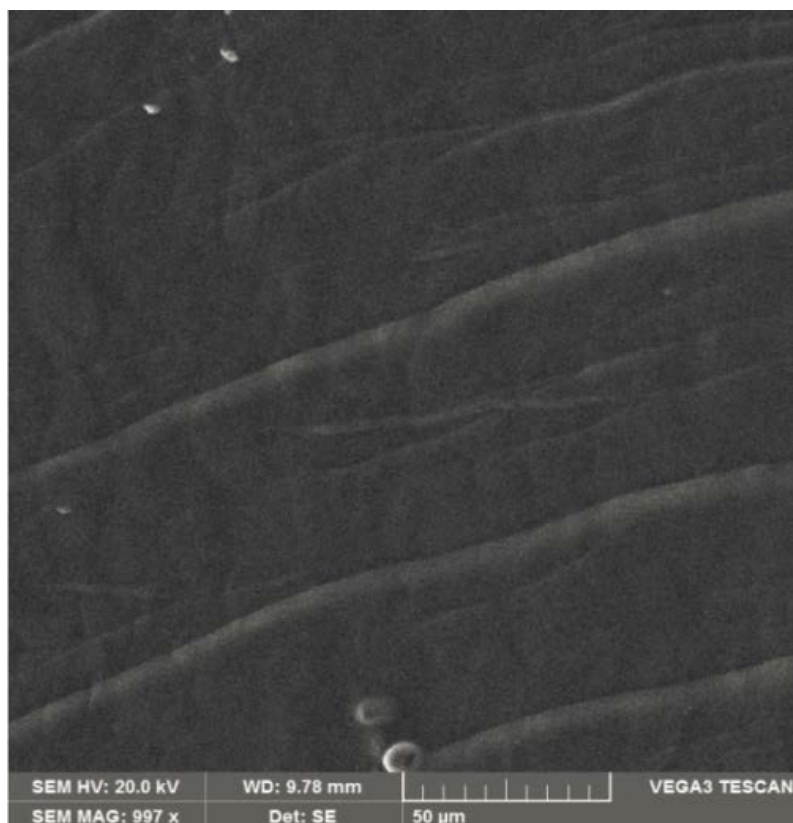
Dodatkom termoplastičnog škroba PCL i PLA polimerima jasno se uočava potpuno različita morfologija prikazana na slikama 38 i 39. Uspoređujući SEM mikrofotografije binarnih PLA/TPS i PCL/TPS mješavina kod PLA/TPS mješavine (Slika 38) vidljiva je bolja umiješanost TPS-a nego kod mješavine PCL/TPS (Slika 39). Iz SEM mikrofotografije PCL/TPS mješavine vidljiv je veći broj nakupina TPS-a na površini loma, odnosno došlo je do istiskivanja TPS prilikom loma materijala, što ukazuje na lošu penetriranost termoplastičnog škroba u matricu PCL-a i izostanak interakcija koje bi doprinijele boljoj mješljivosti PCL-a i TPS-a [56]. Može se jasno primijetiti formiranje TPS pahuljica koje su sklone aglomeraciji, odnosno mehanički inducirane strukture TPS pahuljica tvore blokove i nakupine paralelne ravnine. Budući da je PCL hidrofobni biopolimer, a TPS visoko hidrofilan, što je upravo jedan od glavnih nedostataka TPS-a (njegova ekstremno visoka osjetljivost na vlagu), vjerojatno pridonosi izostanku (ili vrlo niskom) afinitetom između ta dva polimera, čime dolazi do jakog faznog razdvajanja što se manifestira u izraženoj dvofaznoj morfologiji PCL/TPS mješavine [57,58]. Kod binarnih PCL/PLA mješavina (Slike 40, 41 i 42) vidljiva je dvofazna morfološka struktura koja ukazuje na slabu adheziju između faza i visoku međufaznu napetost, što za posljedicu može imati loša uporabna svojstva takvih mješavina. Uočava se i oštra granica između PCL-a i PLA koja upućuje na lošu međusobnu penetriranost bilo PCL-a ili PLA, što je posljedica upravo spomenute loše adhezije na međupovršini. Zbog 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. Nadalje, s porastom udjela PCL-a u PCL/PLA mješavinama dolazi do izražaja fibrilna struktura PCL-a, dok nasuprot tome, pri većem udjelu PLA SEM mikrofotografije prikazuju strukturu ponašanja krutog materijala.

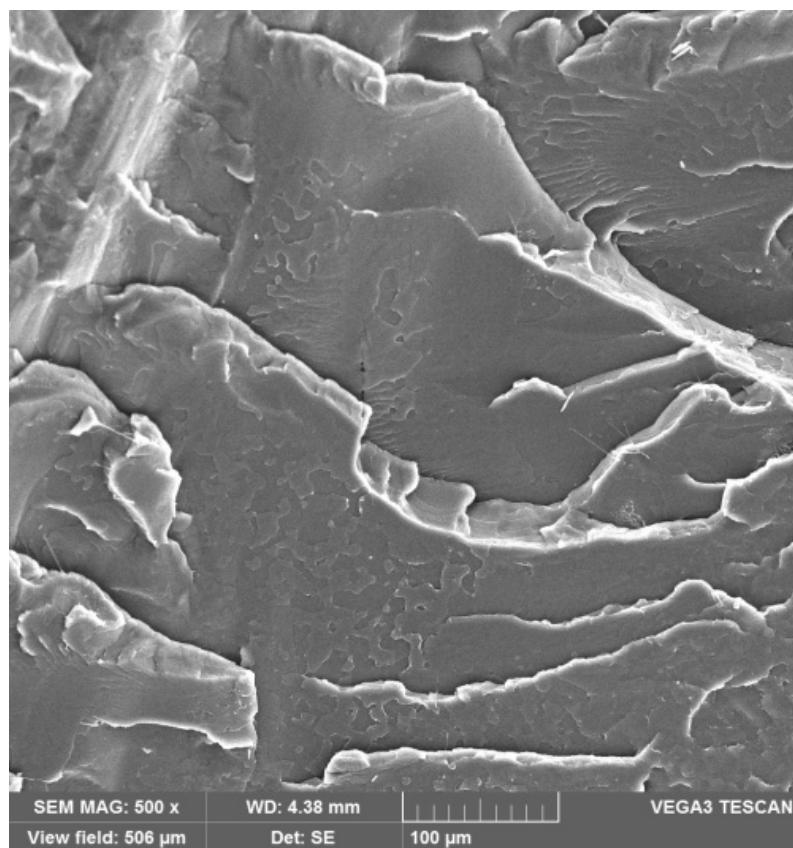
Promatrajući SEM mikrofotografije ternarnih PCL/PLA/TPS mješavina (slika 43 i 44), vidljivo je da dodavanje TPS-a rezultira slabom adhezijom na granici faza i prisutnost mikropora i pukotina u polimernoj matrici. Dodatkom TPS-a u mješavinu PCL/PLA (PCL/PLA/TPS) nije vidljiva bolja mješljivost, niti kompatibilizirajuće djelovanje TPS-a. Nasuprot tome, uočavaju se nakupine istisnutog škroba te slijedno zaostale šupljine nakon istiskivanja škroba na površini loma. Najbolja morfologija postignuta je pri udjelu PLA od 70 mas. %, odnosno gdje je polilaktid matrica (slika 45). Većina granula škroba dobro je obavijena PLA matricom, te se prijelom površine dogodio vjerojatno preko PLA matrice. Moguće je i primijetiti određeni stupanj elastičnosti materijala, kao doprinos PCL-a u PCL30/PLA70/TPS mješavini (slika 45).



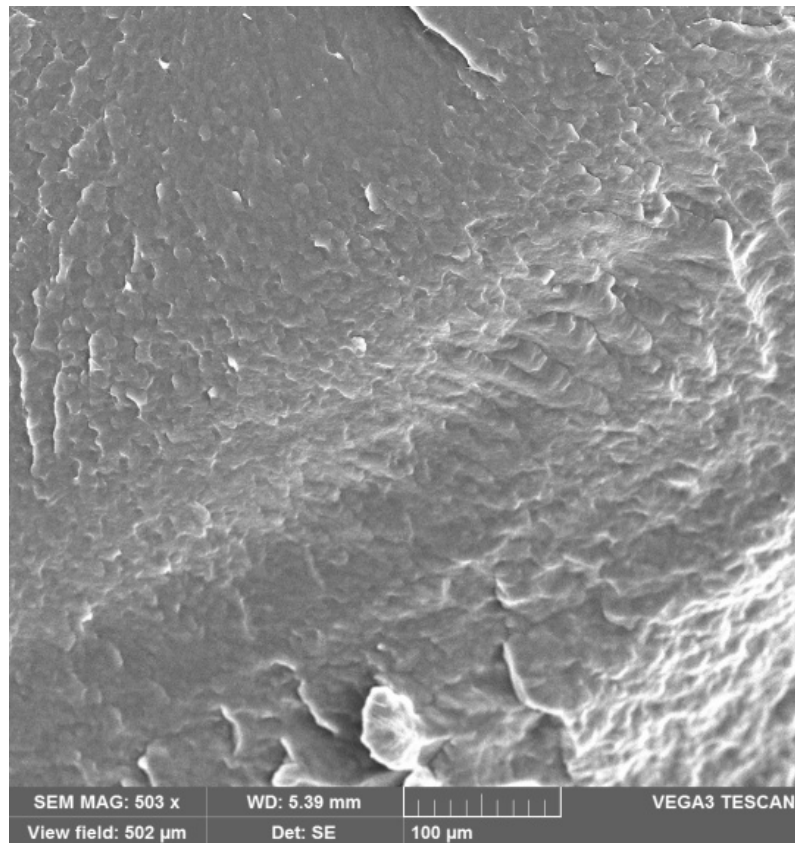
Slika 34. SEM mikrofotografije pšeničnog škroba



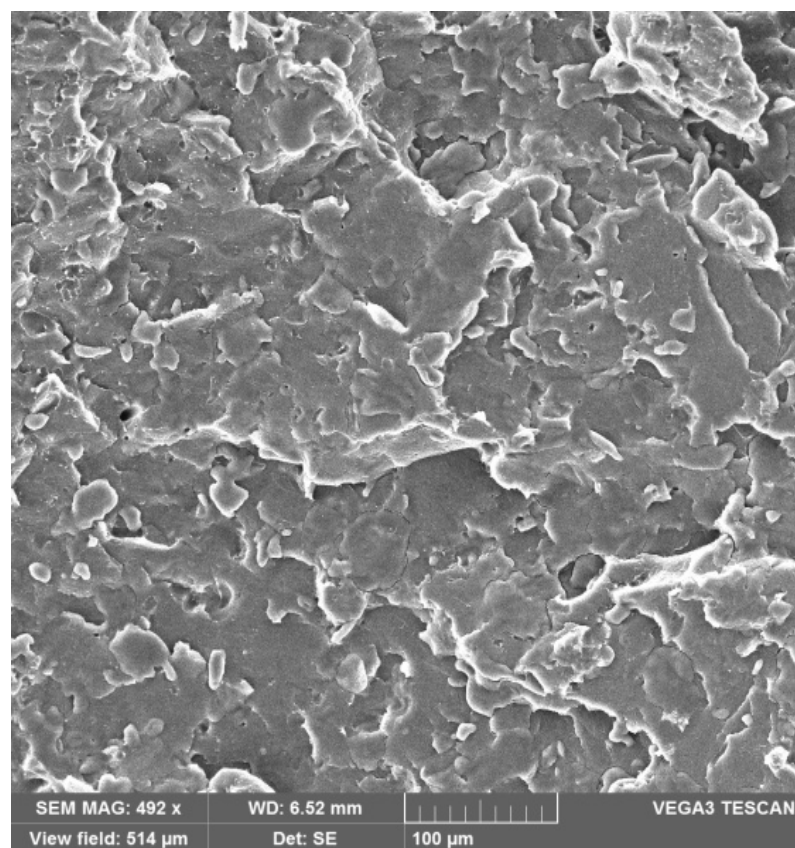
Slika 35. SEM mikrografije termoplastičnog škroba



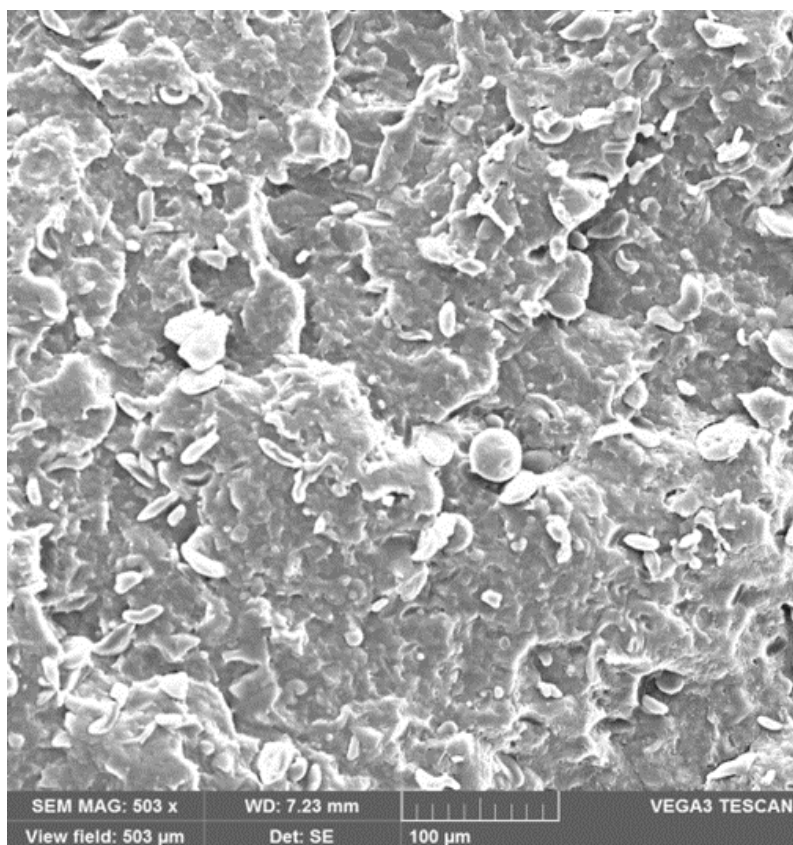
Slika 36. SEM mikrografije površine loma čistog PLA



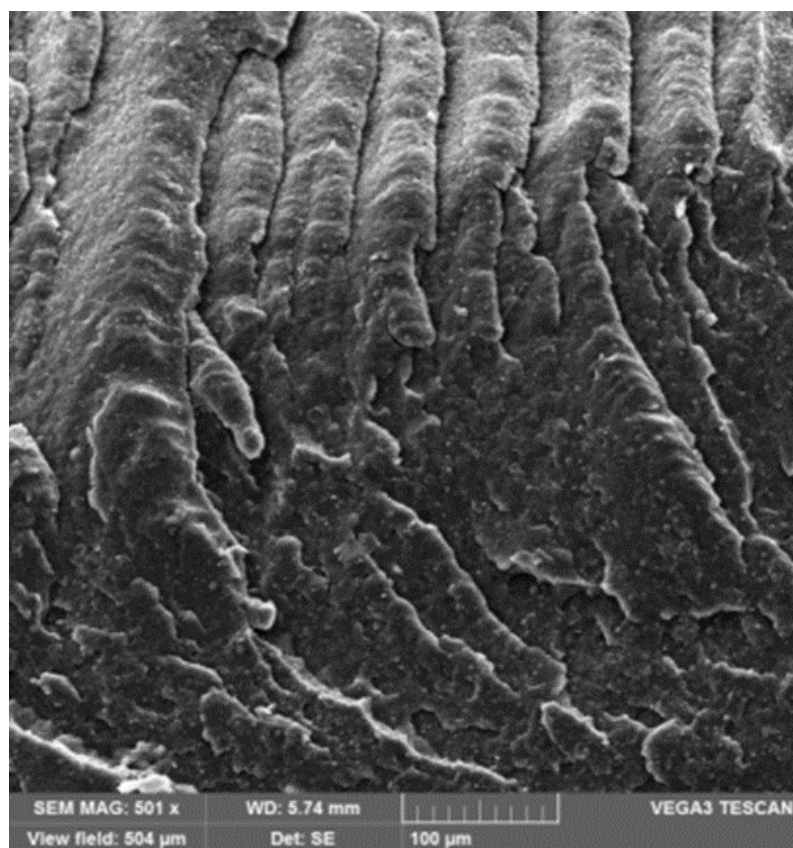
Slika 37. SEM mikrografije površine loma čistog PCL-a



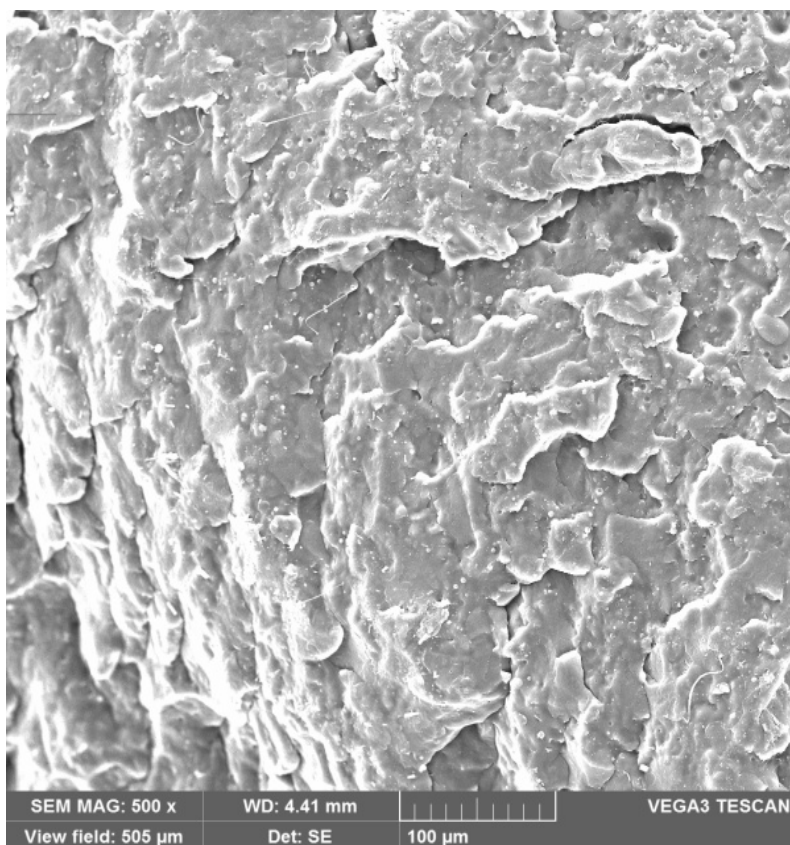
Slika 38. SEM mikrografije površine loma binarne PLA/TPS mješavine



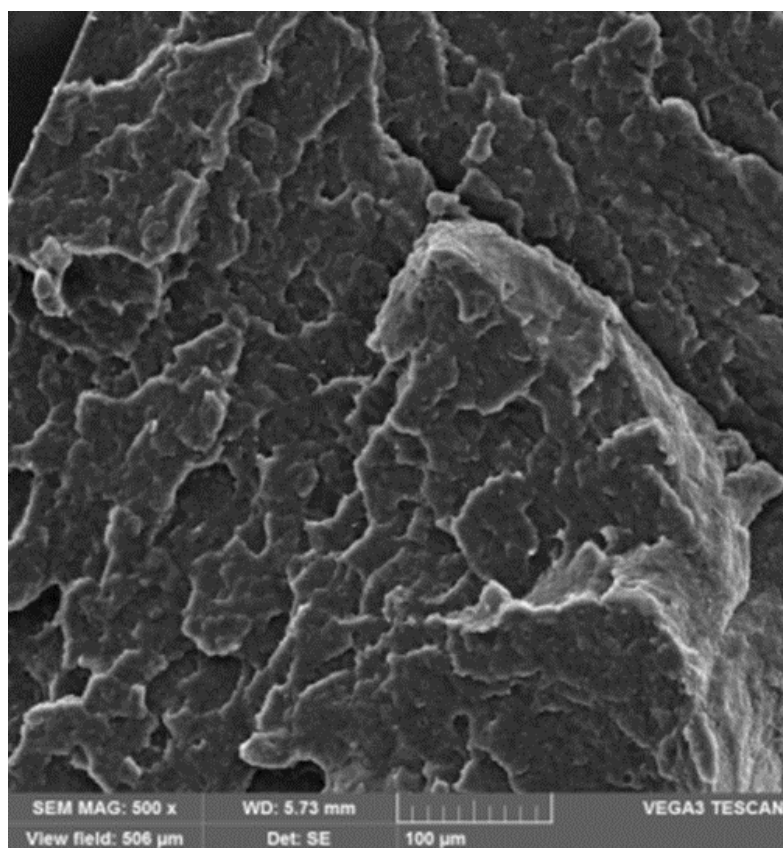
Slika 39. SEM mikrografije površine loma binarne PCL/TPS mješavine



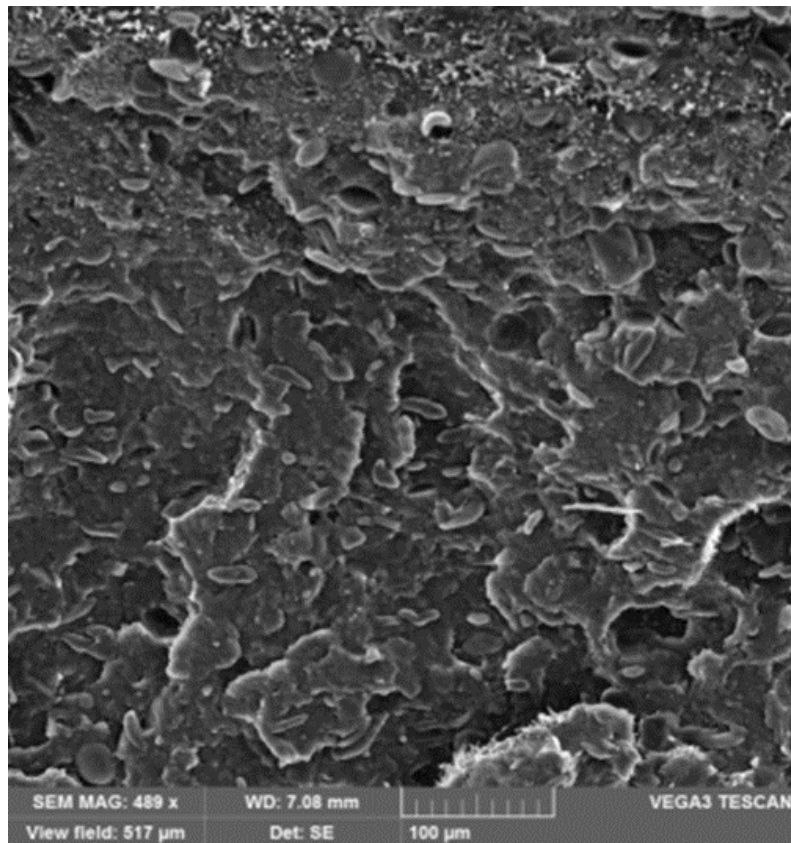
Slika 40. SEM mikrografije površine loma binarne PCL70/PLA30 mješavine



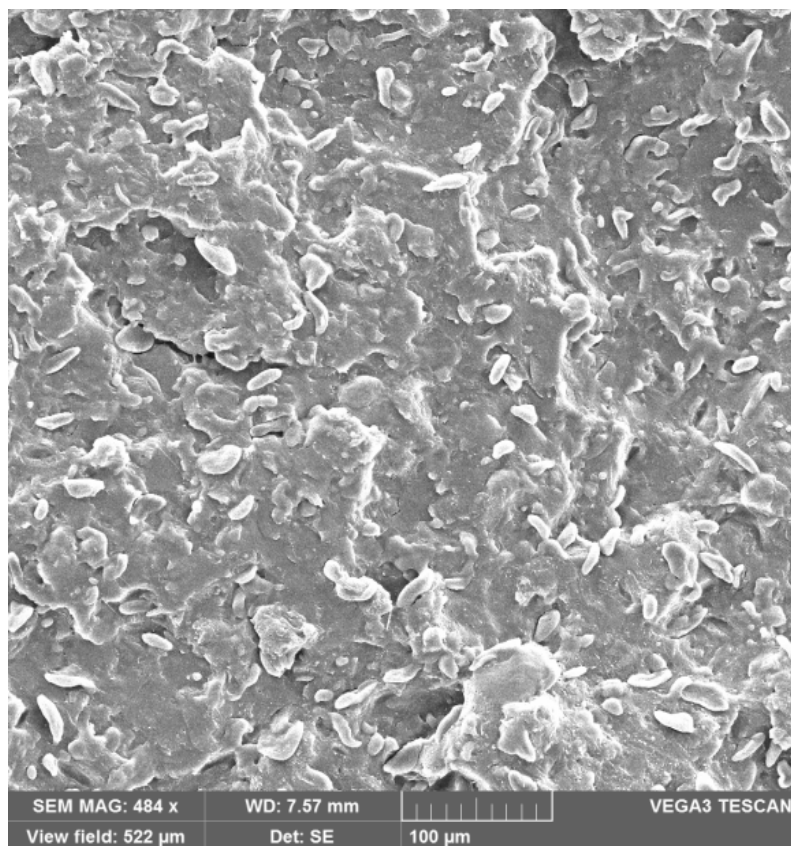
Slika 41. SEM mikrografije površine loma binarne PCL50/PLA50 mješavine



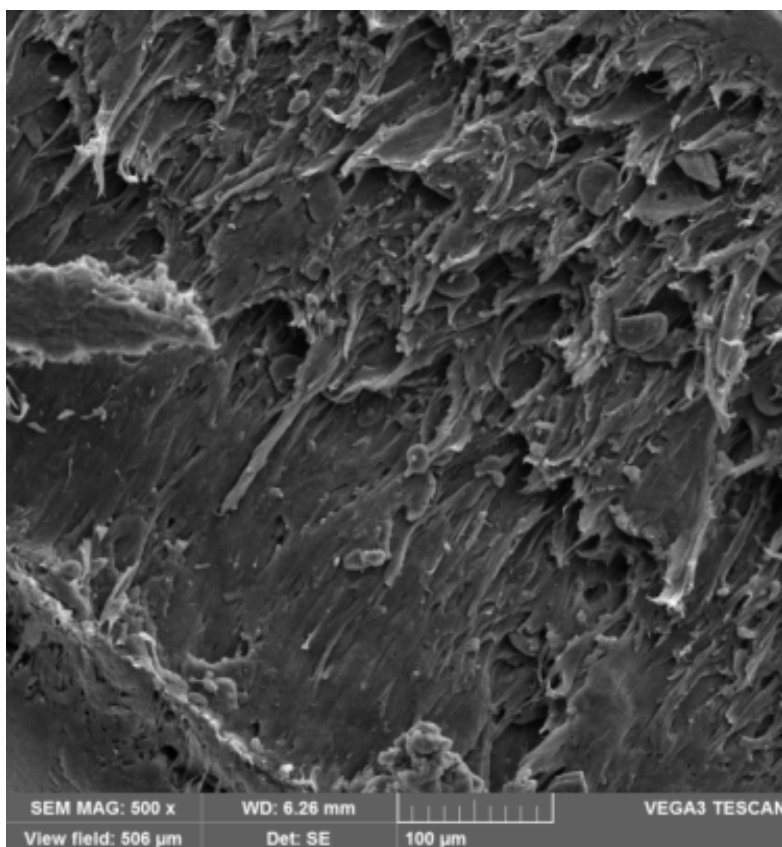
Slika 42. SEM mikrografije površine loma binarne PCL30/PLA70 mješavine



Slika 43. SEM mikrografije površine loma ternarne PCL70/PLA30/TPS mješavine



Slika 44. SEM mikrografije površine loma ternarne PCL50/PLA50/TPS mješavine



Slika 45. SEM mikrofotografije površine loma binarne PCL30/PLA70/TPS mješavine

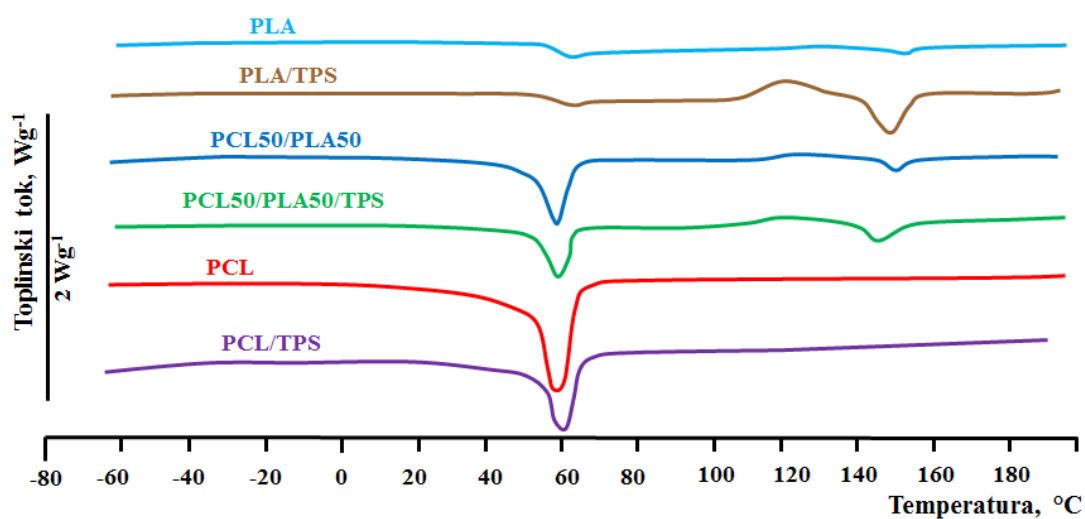
4.2. Diferencijalna pretražna kalorimetrija

U cilju određivanja utjecaja dodatka biorazgradivog termoplastičnog škroba, TPS-a, na fazne prijelaze PCL-a i PLA provedena je DSC analiza. Praćen je i međusobni utjecaj dodatka polikaprolaktona polilaktidu kao i obratno, u binarnim kao i ternarnim mješavinama. Iz DSC krivulja prikazanih na slikama 46- 48 određeni su karakteristični fazni prijelazi: temperatura staklastog prijelaza, T_g , temperatura taljenja, T_m , entalpija taljenja, ΔH_m , temperatura kristalizacije, T_k , entalpija kristalizacije, ΔH_k , temperatura hladne kristalizacije, T_{hk} , kao i entalpija hladne kristalizacije, ΔH_{hk} , koje su tipične za polilaktid, te je izračunat pojedini stupanj kristalnosti za PCL i PLA polimere prema jednadžbi (4) navedenoj u eksperimentalnom dijelu ovog rada. Toplinsko ponašanje u odnosu na toplinske prijelaze mješavina korisno je u otkrivanju mogućih interakcija (ponašanje miješanja) između polimera u binarnim i ternarnim mješavinama. Navedeni fazni prijelazi entalpija hladne kristalizacije i entalpije taljenja određeni su iz drugog ciklusa zagrijavanja. Prvi ciklus DSC analize proveden je kako bi se izbrisala toplinska povijest pripreme uzoraka. Normirane krivulje hlađenja i zagrijavanja ispitivanih uzoraka, čistih polimera, binarnih i ternarnih mješavina prikazane su na slikama 46- 48, te su karakteristične vrijednosti evaluirane iz DSC krivulja sumarno prikazane u tablici 4 i 5, obzirom na PCL kristalnu komponentu (tablica 4) i PLA komponentu (tablica 5). Iz tablice 5 temperatura staklastog prijelaza, T_g , čistog PLA je pri 56,7 °C, što ukazuje da se PLA pri sobnoj temperaturi nalazi u staklastom stanju, odnosno PLA polimerni lanci nalaze se u stanju niže energije pri kojima skupine samo titraju oko ravnotežnog položaja. Zagrijavanjem dolazi do sve većeg gibanja makromolekula PLA koje se uz oslobađanje energije prestrukturiraju. Upravo to oslobađanje energije, odnosno egzotermna promjena na DSC termogramu (slika 46) predstavlja proces hladne kristalizacije s

izraženim maksimumom pika, odnosno temperaturom hladne kristalizacije, T_{hk} pri 127 °C. Pojava hladne kristalizacije ukazuje da u procesu hlađenja pri brzini od 10 °C min⁻¹ PLA nije potpuno iskristalizirao [59,60]. Nakon staklastog stanja, odnosno temperature staklastog prijelaza molekularni lanci PLA imaju dovoljnu fleksibilnost da kristaliziraju. Nakon hladne kristalizacije postiže se temperatura taljenja, odnosno PLA apsorbira toplinu te se molekule počinju slobodno gibati. Temperatura taljenja na DSC termogramu uočava se kao endotermni prijelaz taljenja kristalita nastalih tijekom hladne kristalizacije, s jasno izraženim pikom temperature taljenja, T_m , pri 149,4 °C. Kristalni polimeri poput PLA kristaliziraju tijekom zagrijavanja, pa dolazi do pojave spomenute hladne kristalizacije, jer imaju sposobnost spore kristalizacije, te nemaju dovoljno vremena kristalizirati tijekom hlađenja [59]. Dodatak TPS-a u PLA utječe na blagi pomak hladne kristalizacije prema nižim temperaturama, što se može pripisati učinku plastifikiranja PLA matrice TPS-om. U tom smislu valja napomenuti da TPS sadrži velike količine plastifikatora, odnosno glicerola koji može doprinijeti i plastifikiranju PLA. Rezultirajuća plastifikacija također je vidljiva promatranjem temperature staklastog prijelaza PLA koji se pomiče na niže temperature ($T_{gPLA}=54,4$ °C) u binarnoj PLA/TPS mješavini, što ukazuje na određeni stupanj prisutnih interakcija odnosno mješljivosti.

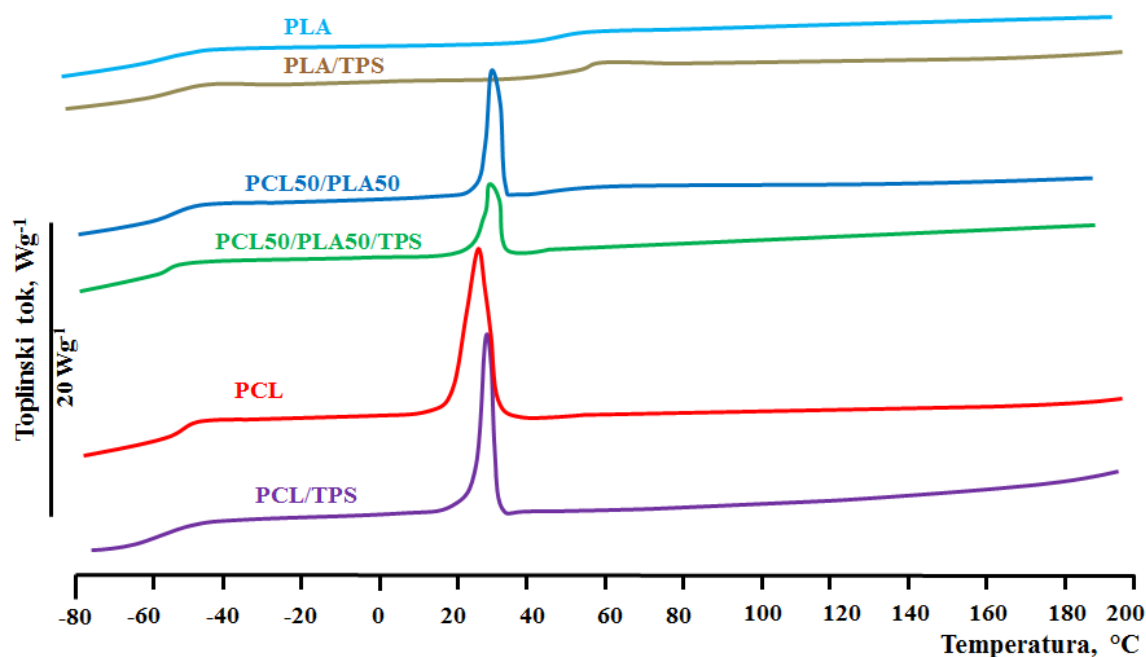
Iz DSC termograma PCL-a (slika 46) proces egzotermnog taljenja je uočen u temperaturnom rasponu od 45- 65°C, s temperaturom staklastog prijelaza pri -62,8 °C. Temperatura taljenja značajno je izražena pri 58,6 °C uz entalpiju taljenja od 70,7 J/g. Polikaprolakton je kristalni polimer s vrijednosti stupnja kristalizacije od 53,6 %. Dodatak TPS-a PCL-u utječe na sniženje temperature staklastog prijelaza na -61,9 °C što može ukazivati na određene interakcije te porast fleksibilnosti polimernih lanaca dodatkom termoplastičnog škroba. Iz vrijednosti temperature taljenja vidljivo je da dodatak TPS-a PCL-u utječe na sniženje vrijednosti. Prema stupnju kristalnosti čistog PCL-a nema značajnog utjecaja dodatak TPS-a na kristalnost polikaprolaktone.

Temperatura staklastog prijelaza PLA je vrlo blizu temperaturi taljenja PCL-a (58,6 °C), te upravo zbog blizine toplinskih prijelaza dolazi do preklapanja nekih prijelaza i nije moguće jasno razlikovati određene toplinske prijelaze svakog pojedinog polimera u binarnim i ternarnim mješavinama. Također, zbog ograničenosti DSC instrumenta (mogućnost hlađenja do -90 °C) nije bilo moguće identificirati temperaturu staklastog prijelaza PCL-a (T_{gPCL}) u binarnim i ternarnim mješavinama.



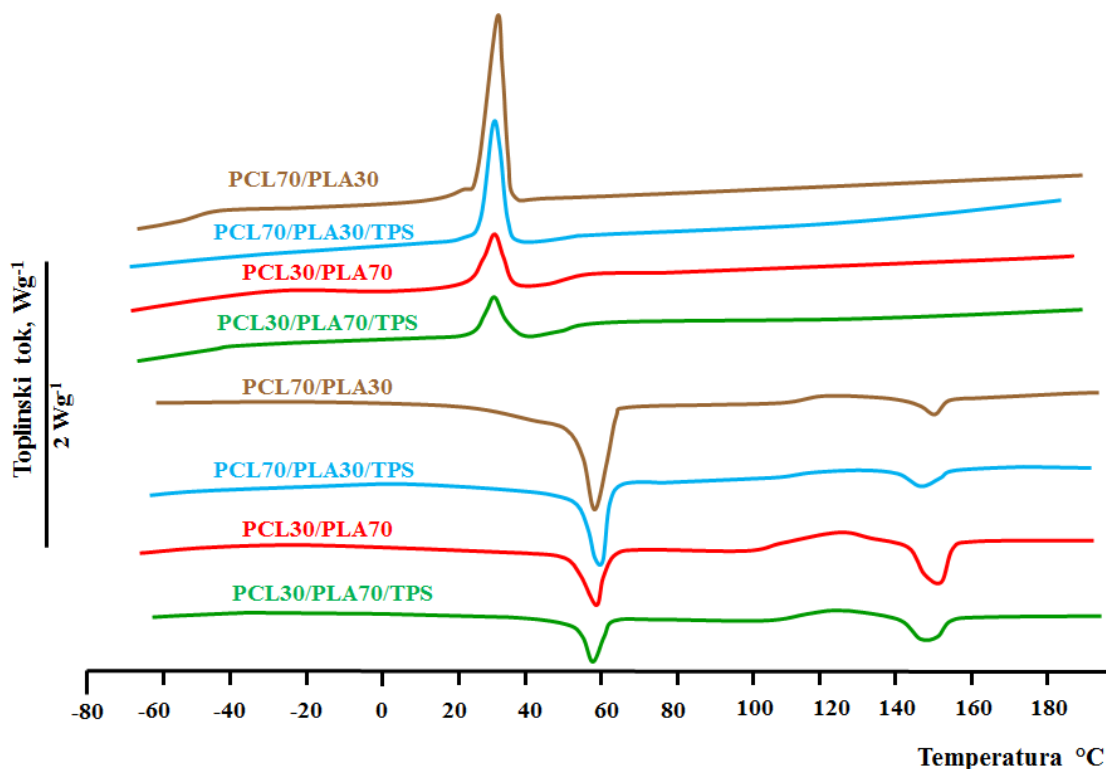
Slika 46. DSC termogrami zagrijavanja uzoraka PLA, PCL, PLA/TPS, PCL/TPS, PCL50/PLA50 i PCL50/PLA50/TPS

Dodatkom PCL-a polilaktidu vrijednost T_{mPLA} se ne mijenja, međutim, u mješavini PCL50/PLA50 uočeno je snižavanje temperature taljenja obje komponente, PCL i PLA. Povećanjem sadržaja PCL-a u PLA, temperatura hladne kristalizacije PLA lagano se pomiče na niže temperature, dok s druge strane, dodavanje PLA u PCL dovodi do pomaka T_{kpCL} na više temperature bez značajnog utjecaja s daljnjim povećanjem sadržaja PLA u mješavinama. Međutim, dodavanjem PCL-a u odnosu na čisti PLA, stupanj kristalnosti PLA (χ_{kpCL}) značajno se povećava. Daljnjim dodatkom PCL-a, odnosno pri jednakom sadržaju obje komponente vidljiva je niža vrijednost stupnja kristalnosti PLA u usporedbi s mješavinama s nižim sadržajem PCL-a. Viši sadržaj PCL-a vjerojatno ograničava rast PLA sferulita, što se odražava na stupanj kristalnosti. Višak PCL-a može blokirati ili ograničiti molekularno kretanje PLA lanca i prekinuti rast PLA sferulita [61]. Pik koji označava temperaturu taljenja u PLA, veoma je mali kod čistog PLA, dok je vidno izraženiji u mješavinama (slika 46). Na slici 46 i u tablici 5 vidljivo je da se temperatura taljenja polilaktida pomiče prema nižim temperaturama dodatkom TPS-a. Općenito, smanjenje temperature taljenja u polimernoj mješavini može biti posljedica morfološkog učinka (smanjenje debljine lamela) i termodinamičkog učinka (polimer-polimer interakcije) [62]. S termodinamičkog gledišta, smanjenje temperature taljenja u polimernoj mješavini povezan je sa smanjenjem kemijskog potencijala kristala koji mogu kristalizirati uslijed djelomičnog miješanja s amorfnim polimerom. Ta pretpostavka objašnjava sniženje temperature taljenja mješavina, odnosno do sniženja T_m dolazi kad se kristalna komponenta (PCL, PLA) pomiješa s amorfnim polimerom (TPS) [62,63]. Upravo sniženje T_m ukazuje na određeni stupanj miješanja/kompatibilnosti unutar mješavine [62,63]. Iz DSC krivulje zagrijavanja PLA/TPS (slika 46) vidljivo je da TPS pogoduje ubrzanju hladne kristalizacije PLA, dok je uzastopno povećanje entalpije hladne kristalizacije ili stupanj kristalnosti PLA vidljiv u tablici 5. Termoplastični škrob može djelovati kao punilo, odnosno imati ulogu nukleacijskog agenta, stimulirati hladnu kristalizaciju PLA što rezultira preciznijim poravnanjem lanaca PLA u kristalnoj strukturi [52]. Iz DSC krivulje hlađenja za PLA kao i za mješavinu PLA/TPS (slika 47) nema vidljivih pikova kristalizacije tijekom hlađenja zbog gotovo amorfne strukture PLA, dok male kristalne faze koje su prisutne u strukturi kristaliziraju tijekom hladne kristalizacije.



Slika 47. DSC termogrammi hlađenja uzoraka PLA, PCL, PLA/TPS, PCL/TPS, PCL50/PLA50 i PCL50/PLA50/TPS

Nadalje, nemogućnost kristalizacije tijekom hlađenja može biti posljedica vrlo karakterističnih svojstava PLA koji imaju vrlo sporo hlađenje, i/ili je brzina hlađenja bila previsoka da bi se omogućila kristalizacija PLA tijekom hlađenja. Dodatkom škroba PCL-u smanjuje se temperatura taljenja kao i entalpija taljenja PCL-a (tablica 4), što se može pripisati smanjenju molekulske mase PCL-a i hidrolizi esterskih skupina vodom u želatinoznom škrobu. Stupanj kristalnosti PCL i PLA je 53,6 i 1,4 %. Vidljivo je da je PLA gotovo potpuno amorfan s iznimno malim udjelom kristalne faze. U mješavinama PCL i PLA, PCL pokazuje blago smanjenje stupnja kristalnosti, dok PLA postaje izrazito kristalan. Naknadnim dodavanjem TPS-a u PCL50/PLA50 mješavinu, isto ponašanje je uočeno za PCL, kao i za PLA gdje je stupanj kristalnosti PLA dramatično povećan sa 8,8 % na 27,6 %. S obzirom na stupanj kristalnosti, očito je da i TPS i PLA ometaju pokretljivost PCL lanaca, što rezultira smanjenjem stupnja kristalnosti PCL-a. Dodatkom TPS-a u PCL/PLA mješavinu, došlo je do dodatnog povećanja T_{mPCL} u mješavinama (slika 48). S druge strane, dodavanje TPS smanjilo je T_{mPLA} PLA. Ovi pomaci u temperaturi taljenja PLA ili PCL-a dodatkom TPS-a u mješavinama mogu se pojaviti zbog različitih amorfnih i topljivih TPS i PCL frakcija koje se mogu miješati u PLA fazi ili topljive TPS i PLA frakcije koje se mogu miješati u PCL fazi [52]. Povećanjem sadržaja PCL-a u ternarnim mješavinama, TPS je poremetio pravilnost lančanih struktura i time povećao slobodni prostor između lanaca, a kao posljedica toga dolazi do smanjenja T_{mPCL} i χ_{kPCL} [64]. Međutim, u PCL/PLA i PCL/PLA/TPS mješavinama, i PCL i TPS omogućili su daljnju pokretljivost PLA lanaca, što je rezultiralo povećanjem stupnja kristalnosti PLA. Kada je TPS prisutan u mješavinama polimera, povećava se stupanj kristalnosti PLA. Promatrajući stupanj kristalnosti PCL-a, može se zaključiti da prisutnost TPS-a i PLA u mješavinama, ograničava pokretljivost PCL lanaca što se reflektiralo na niži stupanj kristalnosti PCL-a u mješavinama u usporedbi sa stupnjem kristalnosti čistog PCL-a.



Slika 48. DSC termogrami zagrijavanja i hlađenja binarnih i ternarnih uzoraka

Tablica 4. Rezultati DSC analize vezane za PCL

Uzorak	PCL					
	T_{gPCL} (°C)	T_{mPCL} (°C)	T_{kPCL} (°C)	ΔH_{kPCL} (Jg ⁻¹)	ΔH_{mPCL} (Jg ⁻¹)	χ_{kPCL} (%)
PCL	-62,8	58,6	26,9	63,3	70,7	53,6
PLA	-	-	-	-	-	-
PCL/TPS	-61,9	56,1	28,8	40,1	49,4	53,4
PLA/TPS	-	-	-	-	-	-
PCL30/PLA70	-	56,6	30,2	14,4	19,5	49,2
PCL30/PLA70/TPS	-	56,9	30,1	14,5	14,5	52,0
PCL50/PLA50	-	51,9	30,2	27,7	33,5	50,8
PCL50/PLA50/TPS	-	57,4	29,9	17,8	20,8	45,0
PCL70/PLA30	-	57,1	30,8	41,3	51,6	47,7
PCL70/PLA30/TPS	-	58,4	30,5	25,5	25,6	39,6

Tablica 5. Rezultati DSC analize vezane za PLA

Uzorak	PLA					
	T_{gPLA} (°C)	T_{mPLA} (°C)	T_{hkPLA} (°C)	ΔH_{hkPLA} (Jg ⁻¹)	ΔH_{mPLA} (Jg ⁻¹)	χ_{kPLA} (%)
PCL	-	-	-	-	-	-
PLA	56,7	149,4	127,0	1,3	1,3	1,4
PCL/TPS	-	-	-	-	-	-
PLA/TPS	54,4	147,0	119,4	15,3	15,8	24,1
PCL30/PLA70	-	149,3	121,1	11,2	11,2	17,1
PCL30/PLA70/TPS	-	147,6	122,6	8,4	6,6	14,4
PCL50/PLA50	-	146,0	124,0	3,7	4,1	8,8
PCL50/PLA50/TPS	-	145,4	117,9	8,0	9,1	27,6
PCL70/PLA30	-	149,1	120,8	3,2	4,8	17,1
PCL70/PLA30/TPS	-	146,9	119,0	3,0	4,2	21,3

4.3. Termogravimetrijska analiza

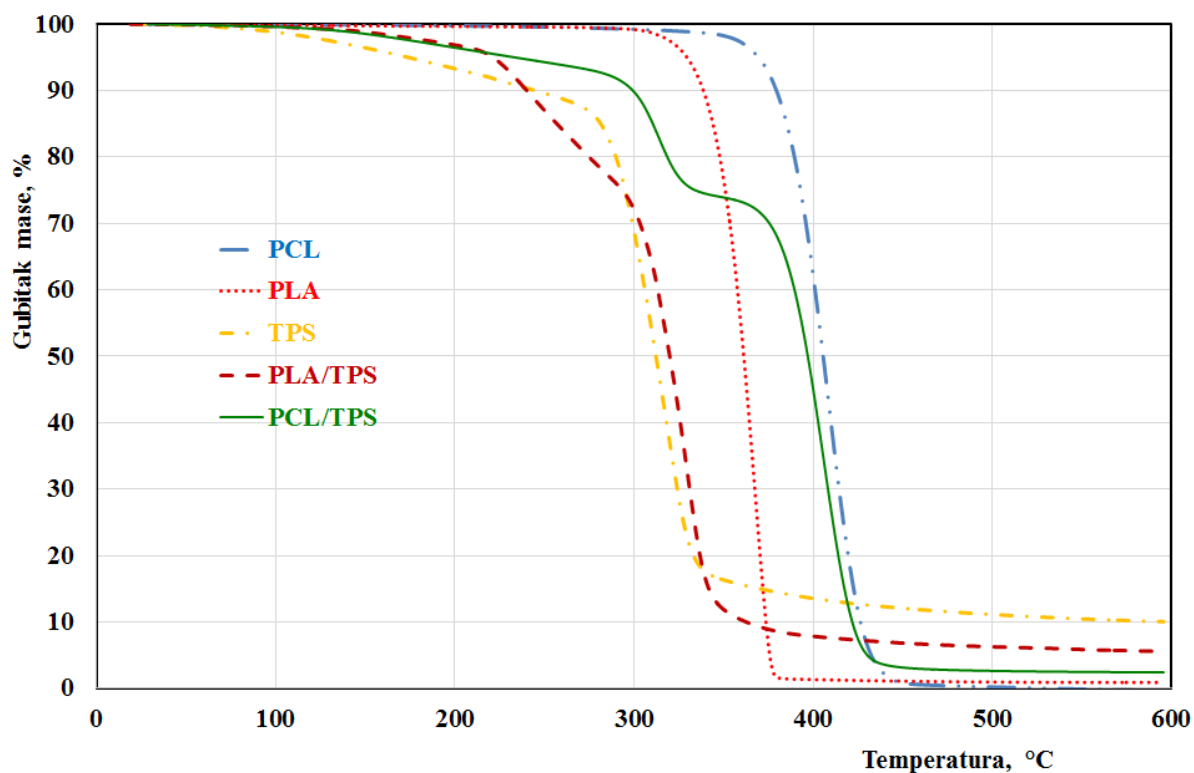
U cilju ispitivanja toplinske stabilnosti provedena je termogravimetrijska analiza čistih polimera PCL, PLA i njihovih mješavina bez i sa TPS-om u struji dušika. Iz TG i DTG krivulja dobivenih termogravimetrijskog analizom određene su temperatura početka razgradnje, $T_{\text{poč.}}$, temperatura kraja razgradnje, T_{kraj} , temperatura pri maksimalnoj brzini razgradnje, T_{max} , s pripadajućim udjelom gubitka mase, Δm , temperaturni interval razgradnje, ΔT , te ostatak pri 600 °C, $R_{600^\circ\text{C}}$. U tablici 6 sumarno su prikazani rezultati termogravimetrijske analize.

Tablica 6. Rezultati termogravimetrijske analize

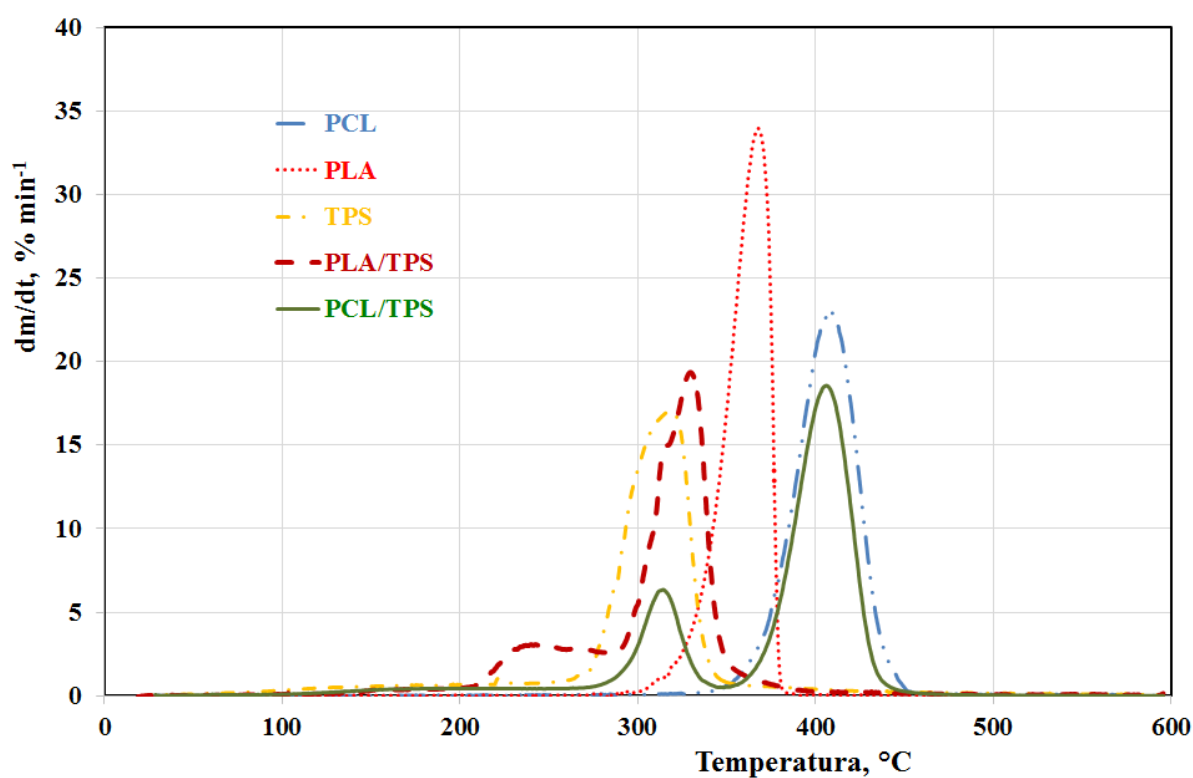
Uzorak	$T_{\text{poč.}}$ (°C)	T_1^{max} (°C)	Δm_1 (%)	T_2^{max} (°C)	Δm_2 (%)	T_3^{max} (°C)	Δm_3 (%)	T_{kraj} (°C)	ΔT (°C)	$R_{600^\circ\text{C}}$ (%)
PCL	364,3	-	-	-	-	408,1	99,0	441,8	77,5	0,00
PLA	322,6	-	-	367,6	98,3	-	-	377,6	55,0	0,87
TPS	279,3	318,4	65,9	-	-	-	-	338,1	58,8	10,08
PCL/TPS	291,6	314,3	18,9	-	-	406,1	70,9	429,8	138,2	2,41
PLA/TPS	221,2	243,4	17,0	327,4	70,0	-	-	341,7	120,5	5,56
PCL30/PLA70	325,9	-	-	365,2	75,4	398,2	23,2	418,3	92,4	0,19
PCL30/PLA70/TPS	296,5	318,6	27,5	329,7	34,1	372,1	24,9	402,4	105,9	4,37
PCL50/PLA50	318,8	-	-	355,1	44,3	408,0	53,3	422,0	103,2	1,09
PCL50/PLA50/TPS	294,5	311,2	25,0	356,3	29,5	401,8	36,4	424,1	129,6	2,90
PCL70/PLA30	333,4	-	-	360,5	15,1	455,7	82,7	477,1	143,7	2,30
PCL70/PLA30/TPS	291,2	310,9	18,3	354,2	20,4	401,8	50,7	420,7	129,5	3,05

Temperatura početka razgradnje važan je čimbenik jer ukazuje na toplinsku stabilnost ispitivanih uzoraka i ovisna je o udjelu pojedine komponente u mješavini. Na slikama 49 i 50 prikazane su TG i DTG krivulje, odnosno toplinsko ponašanje (TG; Slika 49 i DTG; Slika 50) čistih polimera i binarnih PCL/TPS, PLA/TPS mješavina, dok slike 51 i 52 prikazuju TG i DTG krivulje za binarne PCL/PLA i odgovarajuće ternarne PCL/PLA/TPS mješavine.

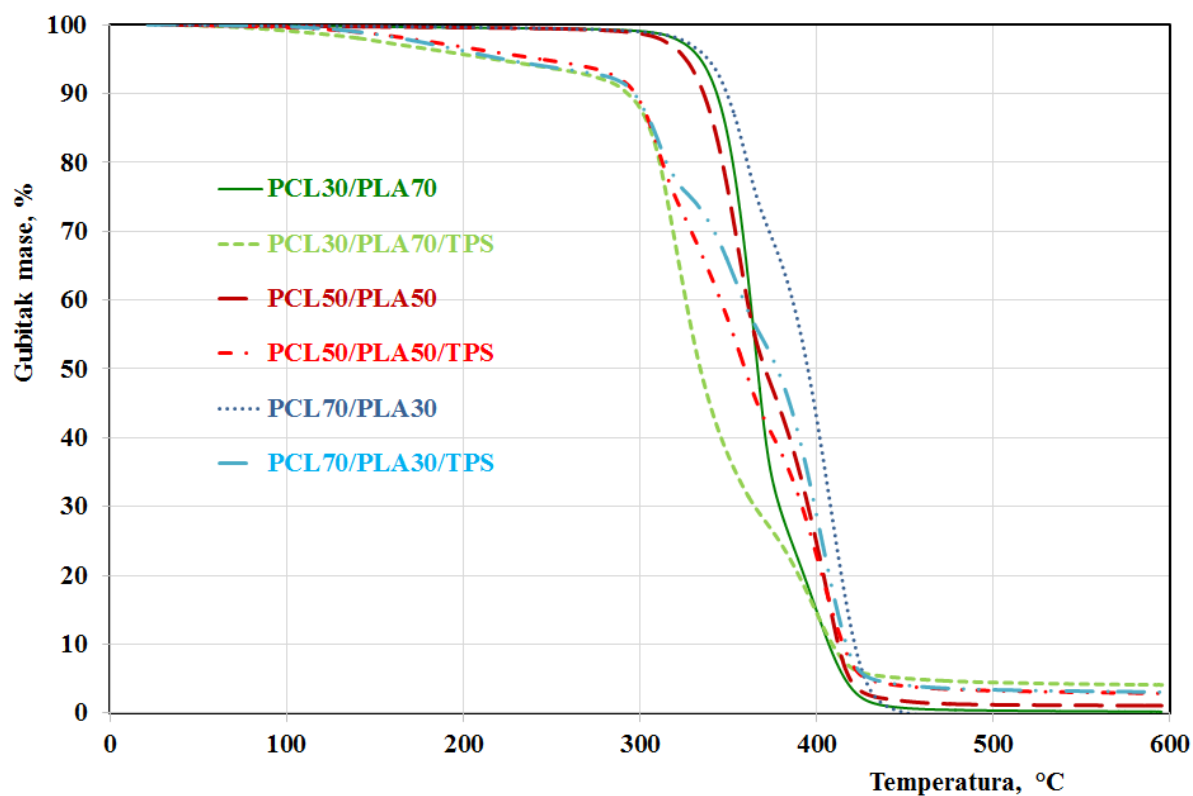
Iako toplinska svojstva PCL-a nisu visoka zbog niske temperature staklastog prijelaza (DSC rezultati), PCL se odlikuje izvanrednom toplinskom stabilnošću pri visokim temperaturama [61], višom od ostalih biorazgradivih polimera u ovom istraživanju. Iz slike 49 vidljivo je da se PCL razgrađuje na višoj temperaturi (364,3 °C) u usporedbi s PLA polimerom (322,6 °C). PCL je najstabilniji polimer s početkom toplinske razgradnje pri temperaturi od 364,3 °C s maksimumom brzine razgradnje pri 408,1 °C. Potpuna razgradnja PCL-a vidljiva je pri 441,8 °C. Temperaturni interval razgradnje PCL-a je za oko 22 °C širi od temperaturnog intervala razgradnje PLA i TPS-a. Iz slike 50 koja prikazuje DTG krivulje vidljivo je da se toplinska razgradnja PCL-a odvija u jednom stupnju razgradnje.



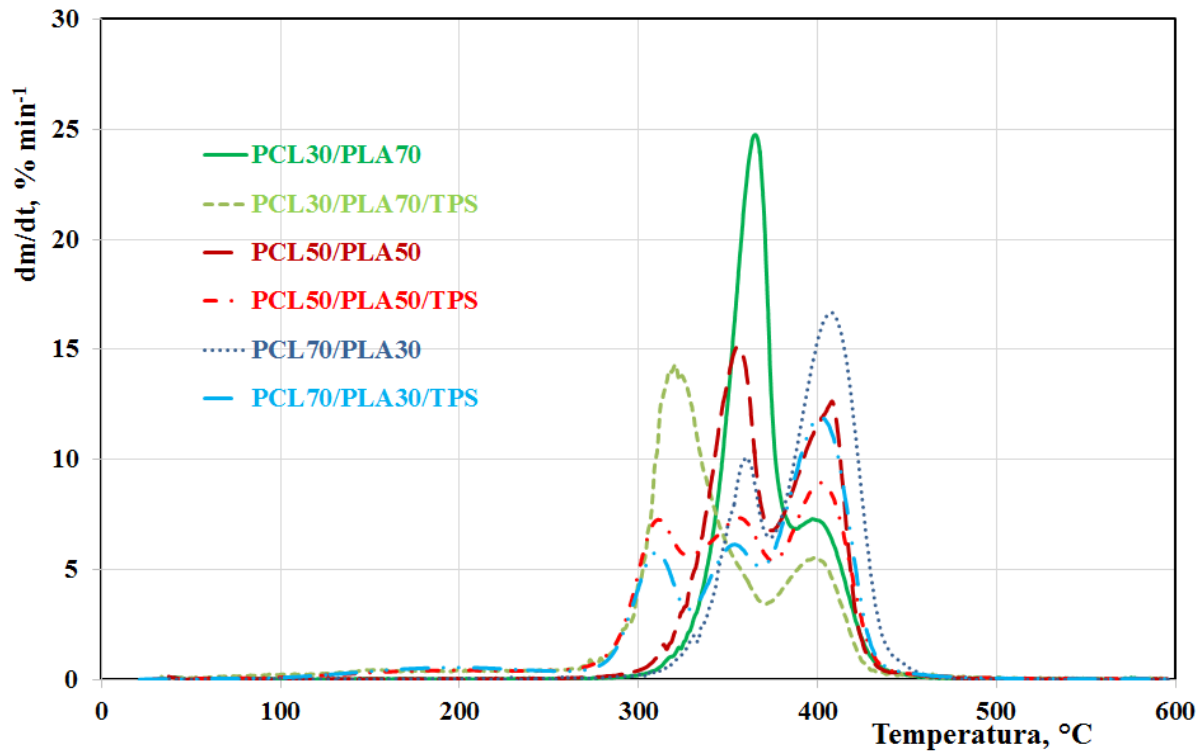
Slika 49. TG krivulje PCL, PLA, TPS i binarnih PCL/TPS i PLA/TPS mješavina



Slika 50. DTG krivulje PCL-a, PLA, TPS-a i binarnih PCL/TPS i PLA/TPS mješavina

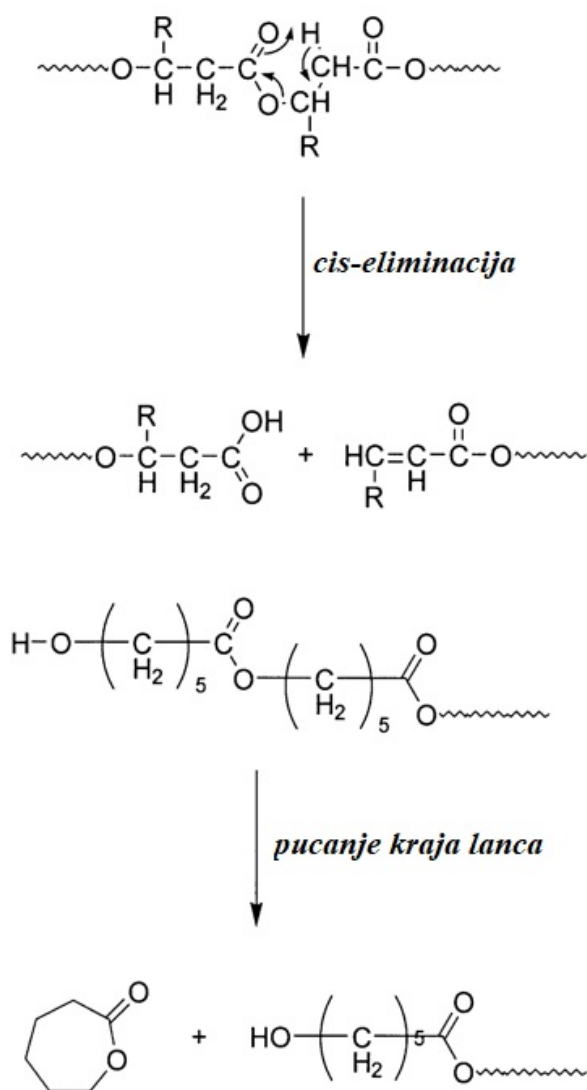


Slika 51. TG krivulje binarnih i ternarnih mješavina



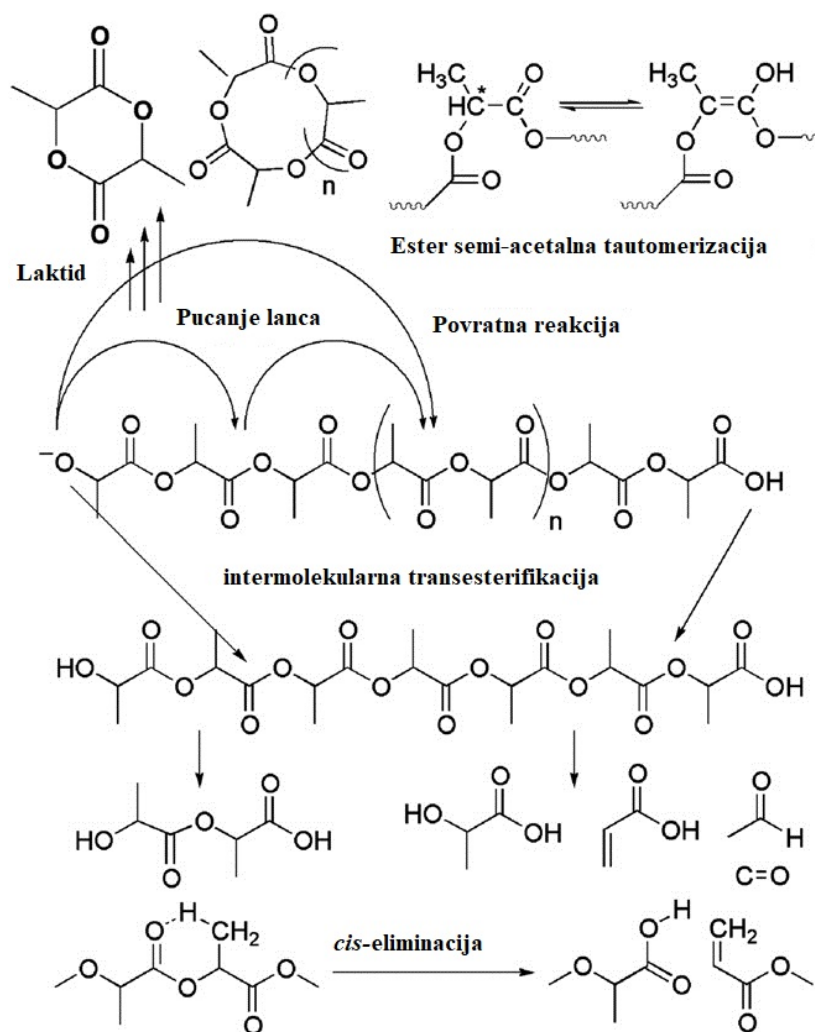
Slika 52. DTG krivulje binarnih i ternarnih mješavina

Pregledom literature ustanovljena su tri stupnja razgradnje PCL-a [65,66], dok je u istraživanju Persenaire i suradnika prikazan i pojašnjen mehanizam razgradnje PCL-a kroz dva stupnja razgradnje koji se događaju simultano [67]. U prvom stupnju razgradnje dolazi do cis-eliminacije, tj. do pucanja poliesterskih lanaca preko reakcije pirolize estera, uz otpuštanje CO₂, H₂O te nastajanje kiselih karboksilnih skupina. Piroliza uzrokuje nasumično pucanje lanca raspoređeno po cijeloj njegovoj duljini i pri dvije reakcije pirolize kod susjednih esterskih skupina, jedan od produkata reakcije je 5-heksenska kiselina [68,69]. U drugom stupnju razgradnje dolazi do specifičnog pucanja kraja lanca pri čemu nastaje ε-kaprolakton (ciklički monomer) kao rezultat procesa depolimerizacije. Međutim, inicijalno blokiranje krajnjih hidroksilnih skupina ne može u potpunosti spriječiti pojavu specifičnog pucanja kraja lanca [67]. Stoga se smatra da se ova dva mehanizma događaju simultano. Aoyagi je na osnovi svojih istraživanja predložio mehanizam razgradnje PCL-a u jednom stupnju kod kojeg dolazi do odvajanja monomera s hidroksilnog kraja polimernog lanca [70]. Mogući mehanizmi toplinske razgradnje PCL-a prikazan je na slici 53 gdje je na gornjem dijelu slike prikazano nasumično pucanje lanca PCL-a, a na donjem dijelu slike specifično cijepanje kraja lanca PCL-a.



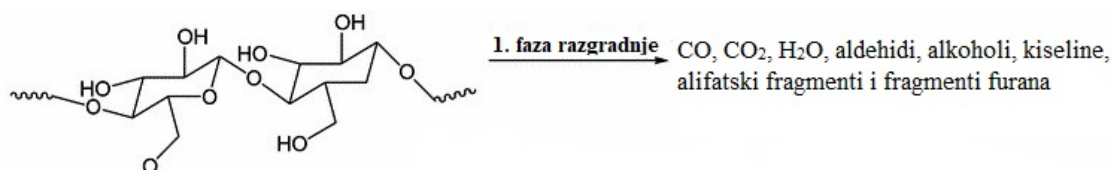
Slika 53. Mehanizam razgradnje PCL-a: (gore) nasumično pucanje lanca i (dolje) specifično cijepanje kraja lanca

S druge strane iz dobivenih krivulja PLA (slika 49) vidljivo je da se toplinska razgradnja PLA, također, odvija u jednom stupnju, u relativno uskom temperaturnom području oko 55 °C. Početak razgradnje PLA je pri 322,6 °C, s temperaturom maksimalne brzine razgradnje pri 367,6 °C, uz gubitak mase od 93,3 % koji se pripisuje cijepanju krajnjih usporednih lanaca makromolekula PLA. Pregledom literature može se zaključiti da se toplinska razgradnja PLA odvija vrlo složenim mehanizmom koji ne daje jednostavne aktivacijske parametre [71,72]. Puno je čimbenika koji utječu na toplinsku stabilnost polilaktida, između ostalog to je vlaga, hidrolizirani monomeri i oligomeri, molekulska masa te ostali metali [73,74]. Toplinska razgradnja PLA započinje hidrolizom vode koja je zaostala tijekom obrade, zatim slijedi reakcija depolimerizacije, nasumično razbijanje glavnog lanca, zatim intramolekularna i intermolekularna transesterifikacija kao što je prikazano na slici 54.



Slika 54. Mehanizam toplinske razgradnje polilaktida [71]

Razgradnja termoplastičnog škroba odvija se u dva stupnja razgradnje. Iz TGA krivulje TPS-a (slika 49) vidljiv je izraziti gubitak mase do 250 °C povezan s isparavanjem vode, glicerola i drugih hlapljivih spojeva prisutnih u TPS-u zbog iznimno hidrofilnog karaktera TPS-a. Nakon isparavanja slijedi toplinska razgradnja polisaharida, odnosno škroba između 250 i 350 °C s temperaturom maksimalne brzine razgradnje pri 318,4 °C. Toplinska razgradnja škroba vezana je prvotno za cijepanje jakih veza i to glikozidnih veza te slijedi proces toplinske dehidracije gdje kao glavni produkti razgradnje nastaju plinovi i to CO, CO₂, H₂O, aldehidi, alkoholi, kiseline, te alifatski fragmenti i fragmente furana [75,76]. Mehanizam razgradnje škroba prikazan je na slici 55. TPS pokazuje najnižu temperaturu početka razgradnje u usporedbi s PCL i PLA polimerima, što ukazuje na njegovu nisku toplinsku stabilnost.



Slika 55. Toplinska razgradnja škroba [75]

Promatrajući rezultate TG/DTG analize dodatka TPS-a čistim polimerima, odnosno PCL-u i PLA, vidljivo je da dodatak termoplastičnog škroba utječe na znatno sniženje temperature početka razgradnje snižavajući toplinsku stabilnost pojedinog polimera (Tablica 6). Kod PCL-a dodatkom TPS-a došlo je do sniženja $T_{poč.}$ s 364,3 °C na 291,6 °C dok je toplinska stabilnost PLA snižena i za 100 °C. Nadalje, temperatura pri maksimalnoj brzini razgradnje vezana za PCL (T_1^{max}) kao i za TPS (T_2^{max}) gotovo je ostala nepromijenjena, što ukazuje na nemješljivost PCL-a i TPS-a. Dodatkom termoplastičnog škroba polilaktidu vezano za temperature pri maksimalnoj brzini razgradnje vidljivo je značajnije sniženje što ukazuje na određeni stupanj prisutnih interakcija, odnosno određeni stupanj mješljivosti što je u korelaciji sa SEM mikrofotografijama (poglavlje Morfologija mješavina).

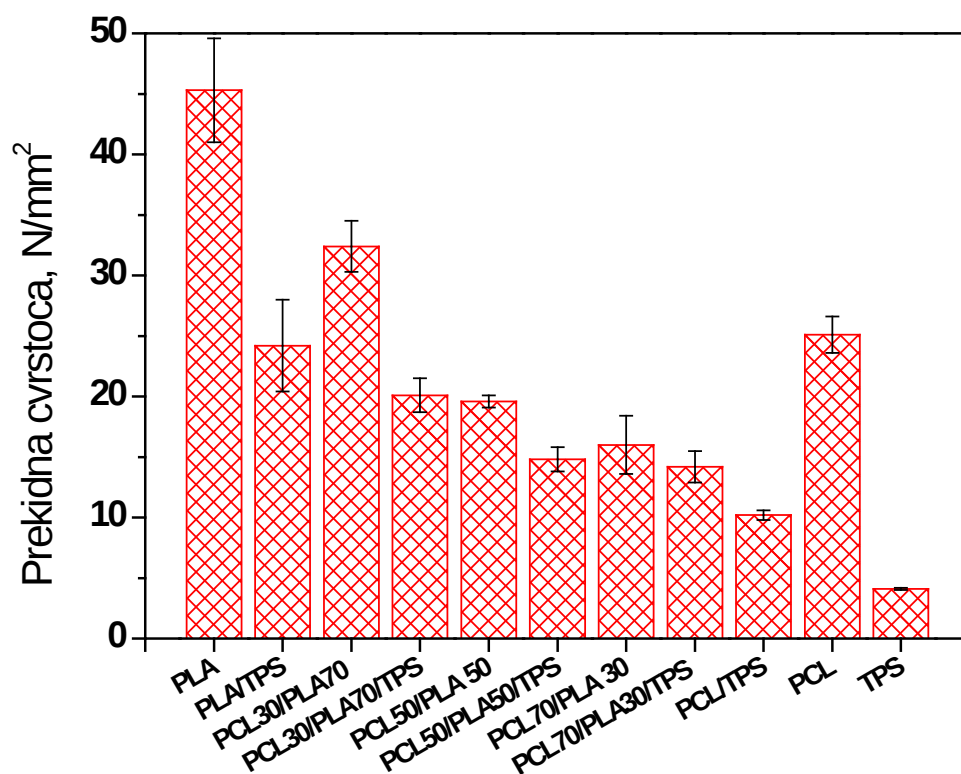
Toplinska razgradnja PLA/PCL mješavina odvija se u dva stupnja, prvi stupanj nalazi se između 300 i 370 °C koji se pripisuje toplinskoj razgradnji PLA, jer njegova razgradnja započinje pri nižoj temperaturi, dok je drugi stupanj razgradnje u području od 370 – 440 °C vezan za toplinsku razgradnju PCL-a kao toplinski stabilnijoj komponenti u mješavini. Na DTG krivuljama jasno su izraženi stupnjevi toplinske razgradnje pojedinih komponenti u mješavini. Dodatkom PCL-a polilaktidu dolazi do povišenja temperature početka razgradnje što ukazuje na određeni doprinos PCL-a povećanju toplinske stabilnosti PCL/PLA mješavina. Izuzetak je pri udjelu od 50 mas. % dodanog polikaprolaktona, gdje je temperatura početka razgradnje nešto niža u usporedbi s čistim PLA polimerom. Vidljivo je da se $T_{poč.}$ binarnih PCL/PLA mješavina nalazi između $T_{poč.}$ pojedinih polimera.

Dodatkom TPS u PCL/PLA mješavine dolazi do smanjenja temperature početka razgradnje i do oko 30 °C zbog niže toplinske stabilnosti TPS-a. Uspoređen je i udio gubitka mase u temperaturnom području od 30 do 300 °C u odnosu na sastav mješavina. Slični utjecaj TPS-a na toplinsku stabilnost mješavina dobili su i drugi istraživači [52]. Početni proces gubitka mase koji počinje malo iznad sobne temperature, a odnosi se na gubitak vode u TPS-u zbog njegovog izražajnog hidrofilnog karaktera (DTG pik pri 70 °C) jedva je primjetan u PCL/PLA/TPS mješavinama, što ukazuje da se mala količina vode adsorbira u njihovoj strukturi. TG/DTG krivulje toplinske razgradnje PCL/PLA/TPS mješavina pokazuju tri

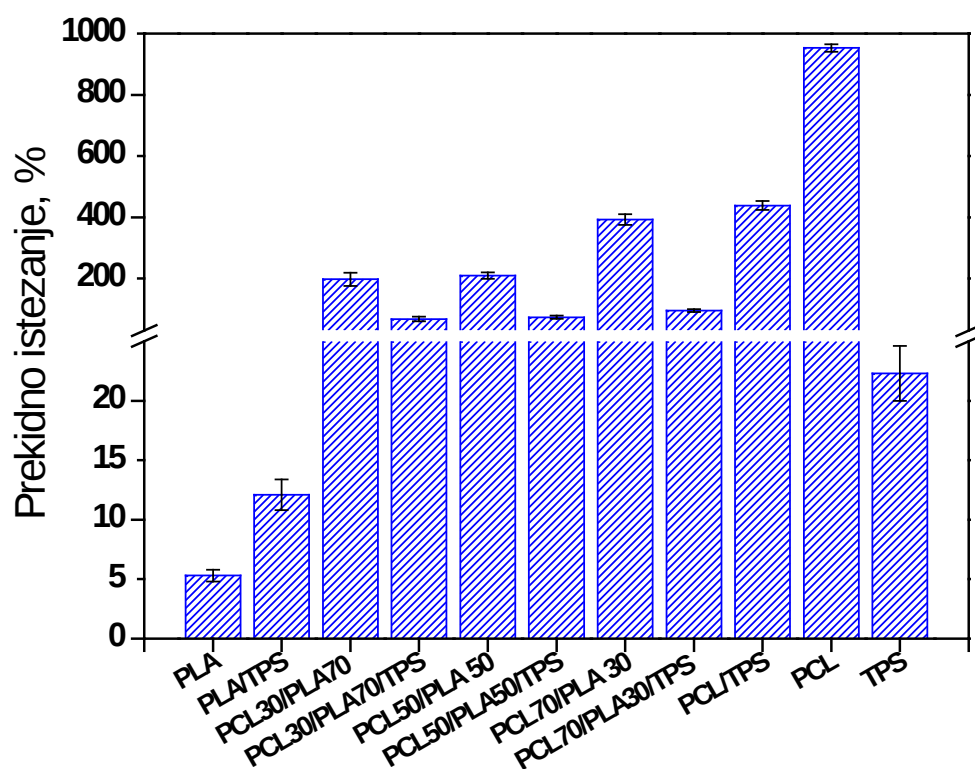
stupnja toplinske razgradnje. Prvi stupanj vezan je za razgradnju TPS-a kao najmanje stabilne komponenta u mješavinama, drugi stupanj vezan je za toplinsku razgradnju PLA koja je niža od PCL-a. Posljednji stupanj toplinske razgradnje pripisuje se razgradnji PCL-a u PCL/PLA/TPS mješavinama. Rezultati potvrđuju utjecaj TPS faze na toplinsku stabilnost mješavina koja se smanjuje dodatkom TPS-a.

4.4. Mehanička svojstva mješavina

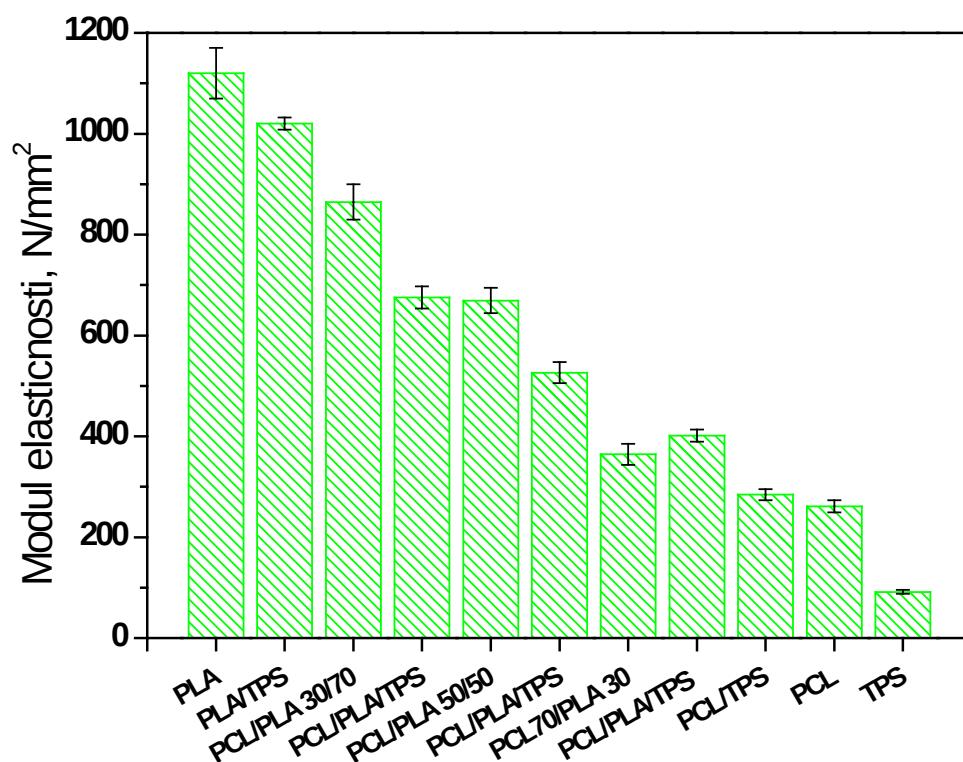
Mehanička svojstva su od velike važnosti za svaku primjenu jer materijal mora biti u stanju održavati stabilne uvjete i izdržati sva nametnuta opterećenja iz okoline. Zakon mješavine navodi da kada su polimeri mješljivi rezultirajuća svojstva mješavine su blizu zbroja svojstava pojedinog polimera (kao funkcija njihovih omjera); međutim, kada se polimeri ne miješaju, njihova mehanička svojstva su izrazito narušena. Rezultati mehaničkih svojstava: prekidna čvrstoća, prekidno istezanje i modul elastičnosti čistih polimera, binarnih i ternarnih PLA/PCL/TPS mješavina procijenjeni su iz krivulja naprezanja/istezanje te su rezultati grafički prikazani na slikama od 56-58, te sumarno u tablici 7.



Slika 56. Ovisnost prekidne čvrstoće o sastavu mješavina



Slika 57. Ovisnost prekidnog istezanja o sastavu mješavina



Slika 58. Ovisnost modula elastičnosti o sastavu mješavina

Tablica 7. Rezultati mehaničkih svojstava

Oznaka uzorka	ϵ (%)	σ (N mm ⁻²)	E (N mm ⁻²)
PCL	952,8 ± 12,0	25,1 ± 1,5	261,4 ± 12
PLA	5,3 ± 0,5	45,3 ± 4,3	1020,0 ± 80
TPS	22,3 ± 2,3	4,1 ± 0,1	91,6 ± 4
PCL/TPS	438,5 ± 15,0	10,2 ± 0,4	284,4 ± 11
PLA/TPS	12,1 ± 0,3	24,2 ± 3,8	1120 ± 12
PCL30/PLA70	197,4 ± 22,0	32,4 ± 2,1	864,7 ± 35
PCL30/PLA70/TPS	57,5 ± 0,5	20,1 ± 1,4	675,4 ± 22
PCL50/PLA50	209,2 ± 0,6	19,6 ± 0,5	669,3 ± 25
PCL50/PLA50/TPS	73,2 ± 0,2	14,8 ± 1,0	526,3 ± 21
PCL70/PLA30	392,6 ± 17,0	16,0 ± 2,4	364,3 ± 21
PCL70/PLA30/TPS	95,5 ± 0,3	14,2 ± 1,3	401,1 ± 12

Iz rezultata mehaničkih svojstava prikazanih u tablici 7 PLA karakterizira visoka krutost, čvrstoća materijala s izrazito niskom vrijednosti prekidnog istezanja od 5,3 %. Vrijednost prekidnog istezanja zajedno sa srednje do visoke vrijednosti prekidne čvrstoće od 45,3 MPa te modula elastičnosti do 1020 MPa odgovorni su za njegovu krutost, no s druge strane visoku lomljivost materijala zbog niske vrijednosti prekidnog istezanja. Zbog izrazite čvrstoće i krutosti polilaktida, te malog istezanja ipak se smatra idealnim biopolimerom za primjenu pri opterećenju, kao npr. za fiksiranje ortopedskih pomagala [77,54]. S druge strane, PCL pokazuje vrlo duktilno ponašanje, veliko prekidno istezanje, sposobno za velike deformacije; no posjeduje relativno nizak modul elastičnosti vrijednosti od 261,4 MPa koji ograničava njegovu primjenu gdje je potrebna velika krutost materijala. U usporedbi s PCL i PLA, termoplastični škrob pokazuje izuzetno loša mehanička svojstva, izrazito nisku vrijednost prekidne čvrstoće od 4,1 MPa, nisku vrijednost modula elastičnosti od 91,6 MPa, te prekidno istezanje od 22,3 %. TPS se može opisati kao izrazito krt polimerni materijal (tablica 7). Izražena krutost TPS-a ograničava ga u njegovoj uporabi i onemogućava njegovu široku primjenu. No, ipak može se uočiti da je prekidno istezanje termoplastičnog škroba za oko 5 puta veće u usporedbi s čistim PLA. Snažan hidrofilni karakter i slaba mehanička svojstva glavne su mane termoplastičnog škroba u usporedbi s ostalim biopolimerima, pa ga tako čine neprimjerenim za širu upotrebu pogotovo pri pakiranju proizvoda. Međutim, nedostaci TPS-a mogu se ukloniti raznim modifikacijama škroba, te umješavanjem s polimerima i to izraženog hidrofobnog karaktera. Umješavanjem se dobivaju materijali slabo osjetljivi na vodu, visoke čvrstoće, te zavidne toplinske stabilnosti s naglašenim biorazgradivim svojstvima.

Na temelju dobivenih mehaničkih svojstava pojedinog polimera (tablica 7) očekuje se da će umješavanje TPS-a u pojedini biorazgradiv polimer, bilo PCL-a i PLA doprinijeti poboljšanju prekidno istezanje i prekidne čvrstoće TPS-a dok bi moglo doći do smanjenja modula elastičnosti, odnosno rezultirati će poboljšanju loših mehaničkih svojstava termoplastičnog škroba. Dobiveni rezultati mehaničkih svojstava čistih polimera zastupljenih u ovom istraživanju u korelaciji su s literaturnim pregledom [78] uz neka odstupanja, jer su mehanička svojstva izuzetno ovisna o morfologiji, molekulskoj masi polimera, stupanj kristalnosti, sadržaju plastifikatora u termoplastičnom škrobu, njegovoj kompoziciji kao i samom izvoru škroba.

Dodatkom TPS u čiste polimere PCL i PLA dolazi do sniženja vrijednosti prekidnog istezanja PCL-a dok se vrijednost prekidnog istezanja PLA povećava. Zbog izrazite krtosti PLA-a, dodatak termoplastičnog škroba, zbog velikog udjela plastifikatora (glicerola) doprinosi povećanju vrijednosti prekidnog istezanja. Vrijednost prekidne čvrstoće je najveće kod PLA, a najmanje kod TPS-a, dok se učinak umješavanja TPS-a u PLA manifestira u smanjenju vrijednosti prekidne čvrstoće. Također, vrijednosti modula elastičnosti su najveće kod PLA, a najmanje kod TPS-a, dok dodatkom TPS-a dolazi do smanjenja vrijednosti kod PLA, a kod PCL-a neznatno povećavaju. Rezultati mehaničkih svojstava dodatkom termoplastičnog škroba u korelaciji su s snimljenim SEM mikrofotografijama koje ukazuju na njihovu nemješljivost. Nekoliko istraživača također je pokazalo da je niska adhezija između škroba i PCL-a posljedica loših međupovršinskih interakcija koje dovode do smanjenja mehaničkih svojstava [79,80]. Dodatak PCL-a u PLA manifestira se smanjenjem vrijednosti prekidne čvrstoće i modula elastičnosti, dok se vrijednost prekidnog istezanja povećava u usporedbi s čistim PLA što ukazuje na pozitivan utjecaj dodatka PCL na prekidno istezanje PLA zbog svoje istaknute fleksibilnosti. S druge strane, dodatak PLA u PCL pridonosi povećanju krtosti PCL za skoro tri puta. Iz tablice 7 vidljivo je da što je veći udio PCL-a u mješavinama PCL/PLA vrijednosti prekidnog istezanja rastu. Zbog izrazite krtosti PLA svaki i mali doprinos povećanju istezanja PLA je izuzetno značajan za njegovu primjenu. Vidljivo je da vrijednost prekidnog istezanja PCL/PLA mješavina raste i do vrijednosti od 392,6 % kod PCL70/PLA30/TPS mješavine što je u usporedbi s čistim PLA (5,3 %) izuzetan doprinos. Modul elastičnosti PCL/PLA mješavina smanjuje se postupno povećanjem udjela PCL-a (slika 58). Zbog vrlo visoke vrijednosti prekidnog istezanja PCL-a u PCL/PLA mješavinama opaža se određeni stupanj fleksibilnosti (elastičnosti materijala).

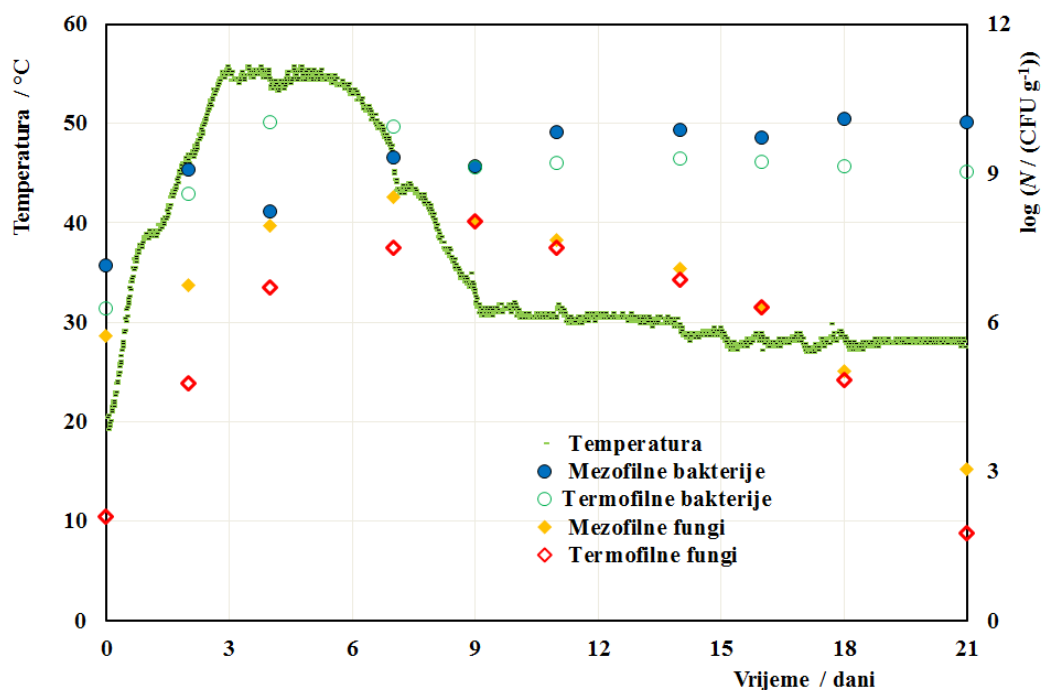
Iz dobivenih rezultata mehaničkih svojstva vidljivo je da dodatak TPS-a u PCL/PLA mješavine doprinosi smanjenju prekidnog naprežanja, prekidnog istezanja i modula elastičnosti, odnosno narušavanja mehaničkih svojstava. Dolazi do fizikalne ugradnja TPS-a u matricu PCL/PLA mješavine prilikom čega slabe Londonove sile između komponenata u mješavini. Drugi razlog je što su molekule TPS niske molekulske mase i izdržavaju manje prekidno istezanje u odnosu na PLA i PCL.

4.5. Biorazgradnja procesom kompostiranja

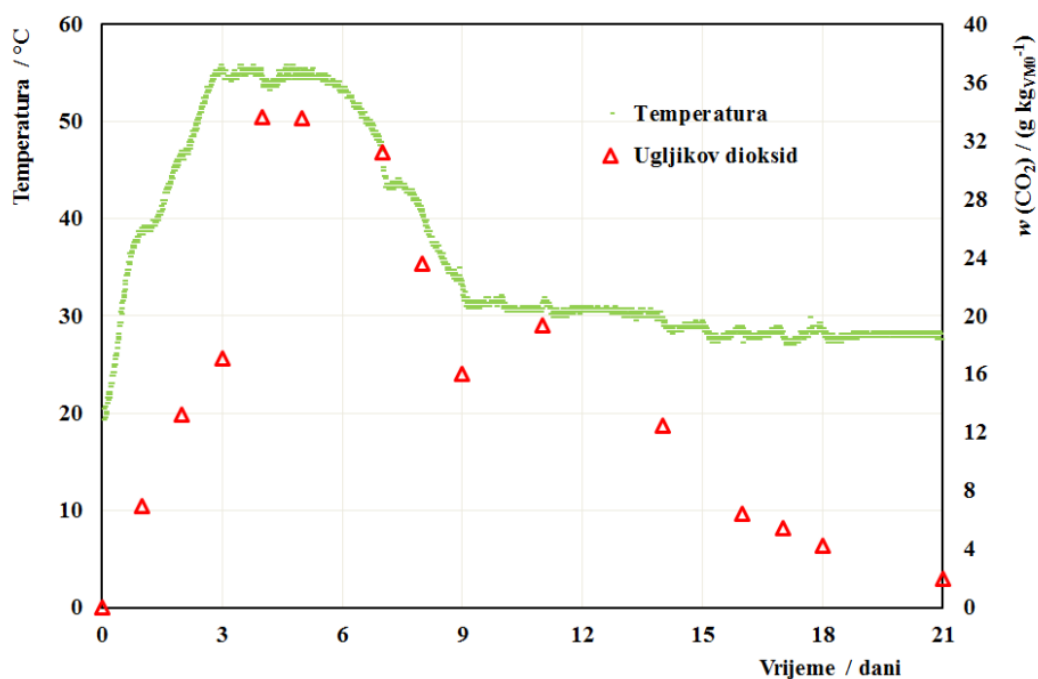
Tijekom procesa kompostiranja, glavnu ulogu pri razgradnji biorazgradivih organskih tvari imaju aerobni mezofilni i termofilni mikroorganizmi. Mikroba populacija se uglavnom sastoji od bakterija i gljiva koje uz pomoć kisika razgrađuju biorazgradive organske tvari pri čemu nastaje ugljikov dioksid, amonijak, voda i kompost te se oslobađa velika količina topline. Tijekom procesa kompostiranja dolazi do izmjene četiri faze: mezofilna faza, termofilna faza, faza hlađenja (druga mezofilna) te faza zrenja. Temperatura, pH-vrijednost, omjer C/N, mikroorganizmi, protok zraka, veličina čestica i dr. utječu na sam proces kompostiranja kao i na biorazgradnju polimernog materijala.

Na slici 59 prikazana je temperaturna krivulja tijekom 21 dana kompostiranja biootpada u koji su bili dodani polimerni materijali. Iz slike se može vidjeti da je došlo do uspješnog procesa kompostiranja, odnosno da je postignuta termofilna faza. Termofilna faza trajala je punih pet dana u kojoj je bila najintenzivnija razgradnja supstrata kao i polimera. Najviša temperatura postignuta je u trećem danu kada je iznosila 57 °C. U prvoj mezofilnoj fazi dolazi do razgradnje jednostavnijih spojeva, dok u termofilnoj fazi složenijih spojeva (polimera) [3,81]. Tijekom procesa kompostiranja izmjenjuju se mezofilni i termofilni mikroorganizmi,

odnosno bakterije i fungi (kvasci i plijesni). Na početku procesa kompostiranja pretežito prevladavaju mezofilni fungi, odnosno kvasci, koji se tijekom procesa smanjuju, kako pH-vrijednost supstrata raste, te na kraju procesa pretežito prevladavaju plijesni. Veliki broj fungi sudjeluje u razgradnji složenih molekula [3].



Slika 59. Temperaturne promjene u kompostnoj masi i rast mikroorganizama tijekom 21 dana



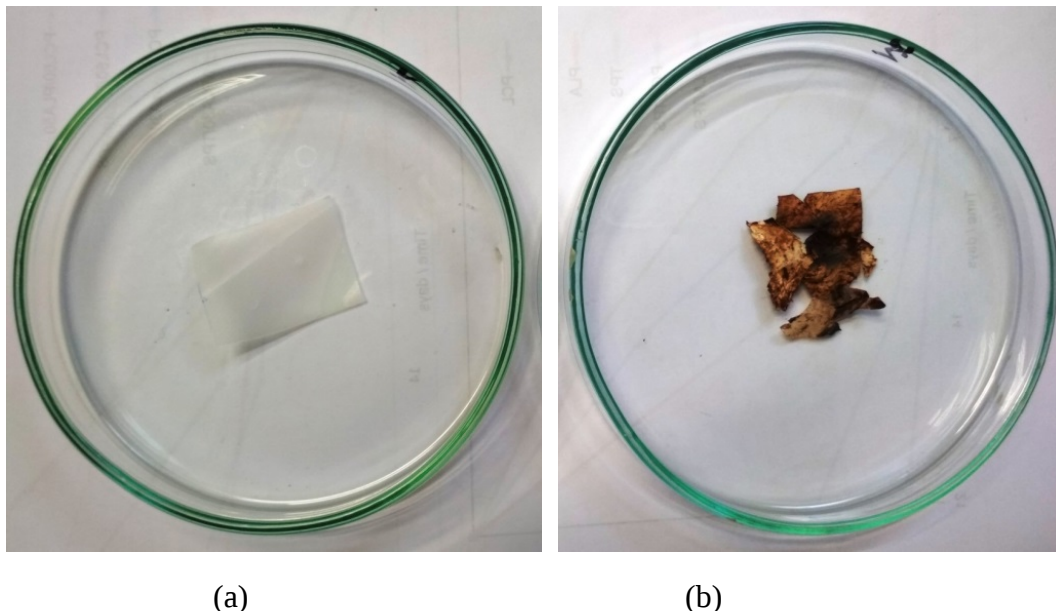
Slika 60. Odnos razvijenog ugljikovog dioksida i temperature tijekom 21 dana

Broj mezofilnih i termofilnih bakterija je eksponencijalno porastao u trećem danu i do kraja procesa se nije značajno mijenjao, iz čega možemo zaključiti da su iste vrste bakterije sudjelovale u mezofilnoj i termofilnoj fazi. Iz supstrata za kompostiranje (biootpad) izolirana je bakterija *Pseudomonas aeruginosa* BSW, koja je poznata da preživljava visoke temperature [82].

Iz slike 60 vidljivo je da krivulja CO₂ prati krivulju temperature, odnosno pri najintenzivnijoj razgradnji je nastalo najviše CO₂.

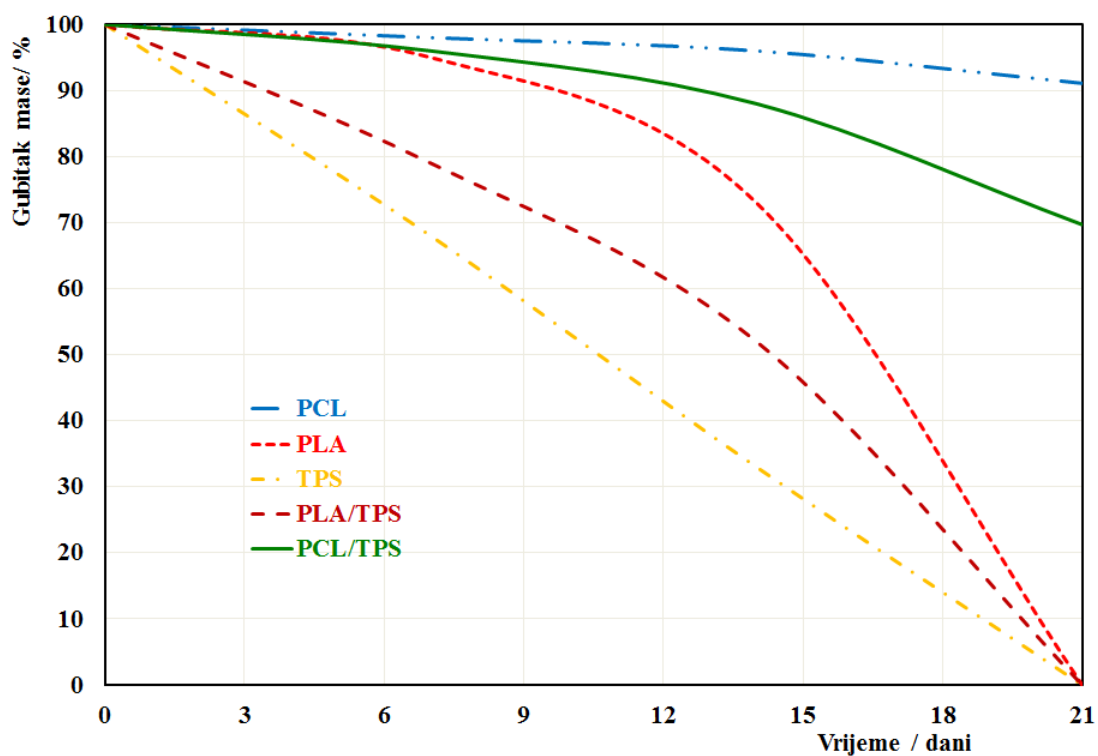
Prema istraživanju nekih autora [83] ključnom promjenom pri razgradnji polimera navodi se smanjenje molekulske mase kao posljedica formiranja manjih produkata tijekom razgradnje. Škrob se razgrađuje gljivama i/ ili bakterijama pod utjecajem enzimske aktivnosti, što dovodi do stvaranja ugljikovog dioksida, vode i šećera. S obzirom da je škrob hidrofilnog karaktera, za očekivati je da će se on prvotno, brzo razgraditi i time omogućiti lakši pristup, odnosno ulaz mikroorganizmima (postaje svojevrsna hrana) čime se potiče i ubrzava biorazgradnja drugih komponenti u mješavini [84].

Na slici 61 prikazan je vizualni aspekt uzorka binarne PCL70/PLA30 mješavine prije i nakon biorazgradnje procesom kompostiranja, gdje možemo vidjeti da je došlo do značajne fizičke promjene uzorka nakon 21 dana u kompostnoj masi. Vidljiva je promjena boje koja je iz mliječne bijele boje prešla u izrazito smeđu boju s izraženim pukotinama i raspadom materijala, što ukazuje na značajan stupanj razgradnje materijala.

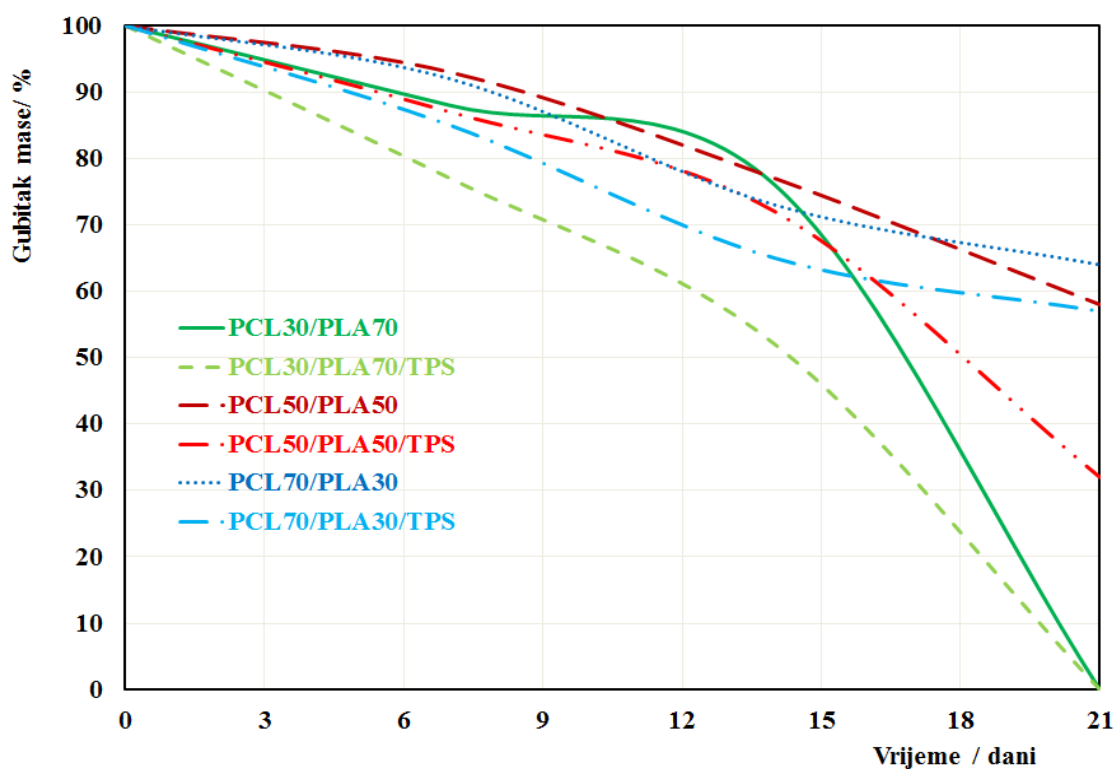


Slika 61. Uzorak binarne PCL70/PLA30 mješavine prije (a) i poslije (b) biorazgradnje

Nadalje, iz grafičkog prikaza na slici 62 koji prikazuje postotak gubitka mase kao funkcija proteklog vremena kompostiranja u trajanju od 21 dan, može se zaključiti da su svi pripremljeni uzorci u ovom istraživanju tijekom perioda od 21 dan u procesu kompostiranja pokazali značajan gubitak mase.



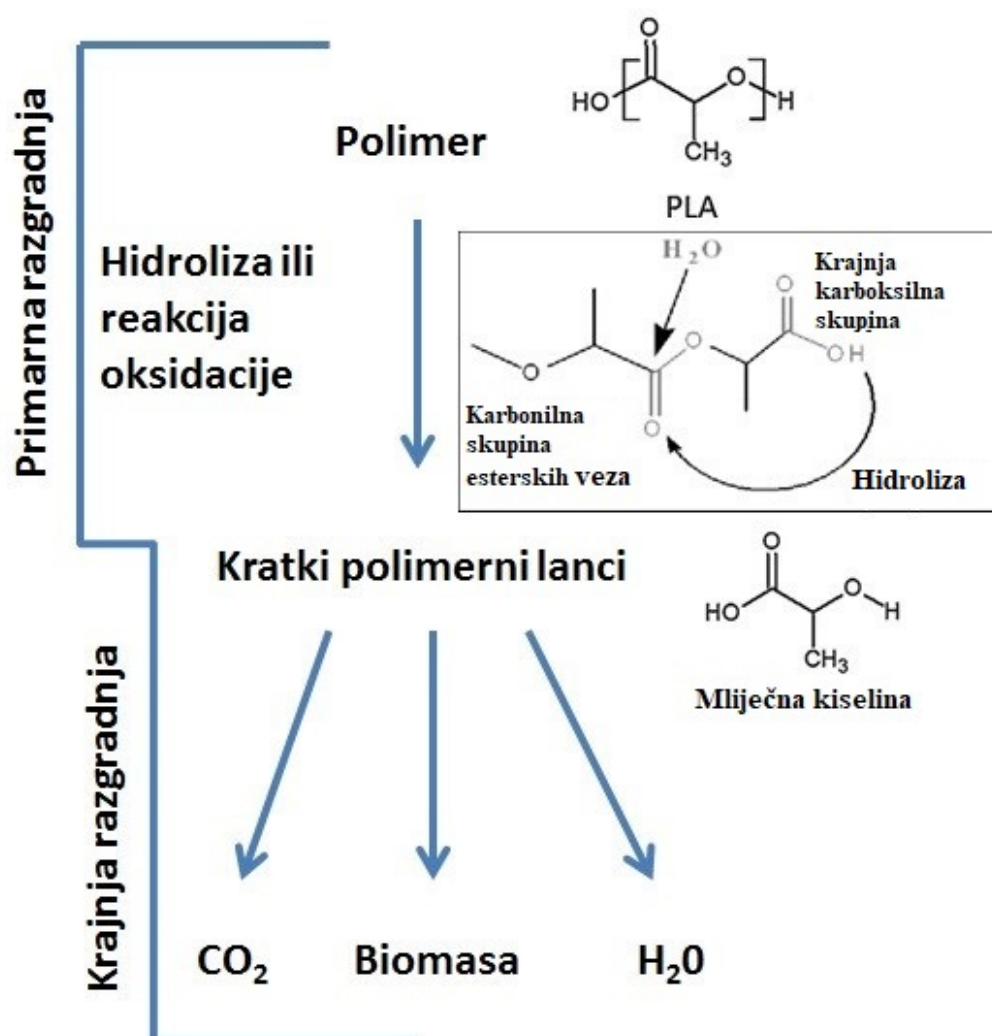
(a)



(b)

Slika 62. Gubitak mase kod čistih PLA, PCL, TPS te binarnih PCL/TPS, PLA/TPS mješavina (a) i binarnih i ternarnih mješavinama (b) tijekom procesa kompostiranja

Potpuna razgradnja u periodu od 21 dan vidljiva je kod čistog polilaktida i termoplastičnog škroba. Razgradnja polilaktida vezana je za proces hidrolize koji se kao primarni proces događa prilikom biorazgradnje PLA. U ranoj fazi razgradnje, PLA se razlaže na mliječnu kiselinu, gdje se esterske veze odcjepljuju hidrolitički [85]. Ovaj stupanj razgradnje na manje fragmente je važan korak za brzinu razgradnje PLA. Slijedi krajnji metabolički proces odnosno razgradnja izlaganjem mikroorganizmima gdje se PLA razgrađuje u metaboličke krajnje proizvode, kao što su voda i ugljikov dioksid, a dio ugljika se pretvara u biomasu [86], odnosno dolazi do istodobnog djelovanja abiotičkih i biotičkih procesa. Proces kompostiranja na razgradnju PLA djeluje izrazito učinkovito zbog međusobnog učinka hidrolize i mikrobne aktivnosti. Mikroorganizmi oslobađaju ekstra celularne enzime, koji daljnje uzrokuju cijepanje PLA lanaca, što pomaže u proces njene biorazgradnje [85,87]. Dijagram toka biorazgradnje PLA polimera prikazan je na slici 63. Biorazgradnja PLA u fokusu je mnogih istraživanja i ustanovljeno je da ovise o raznim čimbenicima, kao što su temperatura, vrijeme, prisutne nečistoće, koncentracija preostalog katalizatora tijekom proizvodnje, ali uglavnom kao bitan čimbenik naglašava se njena molekularna masa [28, 85,88].



Slika 63. Dijagram toka biorazgradnje polimera

Također, 100 % gubitak svoje mase pokazali su i binarne PLA/TPS i PCL30/PLA70 mješavine te ternarna PCL30/PLA70/TPS mješavina. Primjetno je da u mješavinama s većim udjelom PLA dolazi do potpune razgradnje materijala. Dodatak PCL-a polilaktidu usporava proces biorazgradnje, odnosno mješavine s većim udjelom PCL-a možemo reći da su više kompostabilne. No iz slike 62 vidljiva je biorazgradnja i tih mješavina koje gube i do 68 % svoje početne mase. Potpuna razgradnja uzoraka polilaktida povezana je s njegovom pretežno amorfnom strukturom što upravo pogoduje mikroorganizmima. Prethodna istraživanja pokazala su, međutim, bržu biorazgradnju PCL-a od brzine razgradnje PLA [89,90]. Te se razlike mogu pripisati tipu kulture prisutne u mediju tijekom procesa kompostiranja. Na primjer, u radu [91] opisane su različite vrste komposta iz gradskih komunalnih otpadnih mjesta, koja obično sadrže različite vrste mikroorganizama, što može snažno utjecati na profil biorazgradnje biopolimernih uzoraka koji se mogu kompostirati. Također, morfologija mješavina ima značajnu ulogu u brzini i tijeku biorazgradnje mješavina. Kao što je navedeno PLA je podložniji biorazgradnji zbog svoje amorfne strukture, dok sporija biorazgradnja PCL-a povezana je s njenom uređenijom kristalnom strukturom. Dodatak termoplastičnog škroba ubrzava biorazgradnju jer mikroorganizmi prvo napadaju i razgrađuju termoplastični škrob čime dolazi do pucanja i raspada same strukture mješavine, nakon čega dolazi do lakšeg prodiranja mikroorganizama ostalim komponentama u mješavini i nastavka procesa biorazgradnje pojedinog polimera. Biorazgradnja termoplastičnog škroba je brza i jednostavna jer zbog svog hidrofilnog karaktera dobar je izvor hrane za mikroorganizme. Iz grafičkog prikaza na slici 62 vidljivo je da čisti PCL pokazuje sporiji stupanj razgradnje zbog svoje kristalne strukture (potvrđeno i DSC analizom), što dovodi do zaključka da su mješavine s manjim udjelom PCL-a podložnije razgradnji od onih s većim udjelom PCL-a. Prema tome, u ovom istraživanju, sporija razgradnja mješavina je s višim udjelom PCL-a u usporedbi s drugim mješavinama upravo zbog spore razgradnje čistog polikaprolaktona zbog njegovog visokog stupnja kristalnosti te izrazite hidrofobne molekularne strukture PCL-a u usporedbi s PLA. Uz navedeno, PCL može spriječiti pristup mikroorganizama termoplastičnom škrobu u mješavini, vjerojatno zbog izrazite hidrofobnosti, odnosno hidrofobni lanci polikaprolaktona sprječavaju pristup hidrofilnim enzimima koji bi započeli razgradnju TPS-u u mješavinama. Prema literaturi za biorazgradnju TPS-a odgovorna su dva enzima kojeg izlučuju mikroorganizmi, esteraza koja cijepa estersku vezu oslobađajući ftalnu kiselinu i škrob, dok amilaza djeluje na škrob proizvodeći reducirajuće šećere [88].

5. ZAKLJUČAK

Na osnovu provedenih ispitivanja karakterizacije binarnih i ternarnih materijala, te provedene biorazgradnje procesom kompostiranja može se zaključiti sljedeće:

- Proces plastifikacije škroba uspješno je proveden, postignuta je homogena morfologija TPS-a bez prisutnosti nakupljenih granula škroba.
- Bolja mješljivost postignuta je kod binarne PLA/TPS mješavine.
- Dodatak TPS-a u PCL/PLA mješavine (PCL/PLA/TPS) rezultira slabom adhezijom na granici faza i prisutnost mikropora i pukotina u polimernoj matrici.
- Najbolja morfologija postignuta je pri udjelu PLA od 70 mas. %, tj. gdje je polilaktid matrica (PCL30/PLA70/TPS).
- DSC analizom utvrđeno je da dodatka TPS-a doprinosi porastu stupnja kristalizacije i nastajanje uređenije kristalne strukture PLA-a, odnosno pokazuje nukleacijski učinak na kristalizaciju PLA.
- Dodatak TPS-a u mješavine polimera povećava stupanj kristalnosti PLA, a ograničava pokretljivost PCL lanaca što rezultira nižim stupnjem kristalnosti PCL-a u ternarnim PCL/PLA/TPS mješavinama.
- Rezultati TGA analize ukazuju na smanjenje toplinske postojanosti PCL i PLA, kao i njihovih mješavina dodatkom TPS-a.
- Toplinska razgradnja ternarnih PCL/PLA/TPS mješavina ide u tri stupnja razgradnje, gdje u prvom stupnju dolazi do razgradnje termoplastičnog pšeničnog škroba, zatim slijedi razgradnja PLA i u trećem stupnju razgradnja PCL-a kao najstabilnije komponente u mješavini.
- Analizom rezultata mehaničkih svojstava PLA možemo okarakterizirati kao kruti i krti materijal, dok PCL pokazuje izrazitu elastičnost, s prekidnim istezanjem i do 1020 %.
- Termoplastični pšenični škrob odlikuje se lošim mehaničkim svojstvima.
- U binarnim PCL/PLA mješavinama PCL doprinosi smanjenju prekidne čvrstoće i modula elastičnosti, dok se prekidno istezanje PLA povećava, dok s druge strane PLA pridonosi povećanju krutosti PCL-a za skoro tri puta.
- Dodatak TPS narušava mehanička svojstva pojedinih komponenata u mješavini što je odraz nemješljivosti, odnosno nedostatak interakcija među komponentama.
- Proces kompostiranja je uspješno proveden, postignuta je termofilna faza.
- Nakon 21 dana biorazgradnje vidljiva je potpuna razgradnja PLA i TPS-a kao i kod binarnih i ternarnih mješavina s većim udjelom polilaktida.
- Mješavina s matricom PCL-a razgrađuju se nešto sporija zbog izrazite kristalne strukture PCL-a te hidrofobnog karaktera.
- Mješavine s manjim udjelom PCL-a podložnije su razgradnji od mješavina s većim udjelom PCL-a.

6. LITERATURA

- [1] L. F. Diaz i sur., Compost science and technology, Waste Management Series, Elsevier Science, 2007.
- [2] J. Wang, Emissions of ammonia and greenhouse gases during combined pre-composting and vermicomposting of duck manure, Waste Management 34, 8(2014) 1546-1552.
- [3] D. Kučić, Integracija procesa kompostiranja i adsorpcija, Doktorski rad, Sveučilište u Zagrebu, FKIT, Zagreb, 2014.
- [4] <http://compost-turner.net/composting-technologies/factors-affect-composting-process-and-compost-quality.html> (18.5.2019).
- [5] B Imre, B Pukanszky, Compatibilization in bio- based and biodegradable polymer blends, European Polymer Journal 49, 6(2013) 1215-1233.
- [6] V. Bijelić, Razgradnja PP/PCL mješavina bez i s dodatkom nTiO₂, Završni rad, Sveučilište u Zagrebu, FKIT, 2015.
- [7] Chien-Chung Chen i sur., Preparation and characterization of biodegradable PLA polymeric blends, Biomaterials 24, 17(2003) 1167-1173.
- [8] B. Ghanbarzadeh, H. Almasi, Biodegradable Polymers, in Chamy R. and Rosenkranz F. (Ur.), Biodegradation - Life of science, Vol. 6, InTech, Croatia, 2013.
- [9] M. Niaounakis, Biopolymers: Applications and Trends, Norwich: William Andrew, 2015.
- [10] Škrob, Hrvatska enciklopedija, Leksikografski zavod Miroslav Krleža, Zagreb, 2000.
- [11] <https://www.foodnavigator.com/Article/2018/07/30/Don-t-ignore-wheat-starch-for-gluten-free-foods-says-supplier> (24.5.2019).
- [12] R. Chandra, R. Rustgi, Biodegradable polymers, Progress in Polymer Science 23, 7(1998) 1273-1335.
- [13] <http://www.ecotrader.org/ecomarket/imageview.asp?imageUrl=http://www.ecotrader.org/homepage/jungwon/sitebuilder/images/bionyls.jpg> (11.9.2019.)
- [14] E. Nakamura i sur., Study and development of LDPE/starch partially biodegradable compounds, Journal of Materials Processing Technology 162-163, 15(2005) 236-241.
- [15] C. S. Pereira i sur., New starch-based thermoplastic hydrogels for use as bone cements or drug-delivery carriers, Journal of Material Science 9, 12(1998) 825-833.
- [16] M. A. Woodruff, D. W. Hutmacher, The return of a forgotten polymer: polycaprolactone in the 21st century, Progress in Polymer Science 35, 10(2010) 1217-1256.
- [17] https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Pcl_synthesis.png (24.5.2019.).
- [18] O. Coulembier i sur., From controlled ring- opening polymerization to biodegradable aliphatic polyester: Especially poly(β-malic acid) derivatives, Progress in Polymer Science 31, 8(2006) 723-747.
- [19] P. A. Gunatillake, R. Adhikari, Biodegradable synthetic polymers for tissue engineering, European Cells & Materials 5 (2003) 1-16.
- [20] C. G. Pitt, Poly- ε-caprolactone and its copolymers, Biodegradable polymers as drug delivery systems, Marcel Dekker, New York, 1990.
- [21] D. R. Chen i sur., Polycaprolactone microparticles and their biodegradation, Polymer Degradation and Stability 90, 3(2000) 455-459.
- [22] L. Avérous, E. Pollet, Environmental silicate nano-biocomposites, Springer, 2012., 13-39.
- [23] <https://www.plasticstoday.com/content/perstorp-boosts-activities-bioplastics/46958198921441> (26.5.2019.)

- [24] R. Sabo i sur., Effects of environmental conditions on the mechanical properties and fungal degradation of polycaprolactone/microcrystalline cellulose, *Wood Flour Composites*, BioResources 8, 3(2013) 3322-3335.
- [25] K. Leja, G. Lewandowicz, Polymer biodegradation and biodegradable polymers- a Review, *Polish Journal of Environmental Studies* 19, 2(2010) 255-266.
- [26] R. Auras i sur., An overview of polylactides as packaging materials. *Macromolecular Bioscience* 4, 9(2004) 835–864.
- [27] E. Kun, K. Marossy, Effect of crystallinity on PLA's microbiological behaviour, *Material Science Forum* 752 (2013) 241-247.
- [28] R. Rebelo i sur., Biopolymers in medical implants: A brief review, *Procedia Engineering* 200 (2017) 21-23.
- [29] G. E. Luckachan, C. K. S. Pillai, Biodegradable polymers–A review on recent trends and emerging perspectives, *Journal of Polymers and the Environment* 19 (2011) 637-676.
- [30] R. M. Rasal i sur., Poly(lactic) acid modifications, *Progress in Polymer Science* 35 (2010) 338-356.
- [31] E. Govorčin Bajsić, Polimerne mješavine, Interna skripta, FKIT, Zagreb, 2012.
- [32] J. Parameswaranpillai i sur., Polymer blends: State of the art, new challenges, and opportunities, In S. Thomas, Y. Grohens, and P. Jyotishkumar. (ur.) *Characterization of polymer blends: miscibility, morphology, and interfaces*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA (2015).
- [33] T. Holjevac Grgurić, Struktura i svojstva materijala, Interna skripta, FKIT, Zagreb.
- [34] S. Eskander, H. El- Din M. Saleh, Biodegradation: Process mechanism in environmental science and engineering, P. Kumar, B. R. Gurjor, J. N. Goril (ur.), Studium Press LLC, 8 (2017) 1-31.
- [35] H. von Pogrell, Bioplastics: Helping the EU 'close the loop', *The Parliament Magazine*, 2017.
- [36] A. Funtak, Kompostiranje i gospodarenje tлом, *Gospodarski list* 22 (2016) 39-46.
- [37] Pravilnik o nusproizvodima i ukidanju statusa otpada (NN 117/14.).
- [38] Pravilnik o zaštiti poljoprivrednog zemljišta od onečišćenja (NN 9/14).
- [39] <https://compostguide.com/compost-materials/> (5,12,2019).
- [40] B. Beck-Friis i sur., Gaseous emissions of carbon dioxide, ammonia and nitrous oxide from organic household waste in a compost reactor under different temperature regimes, *Journal of Agricultural Engineering Research* 78, 4(2001) 423–430.
- [41] A. L. Cronje i sur., Ammonia emissions and pathogen inactivation during composting, Doctor thesis, School of Chemical Engineering, The University of Birmingham, 2003.
- [42] E. Pagans i sur., Ammonia emissions from the composting of different organic wastes. Dependency on process temperature, *Chemosphere* 62, 9(2006) 1534-1542.
- [43] <http://www.ecoland.hr/usluge/kompostiranje.html> (18.5.2019)
- [44] <http://compost-turner.net/composting-technologies/in-vessel-composter-and-windrow-turner.html> (25.7.2019)
- [45] https://www.perkinelmer.com.cn/CMSResources/Images/46-74542GDE_DSCBeginnersGuide.pdf (13.4.2019).
- [46] L. Mandić, A. Turković, Utjecaj kompatibilizatora na primjenska svojstva biorazgradljivih PE-LD/TPS mješavina, Rektorova nagrada, Sveučilište u Zagrebu, FKIT, Zagreb, 2018.
- [47] <https://www.nanoscience.com/techniques/scanning-electron-microscopy/> (13.4.2019.)

- [48] S. Rešković, Teorija oblikovanja deformiranjem, Metalurški Fakultet Sisak, Sisak, 2014.
- [49] <http://www.kazuli.com/UW/4A/ME534/lexan2.htm> (25.7.2019.)
- [50] <https://polymerdatabase.com/polymer%20physics/Stress-Strain%20Behavior.html> (25.7.2019.)
- [51] Đ. Ačkar i sur., Isolation of starch from two wheat varieties and their modification with epichlorohydrin, Carbohydrate Polymers 81, 1(2010) 76–82.
- [52] V. B. Carmona i sur., Properties of a biodegradable ternary blend of thermoplastic starch (TPS), poly(ϵ -caprolactone) (PCL) and poly(lactic acid) (PLA), Journal of Polymers and the Environment 23, 1(2015) 83–89.
- [53] V. Ocelic Bulatovic i sur., Biodegradability of blends based on aliphatic polyester and thermoplastic starch, Chemical Papers 73, 5(2019) 1121–1134.
- [54] S. Jia i sur., Morphology, crystallization and thermal behaviors of PLA-based composites: Wonderful effects of hybrid GO/PEG via dynamic impregnating, Polymers 9, 10(2017) 528.
- [55] Austrian standard: Analytical methods and quality control for waste compost. ÖNORM S 2023, Austrian Standards Institute, Vienna, Austria, 1986.
- [56] J. Cai i sur., Thermal properties and crystallization behavior of thermoplastic starch/poly(ϵ -caprolactone) composites, Carbohydrate Polymers 102 (2014) 746–754.
- [57] U. Ishiaku i sur., Mechanical properties and enzymic degradation of thermoplastic and granular sago starch filled polycaprolactone, European Polymer Journal 38, 2(2002), 393–401.
- [58] D. S. Rosa i sur., Effect of thermal aging on the biodegradation of PCL, PHB-V, and their blends with starch in soil compost, Journal of Applied Science 89, 13(2003) 3539–3546.
- [59] V. Oelić Bulatović i sur., Toplinska svojstva biorazgradivih mješavina PLA/TPS, Kemija u industriji 67, 13(2018) 33–42.
- [60] S. Lučić Blagojević i sur., Utjecaj modifikacije višestjenih ugljikovih nanocjevčica na svojstva poliuretana: I. Morfologija i toplinska svojstva, Kemija u Industriji 66 (2017) 119–128.
- [61] J. M. Ferri i sur., Effect of miscibility on mechanical and thermal properties of poly(lactic acid)/polycaprolactone blends, Polymer International 65, 4(2016) 453–463.
- [62] V. Mittal i sur., Mechanical, thermal, rheological and morphological properties of binary and ternary blends of PLA, TPS and PCL, Macromolecular Materials and Engineering 300, 4(2015) 423–435.
- [63] M. E. Broz i sur., Structure and mechanical properties of poly(D,L-lactic acid)/poly(ϵ -capro-lactone) blend, Biomaterials 24, 23(2003) 4181–4190.
- [64] S. Davoodi i sur., Preparation and characterization of interface-modified PLA/starch/PCL ternary blends using PLLA/triclosan antibacterial nanoparticles for medical applications, RSC Advances 6, 46(2016) 39870–39882.
- [65] I. Luderwald, Über den thermischen abbau des poly(ϵ -caprolacton)s, Die Makromolekulare Chemie 178, 9(1977) 2603–2607.
- [66] I. Iwabushi i sur., On the thermal degradation of poly- ϵ -caprolactone, Die Makromolekulare Chemie 177, 9(1976) 2675–2679.
- [67] O. Persenaire i sur., Mechanism and kinetics of thermal degradation of poly(ϵ -caprolactone), Biomacromolecules 2, 1(2001) 288–294.
- [68] K. Fukushima i sur., Preparation, characterization and biodegradation of biopolymer nanocomposites based on fumed silica, European Polymer Journal 47, 2(2011) 139–152.

- [69] M. Unger i sur., Molecular weight dependence of the thermal degradation of poly(ϵ -caprolactone): A thermogravimetric differential thermal fourier transform infrared spectroscopy study, *Applied Spectroscopy*, 64, 7(2010) 805-809.
- [70] Y. Aoyagi i sur., Thermal degradation of poly[(R)-3-hydroxybutyrate], poly(ϵ -caprolactone), and poly[(S)-lactide], *Polymer Degradation and Stability* 76, 1(2002) 53-59.
- [71] E. Castro-Aguirre i sur., Poly(lactic acid)—Mass production, processing, industrial applications, and end of life, *Advanced Drug Delivery Reviews* 107, 15(2016) 333-366.
- [72] M. Ayumi Shirai i sur., Adipate and citrate esters as plasticizers for poly(lactic acid)/thermoplastic starch sheets, *Journal of Polymers and the Environment* 23, 1(2015) 54-61.
- [73] A. López Arraiza i sur., Rheological behavior and modeling of thermal degradation of poly(ϵ -caprolactone) and poly(l-lactide), *International Polymer Processing Journal of the Polymer Processing Society* 22, 5(2007) 389-394.
- [74] V. H. Sangeetha i sur., State of the art and future prospectives of poly(lactic acid) based blends and composites, *Polymer Composites* 39, 1(2016) 81-101.
- [75] M. Worzakowska, Thermal behavior, decomposition mechanism and some physicochemical properties of starch-g-poly(benzyl acrylate) copolymer, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* 126, 2(2016) 531-540.
- [76] M. Worzakowska, M. Grochowicz, Effect of some parameters on the synthesis and the physico-chemical properties of new amphiphilic starch-g-copolymers, *Carbohydrate Polymers* 130, 5(2015) 344-352.
- [77] C. S. Feng i sur., Stereocomplex-reinforced pegylated polylactide micelle for optimized drug delivery, *Polymers (Basel)* 8, 4(2016) 165.
- [78] L. Averousa i sur., Properties of thermoplastic blends: Starch polycaprolactone, *Polymer* 41, 11(2000) 4157-4167.
- [79] M. Avella i sur., Preparation and characterisation of compatibilised polycaprolactone/starch composites, *Polymer* 41, 10(2000) 3875-3881.
- [80] Xu-Rong Xu i sur., Tensile behaviour of homogeneous ethylene copolymers, *Polymer International* 51, 5(2002) 458-463.
- [81] E. la Pagans i sur., Biofiltration for ammonia removal from composting exhaust gases, *Chemical Engineering Journal* 113, 2(2005) 105-110.
- [82] D. Kučić Grgić i sur., Influence of *Bacillus subtilis* and *Pseudomonas aeruginosa* BSW and Clinoptilolite addition on the biowaste composting process, *Arabian Journal for Science and Engineering* 44, 6(2019) 5399-5409.
- [83] R. Jayasekara i sur., Biodegradability of a selected range of polymers and polymer blends and standard methods for assessment of biodegradation, *Journal of Polymers and the Environment* 13, 3(2005) 231-251.
- [84] B. A. M. Neto i sur., Biodegradable thermoplastic starch of peach palm (*Bactris gasipaes kunth*) fruit: Production and characterisation, *International Journal of Food Properties* 20, 3(2017) 2429-2440.
- [85] R. Siakeng i sur., Natural fiber reinforced polylactic acid composites: A Review, *Polymer Composites* 40, 2(2018) 446-463.
- [86] L. Husarova i sur., Identification of important abiotic and biotic factors in the biodegradation of poly(L-lactic acid), *International Journal of Biological Macromolecules* 71 (2014) 155-162.
- [87] G. Gorrasi, R. Pantani, Effect of PLA grades and morphologies on hydrolytic degradation at composting temperature: Assessment of structural modification and kinetic parameters, *Polymer Degradation and Stability* 98, 5(2013) 1006-1014.

- [88] L. Quiles-Carrillo i sur., Ductility and toughness improvement of injection-molded compostable pieces of polylactide by melt blending with poly(ϵ -caprolactone) and thermoplastic starch, *Materials (Basel)* 11, 11(2018) 2138.
- [89] C. R. di Franco i sur., Degradation of polycaprolactone/starch blends and composites with sisal fibre, *Polymer Degradation and Stability* 86, 1(2004) 95–103.
- [90] R. Iovino i sur., Biodegradation of poly(lactic acid)/starch/coir biocomposites under controlled composting conditions, *Polymer Degradation and Stability* 93, 1(2008) 147–157.
- [91] T. Leejarkpai i sur., Biodegradable kinetics of plastics under controlled composting conditions, *Waste Management* 31, 6(2011) 1153-1161.

Osobni podatci:

Ime i prezime: Antonio Ivančić, univ. back. ing. met.

Datum i mjesto rođenja: 09. Studeni 1991., Sisak

Adresa: Ive Rukavine 92a, 44000 Sisak

e-mail: a.ivancic91@gmail.com

Obrazovanje:

Osnovna škola: Osnovna škola Ivana Kukuljevića Sisak

Srednja škola: Opća gimnazija Sisak

Fakultet:

Metalurški fakultet Sisak, preddiplomski sveučilišni studij

Metalurgija, smjer Industrijska ekologija

Metalurški fakultet Sisak, diplomski sveučilišni studij

Metalurgija, smjer Industrijska ekologija

Vještine:

Strani jezik: Engleski (aktivno), njemački (pasivno)

Rad na računalu: Dobro poznavanje rada u programskom paketu MS

Office,

osnove rada u SolidWorks-u