

# Biorazgradive mješavine na bazi polihidroksialkanoata

N. Đurić, D. Kučić Grgić i V. Očelić Bulatović\*

Sveučilište u Zagrebu Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Trg Marka Marulića 19, 10 000 Zagreb

Ovo djelo je dano na korištenje pod  
Creative Commons Attribution 4.0  
International License



## Sažetak

U ovom radu provedena je analiza svojstava polimernih mješavina na bazi polihidroksialkanoata (PHA), polilaktida (PLA), polikaprolaktona (PCL) i termoplastičnog škroba (TPS) s ciljem boljeg razumijevanja njihove potencijalne primjene kao biorazgradivih materijala. Rezultati istraživanja pokazuju da su površine čistih polimernih materijala PCL i PLA hidrofilne, dok su površine PHA i TPS hidrofobne. Uvidom u parametar adhezije najbolje interakcije očekuju se na međupovršini polimerne mješavine TPS/PHA. Infracrvena spektroskopija s Fourierovom transformacijom i prigušenom totalnom refleksijom otkriva da umješavanjem čistih polimernih materijala dolazi do fizičkih promjena unutar polimernih mješavina. Diferencijalna pretražna kalorimetrija pokazuje da PHA, PLA i PCL imaju semikristalnu strukturu, dok je TPS potpuno amorfan materijal. Studija također ukazuje na djelomičnu mješljivost komponenti unutar polimernih mješavina. Analiza mehaničkih svojstava sugerira poboljšanje svojstava umješavanjem PLA i PCL s PHA u polimerne mješavine.

## Ključne riječi

Polihidroksialkanoat, polilaktid, polikaprolakton, termoplastični škrob

## 1. Uvod

Tijekom posljednjeg desetljeća pojam održivosti i održivog razvoja postaje sve važniji. U industriji održivi razvoj podrazumijeva kružni ciklus koji povezuje tri ključne sastavnice: društvo, gospodarstvo i okoliš. Javlja se potreba za balansiranjem društvenih, ekonomskih i ekoloških interesa da bismo osigurali dugoročnu održivost našeg planeta, što znači da industrijske aktivnosti trebaju biti dizajnirane tako da zadovoljavaju ekonomske potrebe i društvenu dobrobit.<sup>1</sup>

U posljednjim godinama suočeni smo s nagomilavanjem otpada od sintetske plastike, što izaziva brojne probleme. Kao odgovor na to raste potreba za novim materijalima koji mogu pomoći u suzbijanju i minimiziranju tih problema. Poseban naglasak stavljen je na biorazgradive materijale dobivene iz prirodnih, obnovljivih izvora, koji se razgrađuju djelovanjem bioloških čimbenika. Prirodni biorazgradivi polimeri široko su rasprostranjeni u prirodi. Primjeri takvih polimera uključuju albumin, škrob i kolagen, koji se razgrađuju pod utjecajem bioloških procesa putem mikroorganizama u ekološki prihvatljive i netoksične produkte poput biomase, vode, metana i ugljikova dioksida.<sup>2</sup> Stupnjevi razgradnje tih materijala mogu se kontrolirati, a razgradnja započinje na krajnjim glikozidnim vezama u škrobu i peptidnim vezama u kolagenu, čime enzimi poput amilaza i kolagenaza hidroliziraju te molekule na manje fragmente.<sup>3</sup> Upotreba

biorazgradivih polimera donosi određene prednosti i nedostatke. Prednosti uključuju smanjenje emisije stakleničkih plinova i smanjenu upotrebu nafte, koja nije potrebna za proizvodnju biorazgradivih polimernih materijala. Međutim, glavni nedostatak je visok trošak proizvodnje. Također, razgradnja biorazgradivih materijala ponekad nije potpuna, ostavljajući fragmente koji mogu biti štetni za okoliš. Dodatno, biorazgradivi materijali često imaju slabu toplinsku stabilnost i nisku mehaničku čvrstoću. Da bi se prevladali istaknuti nedostaci, sve više istraživanja usmjereno je na modifikaciju materijala različitim postupcima pripreme polimernih mješavina, što rezultira materijalima željenih svojstava.<sup>3–5</sup>

Prirodni biorazgradivi polimeri izdvojeni u ovom radu uključuju polihidroksialkanoate (PHA), polilaktid (PLA), polikaprolakton (PCL) i termoplastični škrob (TPS). PHA su posebno važni kao potencijalna zamjena za konvencionalnu plastiku zbog svojih izvanrednih svojstava, poput biorazgradivosti, biokompatibilnosti i hidrofobnosti.<sup>6</sup> PHA polimeri su skupina linearnih lančanih poliestera čija molekulska masa varira ovisno o bakterijskom soju i izvoru ugljika. Sastoje se od monomera hidroksilne kiseline povezanih esterskom vezom.<sup>7</sup> Unatoč prednostima, PHA također imaju određena ograničenja koja je potrebno prevladati za širu komercijalnu primjenu. Njihova svojstva mogu se modificirati fizičkim, biološkim i kemijskim postupcima da bi se poboljšala toplinska stabilnost, elastičnost, brzina

\* Autor za dopisivanje: izv. prof. dr. sc. Vesna Očelić Bulatović  
e-mail: [vocelicbulatovic@fkit.unizg.hr](mailto:vocelicbulatovic@fkit.unizg.hr)

razgradnje kao i površinska struktura, proširujući time mogućnost njihove šire uporabe. Ključni korak u proizvodnji PHA je ekstrakcija koja se provodi otapalima poput kloroforma i metanola. Taj proces zahtijeva modifikaciju, "narušavanje" stanične stijenke da bi se PHA otopio u pogodnom otapalu, uz očuvanje molekulske mase i postizanje visokog stupnja čistoće.<sup>6,8</sup> Novija istraživanja pokazuju da PHA imaju prednosti nad drugim biorazgradivim polimerima. Na primjer, u usporedbi s poli-L-mliječnom kiselinom (PLLA), PHA se brže razgrađuju zahvaljujući mehanizmu površinske erozije, što omogućava predvidivost razgradnje medicinskih proizvoda. Također, produkti razgradnje PHA su manje kiseli i toksični od proizvoda razgradnje PLLA.<sup>9</sup> Velik izazov za PHA ostaje ekonomska održivost proizvodnje. Istraživanja su usmjerena na smanjenje troškova, primjerice, uporabom miješanih mikrobnih kultura i organske tvari iz otpadnih voda kao supstrata, što bi moglo znatno unaprijediti tehnologiju proizvodnje PHA i učiniti je održivom i ekonomski prihvatljivije izvedivom. Jedno od rješenja za smanjenje troškova proizvodnje PHA je njihovo miješanje s drugim biorazgradivim polimerima.<sup>8,10,11</sup> U našim prethodnim istraživanjima detaljno smo se bavili mješavinama PLA/TPS, kao i trokomponentnim sustavima PLA/PCL/TPS, s posebnim naglaskom na biorazgradivi termoplastični škrob (TPS). Uzimajući u obzir velik potencijal polimera PHA zbog njihove biorazgradivosti i svestranih svojstava, u ovom istraživanju usmjerili smo se na razvoj i karakterizaciju mješavina nama dobro poznatih polimernih materijala s PHA, ispitivanje njihovih mehaničkih i toplinskih svojstava te procjenu njihove potencijalne primjene, posebno u kontekstu održivih i ekološki prihvatljivih materijala.<sup>12,13</sup> U ovom radu PHA je umiješan s PLA, PCL i TPS, koji imaju značajne karakteristike i mogu nadomjestiti određene nedostatke PHA, rezultirajući materijalima s poboljšanim svojstvima prilagođenim za specifične primjene. PCL, kao fleksibilan i biorazgradiv polimer, može poboljšati elastičnost PHA mješavina, dok PLA doprinosi povećanju čvrstoće i krutosti zbog svoje krutosti i kristalnosti.<sup>12,13</sup> TPS, kao potpuno amorfni materijal, može poboljšati obradivost mješavina i smanjiti kristalnost, čime se postiže uravnoteženje mehaničkih svojstava i biorazgradivosti, što mješavine čini prikladnima za široku primjenu kao ekološki održivim materijalima.<sup>12,13</sup> Cilj ovog rada je pružiti pregled najvažnijih prirodnih biorazgradivih polimera PHA, PLA, PCL i TPS, kao i njihovih polimernih mješavina s PHA, koje mogu poslužiti kao konkurentne zamjene za sintetske polimere i kao inovativni materijali budućnosti. Fokus istraživanja je na toplinskim, mehaničkim i površinskim svojstvima te na promjenama u kemijskom sastavu polimera i njihovih mješavina, s ciljem boljeg razumijevanja njihove primjene kao ekološki prihvatljivih i održivih materijala. Toplinska svojstva su ispitana diferencijalnom pretražnom kalorimetrijom (DSC), dok su

mehanička svojstva mješavina određena primjenom standardnih metoda ispitivanja na mehaničkoj kidalici. Površinska svojstva su analizirana mjerenjem kontaktnog kuta na goniometru. Infracrvena spektroskopija s Fourierovom transformacijom i prigušenom totalnom refleksijom (FTIR-ATR) provedena je da bi se utvrdilo dolazi li do promjene u kemijskom sastavu pripremljenih mješavina. Rezultati ovog istraživanja značajno pridonose razumijevanju i razvoju održivih polimernih materijala s poboljšanim svojstvima otvarajući nove mogućnosti za njihovu industrijsku primjenu.

## 2. Eksperimentalni dio

### 2.1. Materijali

U ovom istraživanju upotrijebljen je polihidroksialkanoat (PHA) (Polyhydroxyalkanoat-Biopolymer, PH32-GL-000101, Goodfellow Cambridge Limited, Huntingdon, Engleska). PHA se nalazi u obliku granula smeđe boje. Prirodni škrob pšenice izoliran iz sorte pšenice "Srpanjka" doniran je od Poljoprivrednog instituta Osijek (žetva 2008. godine). Za plastificiranje prirodnog pšeničnog škroba upotrijebljen je redistirani glicerol i limunska kiselina (oboje Gram Mol, Zagreb, Hrvatska). Polilaktid (PLA), komercijalno nazvan Ingeo™ Biopolymer, oznake 4043D, proizveo je Nature Works LLC, Minnetonka, Minnesota, SAD. Prema podacima proizvođača, gustoća PLA polimera iznosi  $1,24 \text{ g cm}^{-3}$ , temperatura staklastog prijelaza je između  $50$  i  $70 \text{ }^\circ\text{C}$ , a temperatura taljenja između  $145$  i  $160 \text{ }^\circ\text{C}$ . Kao polikaprolakton (PCL) upotrijebljen je Polycaprolactone 440744 (Sigma-Aldrich, Njemačka). Prema podacima proizvođača, prosječna molekulska masa PCL,  $M_n$ , iznosi  $80\,000 \text{ g mol}^{-1}$ ,  $M_w/M_n < 2$ , dok je gustoća pri  $25 \text{ }^\circ\text{C}$   $1,145 \text{ g cm}^{-3}$ .

### 2.2. Priprema ispitivanih uzoraka

Prirodni pšenični škrob u udjelu od 60 mas. % plastificiran je procesom ekstruzije s udjelom od 40 mas. % redistiraniog glicerola i 5 mas. % limunske kiseline da bi se dobio termoplastični škrob (TPS) u obliku granula. Postupak plastifikacije proveden je na laboratorijskom jednopužnom ekstruderu Brabender 19/20 DN pri uvjetima: puž konfiguracije 1 : 1, sapnica promjera 4 mm, pri temperaturi od  $100 \text{ }^\circ\text{C}$  u prvoj i drugoj zoni zagrijavanja i  $130 \text{ }^\circ\text{C}$  u trećoj zoni pri brzini vrtnje puža od  $40 \text{ o min}^{-1}$  brzinom dozirke od  $15 \text{ o min}^{-1}$ . Polimerne mješavine PLA/PHA, PCL/PHA i TPS/PHA kao i čisti polimerni materijali PHA, PLA, PCL i TPS pripremljeni su umješavanjem u Brabender gnjetilici. Za polimerne mješavine PLA/PHA i PCL/PHA radna temperatura Brabender gnjetilice iznosila je  $170 \text{ }^\circ\text{C}$ , a za polimernu mješavinu TPS/PHA  $160 \text{ }^\circ\text{C}$ . Proces

zamješavanja trajao je 6 min pri brzini od  $60 \text{ o min}^{-1}$  za se ispitivane uzorke. Ispitna tijela za daljnju analizu pripremljena su prešanjem dobivenih granula u kalupu na hidrauličkoj preši Fontune, Nizozemska. Sve pripremljene mješavine bile su u sastavu 50 : 50 (mas./mas.). Prvotno je preša zagrijana na radnu temperaturu  $170 \text{ }^\circ\text{C}$ , te samom prešanju prethodi predgrijavanje ispitivanih uzoraka u trajanju od 2 min. Zatim slijedi prešanje u trajanju od 7 min pri tlaku od 25 bar nakon čega je provedeno naglo hlađenje vodom do sobne temperature na preši Dake Model 44-226 pri istom tlaku. U tablici 1 prikazan je sastav pripremljenih polimernih mješavina i njihove oznake.

Tablica 1 – Sastav polimernih mješavina  
Table 1 – Composition of polymer blends

Uzorci Samples	PHA/%	TPS/%	PLA/%	PCL/%
PHA	100	/	/	/
TPS	/	100	/	/
PLA	/	/	100	/
PCL	/	/	/	100
TPS/PHA	50	50	/	/
PLA/PHA	50	/	50	/
PCL/PHA	50	/	/	50

### 2.3. Karakterizacija

Na instrumentu goniometra DataPhysics OCA 20 Instruments, GmbH, provedeno je mjerenje kontaktnog kuta na pločicama čistih polimera PHA, TPS, PLA i PCL u kontaktu s vodom, formamidom i diiodometanom kao testnim kapljevina. Upotrijebljeni su voda i formamid kao polarne testne kapljevine, dok je diiodometan upotrijebljen kao nepolarna testna kapljevina, s poznatim vrijednostima slobodne površinske energije navedenim u tablici 2.

Tablica 2 – Vrijednosti komponenata slobodne površinske energije testnih kapljevine

Table 2 – Component values of the free surface energy of test fluids

Slobodna površinska energija Free surface energy			
Testne kapljevine Test liquids	$\gamma^s/\text{mJm}^{-2}$	$\gamma^d/\text{mJm}^{-2}$	$\gamma^p/\text{mJm}^{-2}$
Voda Water	21,8	51,0	72,8
Formamid Formamide	39,0	19,0	58,0
Dijodometan Diiodomethane	50,8	0,0	50,0

Mjerenja su provedena pri temperaturi od  $23 \text{ }^\circ\text{C}$  i relativnoj vlažnosti od 60 % s kapljicom testne kapljevine volumena  $2 \mu\text{l}$  putem sustava za injektiranje. Na svakom uzorku čistih polimernih materijala provedeno je ukupno 10 mjerenja. Izračunate su srednje vrijednosti kontaktnog kuta za PHA, TPS, PLA i PCL. Za proračun komponenata slobodne površinske energije upotrijebljeni su dvoparametarski Owens Wendtov model geometrijske sredine te Wuov model harmonijske sredine. Na temelju vrijednosti slobodnih površinskih energija koje su dobivene Wuovim modelom, primjenom jedn. (1) – (3) procijenjeni su parametri adhezije: slobodna međupovršinska energija,  $\gamma$ , rad adhezije,  $W$ , i koeficijent razlijevanja,  $S$ :

$$\gamma_{12} = \gamma_1 + \gamma_2 - ((4 \cdot \gamma_1^d \cdot \gamma_2^d) / (\gamma_1^d + \gamma_2^d)) + ((4 \cdot \gamma_1^p \cdot \gamma_2^p) / (\gamma_1^p + \gamma_2^p)) \quad (1)$$

$$W_{12} = \gamma_1 + \gamma_2 - \gamma_{12} \quad (2)$$

$$S_{12} = \gamma_1 - \gamma_2 - \gamma_{12} \quad (3)$$

### 2.3.2. Infracrvena spektroskopija s Fourierovom transformacijom i prigušenom totalnom refleksijom

Promjene u kemijskom sastavu, strukturi i konformacijama (*cis-* i *trans-* položaj) polimernih mješavina PLA/PHA, PCL/PHA, TPS/PHA, kao i čistih polimernih materijala karakterizirane su pomoću FTIR-ATR spektroskopije. Upotrijebljen je FTIR spektrofotometar, FTIR Spectrum One (Perkin Elmer, Shelton, Connecticut, SAD) s ATR komorom. Svaki uzorak skeniran je četiri puta u interval od  $650$  do  $4000 \text{ cm}^{-1}$ , pri rezoluciji od  $4 \text{ cm}^{-1}$ . Svaki uzorak je rezultirao FTIR-ATR spektrom koji prikazuje ovisnost transmitacije u odnosu na valni broj.

### 2.3.3. Diferencijalna pretražna kalorimetrija

Primjenom uređaja Mettler Toledo DSC823e provedena je DSC analiza za sve tri polimerne mješavine PLA/PHA, PCL/PHA, TPS/PHA, kao i za čiste polimerne materijale PHA, PLA, PCL i TPS. Uzorci mase oko  $10 \pm 1,5 \text{ mg}$  pripremljeni su u aluminijskim posudicama s rupicom na poklopcu i hermetički zatvoreni pomoću ručne preše prije postavljanja na uređaj za ispitivanje. Postupak analize obuhvatio je dva ciklusa zagrijavanja i jedan ciklus hlađenja u rasponu temperature od  $-90$  do  $200 \text{ }^\circ\text{C}$ . Prvi ciklus zagrijavanja proveden je da bi se izbrisala povijest pripreme uzoraka zbog mogućnosti zaostalih nepravilnosti i naprezanja prilikom prerade polimernih materijala. Prvi ciklus zagrijavanja proveden je u području temperatura od  $0$  do  $200 \text{ }^\circ\text{C}$ , brzinom zagrijavanja od  $10 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ , nakon kojeg je uslijedila izotermna stabilizacija pri  $200 \text{ }^\circ\text{C}$

u trajanju od 3 min. Zatim slijedi ciklus hlađenja od 200 do  $-90\text{ }^{\circ}\text{C}$ , brzinom hlađenja od  $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$  i zatim izotermna stabilizacija u trajanju od 3 min pri  $-90\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Drugi ciklus zagrijavanja je od  $-90$  do  $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ , istom brzinom zagrijavanja od  $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$  iza kojeg slijedi izotermna stabilizacija pri temperaturi od  $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ , 3 min. Analiza je provedena u inertoj struji dušika uz protok  $50\text{ ml min}^{-1}$ , dok je hlađenje omogućeno pomoću hladnjaka (*Intracooler*). Nakon provedenog DSC mjerenja analizirani su termogrami drugog ciklusa zagrijavanja i ciklusa hlađenja. Određene su vrijednosti temperature staklastog prijelaza ( $T_g/^{\circ}\text{C}$ ), temperature hladne kristalizacije ( $T_{cd}/^{\circ}\text{C}$ ), temperature taljenja ( $T_m/^{\circ}\text{C}$ ) te temperatura kristalizacije ( $T_c/^{\circ}\text{C}$ ) i pripadajuće entalpije.

### 2.3.4. Mehanička svojstva

Mehanička svojstva pripremljenih uzoraka provedena su na reometru HR 30 TA Instruments. Ispitivanja su provedena pri sobnoj temperaturi uz pet ponavljanja mjerenja. Priprema uzoraka za analizu uključivala je standardizaciju njihove širine i debljine. Uzorci su oblikovani kao tanke trakice određene širine i debljine, pri čemu je pripremljeno pet ispitnih uzoraka tankih filmova. Dimenzije uzoraka bile su u intervalima od 0,04 do 0,2 debljine i širine od 6 do 11 mm. Iz dobivenih krivulja naprezanje/istezanje izračunate su srednje vrijednosti parametara: prekidna čvrstoća ( $\sigma_R/\text{MPa}$ ), prekidno istezanje ( $\varepsilon_R/\%$ ) te Youngov modul ( $E/\text{MPa}$ ). U tablici 3 navedeni su procesni uvjeti pri kojima su provedena ispitivanja mehaničkih svojstava.

Tablica 3 – Procesni uvjeti za mehaničku analizu  
Table 3 – Process conditions for mechanical analysis

Početni razmak čeljusti Initial jaw gap	15 000 $\mu\text{m}$
Brzina mjerenja Measurement speed	16,6 $\mu\text{m s}^{-1}$
Početna aksijalna sila Initial axial force	0,2 N
Temperatura Temperature	25 $^{\circ}\text{C}$
Vrijeme relaksacije Relaxation time	30 s
Početno vrijeme između uzoraka Initial time interval between samples	0,5 s

## 3. Rezultati i rasprava

### 3.1. Slobodna površinska energija

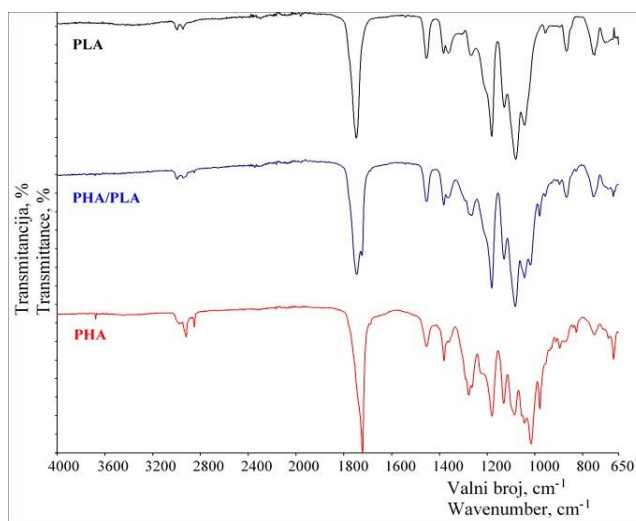
Na instrumentu goniometru pomoću sustava za injektiranje provedeno je ispitivanje kontaktnih kutova čistih polimernih materijala PHA, PLA, PCL i TPS. Srednje vrijednosti dobivenih kontaktnih kutova prikazane su u

tablici 4. Iz vrijednosti kontaktnih kutova s testnim kapljevina možemo dobiti uvid u interakcije ispitnih materijala PHA, PLA, PCL i TPS s polarnim i nepolarnim kapljevina. Dobivene vrijednosti kontaktnih kutova pokazuju procjenu vlaženja čistih polimernih površina. Iz tablice 4 vidljivo je da PHA, PLA i PCL imaju kontaktne kutove s vodom manje od  $90^{\circ}$ . Konkretno, kontaktni kut PHA s vodom iznosi  $87,5^{\circ}$ , što ukazuje na slabe interakcije s polarnim kapljevina, zbog blizine vrijednosti  $90^{\circ}$ . PHA također pokazuje slabe interakcije s formamidom, što je posljedica njegove slabe hidrofilne prirode zbog prisutnosti  $\text{CH}_2$  skupine u polimernom lancu. Također, niže vrijednosti kontaktnih kutova s dijodometanom upućuju na bolju interakciju s nepolarnim kapljevina, čime se potvrđuje hidrofobna priroda PHA. Iz vrijednosti kontaktnih kutova za PLA i PCL zaključuje se da su ti polimeri hidrofilne prirode, što se pripisuje prisutnosti  $\text{C}=\text{O}$  skupine u strukturi PLA. S druge strane, TPS pokazuje kontaktni kut s vodom veći od  $90^{\circ}$ , što ukazuje na hidrofobnost površine i slabe interakcije s vodom. Pretpostavlja se da je dodatak limunske kiseline tijekom plastifikacije prirodnog krumpirova škroba utjecao na povećanje kontaktnog kuta. Dobivene vrijednosti kontaktnih kutova primijenjene su za proračun slobodne površinske energije polimernih materijala pomoću dvoparametarskog Owens-Wendtova modela (geometrijska sredina) i Wuova modela (harmonijska sredina). Rezultati proračuna prikazani su u tablici 5. PHA i TPS imaju niske vrijednosti polarne komponente i ukupne slobodne površinske energije. S druge strane, PLA i PCL imaju više vrijednosti polarne komponente i ukupne slobodne površinske energije. Prema tablici 5, PCL ima najvišu vrijednost disperzne komponente i ukupne slobodne površinske energije među ispitivanim polimernim materijalima, dok PHA ima najnižu vrijednost disperzne komponente i ukupne slobodne površinske energije. Niska vrijednost polarne komponente kod PHA rezultat je prisutnosti nepolarne  $\text{CH}_2$  skupine u polimernom lancu. Iako TPS u svojoj strukturi sadrži polarnu OH skupinu, prisutnost limunske kiseline snižava polarne komponente slobodne površinske energije TPS i smanjuje njegovu hidrofilnost, naglašavajući hidrofobnu prirodu materijala. Vrijednosti dobivene Wuovim modelom su više nego vrijednosti dobivene Owens-Wendtovim modelom, što je vezano za drugačiji matematički pristup, Owens-Wendtov model koristi se geometrijskom sredinom izračuna komponenata slobodne površinske energije, dok se u Wuovom modelu primjenjuje harmonijska sredina. Analizirajući rezultate slobodne površinske energije, vidljivo je da čisti PHA ima najnižu ukupnu slobodnu površinsku energiju, u usporedbi s PCL, koji pokazuje najvišu ukupnu slobodnu površinsku energiju. Na temelju vrijednosti slobodnih površinskih energija dobivenih Wuovim modelom i primjenom jedn. (1)–(3), procijenjeni su parametri adhezije, koji su prikazani u tablici 6. Interakcije na

međupovršini polimerne mješavine dvaju polimernih materijala uvelike utječu na svojstva polimerne mješavine. Optimalna adhezija postiže se kad su zadovoljeni uvjeti minimalne slobodne međupovršinske energije, maksimalnog rada adhezije i pozitivne vrijednosti koeficijenta razlijevanja. Prema podacima iz tablice 6, minimalna slobodna međupovršinska energija postiže se kod polimerne mješavine TPS/PHA. Rad adhezije za tu mješavinu iznosi  $67,55 \text{ mJ m}^{-2}$ , dok je koeficijent razlijevanja negativan. Ova vrijednost slobodne međupovršinske energije ukazuje na najbolje interakcije na međupovršini između čistih polimernih materijala PHA i TPS u usporedbi s ostalim ispitivanim materijalima. Najveću vrijednost slobodne međupovršinske energije ima polimerna mješavina PLA/PHA, s koeficijentom razlijevanja od  $-28,08 \text{ mJ m}^{-2}$ . Polimerna mješavina PCL/PHA ima najveći rad adhezije, koji iznosi  $78,31 \text{ mJ m}^{-2}$ .

### 3.2. Karakterizacija kemijske strukture

Infracrvena spektroskopija s Fourierovom transformacijom i prigušenom totalnom refleksijom provedena je pomoću FTIR spektrofotometra, uz ATR komoru. Snimljeni su FTIR spektri za polimerne mješavine s PHA te za čiste polimerne materijale PHA, PLA, PCL i TPS. Spektri čistih polimernih materijala služili su kao usporedba za zaključivanje o promjenama na spektrima pri umješavanju u polimerne mješavine. Na FTIR-ATR spektru PHA, prikazanom na slici 1, vidljivo je nekoliko karakterističnih signala za određene funkcionalne skupine. PHA pripada skupini poliesteru, a karakteristični signal za karbonilni esterski ugljik (C=O) vidljiv je pri  $1720 \text{ cm}^{-1}$  kao jaka, oštra vrpca.



Slika 1 – FTIR-ATR spektar polimerne mješavine PLA/PHA, PLA i PHA

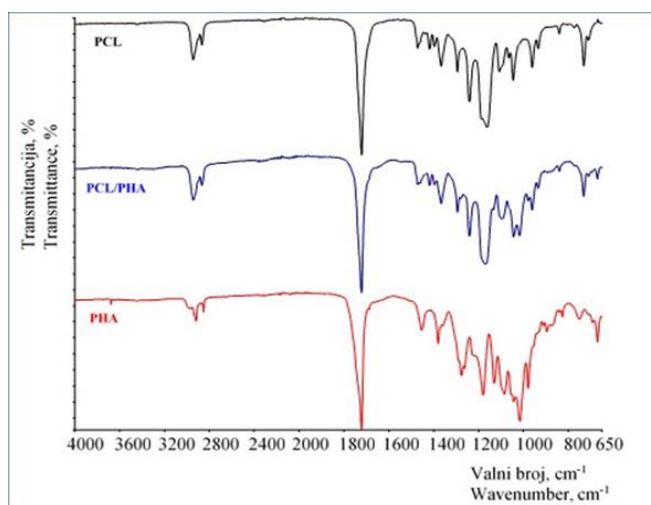
Fig. 1 – FTIR-ATR spectrum of polymer blends PLA/PHA, PLA, and PHA

Karakteristične vibracije istezanja C–O–C nalaze se u intervalu od  $1179$  do  $1042 \text{ cm}^{-1}$ . Vrpca pri  $1377 \text{ cm}^{-1}$  predstavlja signal za asimetrično savijanje  $\text{CH}_3$  skupine, dok je vrpca pri  $1278 \text{ cm}^{-1}$  karakteristična za C–O istezanje.<sup>14,15</sup> Iz FTIR-ATR spektra PLA prikazanog na slici 1 vidljiva je oštra vrpca pri  $1748 \text{ cm}^{-1}$  koja predstavlja signal za karbonilni esterski ugljik, C=O. U usporedbi s vrpcom za karbonilni esterski ugljik iz FTIR spektra PHA (slika 1), vidljiva je razlika u obliku signala. Signal za C=O kod PLA nije toliko jak i oštar kao kod PHA. Nadalje, u FTIR spektru PLA vidljiva su dva mala signala na  $2996 \text{ cm}^{-1}$  i  $2944 \text{ cm}^{-1}$ . Vrpca pri  $2996 \text{ cm}^{-1}$  dokazuje vibracije C–H u  $\text{CH}_3$  skupini, dok signal na  $2944 \text{ cm}^{-1}$  dokazuje vibracije C–H u  $\text{CH}_2$  skupini. Pri manjim valnim brojevima nalaze se signali karakteristični za C–O–C istezanje, kao što su vrpce pri  $1385$ ,  $1359$  i  $1262 \text{ cm}^{-1}$ . Signal za asimetrično savijanje  $\text{CH}_3$  skupine vidljiv je pri  $1452 \text{ cm}^{-1}$ .<sup>15</sup>

FTIR spektar PCL prikazan je na slici 2, gdje je vidljiva izražajna jaka, oštra, vrpca pri  $1720 \text{ cm}^{-1}$  koja je karakteristična za C=O istezanje. Signal na  $2944 \text{ cm}^{-1}$  dokazuje asimetrično istezanje  $\text{CH}_2$  skupine, dok vrpca na  $2865 \text{ cm}^{-1}$  ukazuje na simetrično istezanje  $\text{CH}_2$  skupine PCL. Nadalje, iz PCL spektra vidljive su mali oštri signali pri  $1470$ ,  $1417$ ,  $1395$  i  $1365 \text{ cm}^{-1}$ , što su dokazi savijanja  $\text{CH}_2$  skupine. Signal pri  $1163 \text{ cm}^{-1}$  karakterističan je za istezanje C–O veze. Karakteristični signali za C–O–C istezanja nalaze se na  $1240$ ,  $1105$ ,  $1064$  i  $1042 \text{ cm}^{-1}$  uz oštar signal pri  $1294 \text{ cm}^{-1}$  koji ukazuje na C–C istezanje PCL.<sup>16</sup> FTIR spektar TPS prikazan je na slici 3. Karakteristična široka vrpca pri  $3297 \text{ cm}^{-1}$  ukazuje na prisutnost OH skupine. Vrpca pri  $1645 \text{ cm}^{-1}$  prikazuje savijanje OH skupine, dok je vrpca pri  $1454 \text{ cm}^{-1}$  karakteristična za CH savijanje. Signal pri  $925 \text{ cm}^{-1}$  dokaz je glikozidne veze škroba.<sup>17</sup> Vidljiva jaka i široka vrpca pri  $998 \text{ cm}^{-1}$  te manja oštra vrpca pri  $1078 \text{ cm}^{-1}$  dokaz su C–O–C istezanja unutar TPS strukture i povezane su s njegovom amorfnom strukturom. Vrpca malog intenziteta pri  $1103 \text{ cm}^{-1}$  ukazuje na glicerol koji je upotrijebljen kao plastifikator u procesu dobivanja TPS.<sup>18</sup> Na FTIR spektru polimerne mješavine PLA/PHA (slika 1) vidljive su dvije vrpce: jedna jačeg intenziteta na  $1746 \text{ cm}^{-1}$  i jedna slabijeg intenziteta na  $1724 \text{ cm}^{-1}$ . Signal za C=O kod PLA je na  $1748 \text{ cm}^{-1}$ , a kod PHA na  $1720 \text{ cm}^{-1}$ , što znači da miješanjem PHA i PLA dobivamo dva signala za karbonilni esterski ugljik. Signal pri  $1724 \text{ cm}^{-1}$  dokaz je prisutnosti PHA, s pomakom prema većim valnim brojevima, dok signal pri  $1746 \text{ cm}^{-1}$  ukazuje na PLA, s pomakom prema manjim valnim brojevima u polimernoj PLA/PHA mješavini. Signali za asimetrično istezanje  $\text{CH}_3$  vidljivi su pri  $1452$ ,  $1379$  i  $1355 \text{ cm}^{-1}$ , što ukazuje na proširenje intervala vibracija  $\text{CH}_3$  skupina. Signal pri  $1179 \text{ cm}^{-1}$ , karakterističan za C–O–C istezanje, prisutan je u spektru PHA. PLA pokazuje signale vezane za C–O–C istezanje u intervalu od  $1385$  do  $1262 \text{ cm}^{-1}$ . Vrpca na  $1268 \text{ cm}^{-1}$

dokazuje istezanje C–O skupine. U području karakterističnom za C–H vibracije vidljive su tri male vrpce pri 2992, 2932 i 2853  $\text{cm}^{-1}$ .<sup>19</sup>

Na slici 2 prikazan je FTIR-ATR spektar polimerne mješavine PCL/PHA u kojem je vidljivo preklapanje signala za karbonilni esterski ugljik u mješavini, C=O skupinu pri 1722  $\text{cm}^{-1}$ . Do preklapanja vrpce dolazi jer su signali za C=O kod PHA i PCL pri vrlo bliskim valnim brojevima. Nadalje, u području karakterističnom za CH vibracije, kod polimerne mješavine PCL/PHA vidljiva su dva signala pri 2865 i 2940  $\text{cm}^{-1}$ , karakteristična za simetrično istezanje  $\text{CH}_2$  skupine.<sup>20</sup>



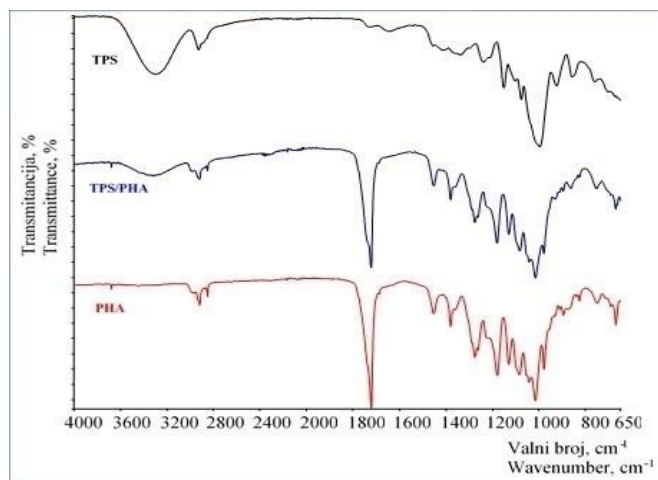
Slika 2 – FTIR spektar polimerne mješavine PCL/PHA, PCL i PHA

Fig. 2 – FTIR spectrum of polymer blend PCL/PHA, PCL, and PHA

FTIR-ATR spektar prikazan na slici 3 prikazuje karakteristične vrpce koje se javljaju kod polimerne mješavine TPS/PHA. Karakteristična široka vrpca pri 3321  $\text{cm}^{-1}$  je signal za OH skupinu te ukazuje na utjecaj TPS na mješavinu. U FTIR spektru mješavine vidljiva je jaka vrpca pri 1722  $\text{cm}^{-1}$  koja je vezana za karbonilni esterski ugljik, što potvrđuje postojanje istezanja C=O skupine. Uočeni maksimum pokazuje utjecaj PHA na mješavinu, pri čemu je vidljiv minimalan pomak prema većim valnim brojevima u usporedbi s čistim PHA. FTIR-ATR analiza polimernih mješavina PLA/PHA, PCL/PHA i TPS/PHA pokazuje da ne dolazi do kemijskih promjena između polimerna unutar mješavine, što je vidljivo iz nepojavljivanja novih vrpce u spektrima. Miješanje uzrokuje samo fizikalne promjene, pri čemu se signali za određene funkcionalne skupine pojavljuju na sličnim valnim duljinama.

Na primjer, kod PCL/PHA mješavine jaka vrpca za karbonilni ugljik pojavljuje se na vrlo bliskom valnom broju za oba materijala. U spektru PLA/PHA mješavine vidljive su dvije vrpce za C=O, jedna jačeg, a druga

slabijeg intenziteta. Miješanjem PHA i TPS spektri pokazuju signale za C=O i OH skupinu.



Slika 3 – FTIR spektar polimerne mješavine TPS/PHA, TPS te PHA

Fig. 3 – FTIR spectrum of polymer blend TPS/PHA, TPS, and PHA

#### 3.4. Mehanička svojstva materijala

Mehanička svojstva polimernih mješavina TPS/PHA, PLA/PHA, PCL/PHA, kao i čistih polimernih materijala PHA, TPS, PLA te PCL, određena su metodom jednoosnog istezanja na reometru. Tablica 6 prikazuje dobivene vrijednosti prekidne čvrstoće ( $\sigma_R/\text{MPa}$ ), prekidnog istezanja ( $\epsilon_R/\%$ ) i Youngov modul ( $E/\text{MPa}$ ). Iz tablice 7 vidljivo je da PHA ima prekidnu čvrstoću od 13,44 MPa i vrlo nisko prekidno istezanje od 3,29 %, što ukazuje na nisku rastezljivost i srednju krutost (Youngov modul 10,13 MPa) polimernog materijala. PLA pokazuje visoku prekidnu čvrstoću od 40,98 MPa, ali nisku rastezljivost 2,77 % te visoku krutost 21,64 MPa. PCL ima sličnu čvrstoću kao PHA, ali iznimno visoku rastezljivost od 219,41 % te nisku krutost od 4,29 MPa. TPS pokazuje najnižu krutost i prekidnu čvrstoću te bolju rastezljivost u usporedbi s PHA i PLA, s vrijednosti od 8,50 %. Miješanjem PHA s TPS dobiva se mješavina s nižom prekidnom čvrstoćom koja iznosi 4,04 MPa, smanjenim prekidnim istezanjem i Youngovim modulom, što rezultira slabom rastezljivošću, čvrstoćom i krutošću. Polimerna mješavina PLA/PHA pokazuje povećane vrijednosti prekidne čvrstoće, prekidnog istezanja i Youngova modula, ukazujući na čvršći i krući materijala s blagim povećanjem rastezljivosti, koje iznosi 3,82 %. Povećana čvrstoća PLA doprinosi poboljšanju mehaničkih svojstava PHA, dok povećana rastezljivost PCL doprinosi poboljšanju rastezljivosti mješavine PCL/PHA, ali smanjuje njezinu krutost. Različite polimerne mješavine TPS/PHA, PLA/PHA i PCL/PHA pokazuju raznovrsnost u mehaničkim svojstvima.

Tablica 4 – Vrijednosti kontaktnih kutova s testnim kapljevina: vodom, formamidom i diiodometanom za čiste polimerne materijale PHA, TPS, PLA i PCL

Table 4 – Contact angle values with test liquids: water, formamide, and diiodomethane for pure polymer materials PHA, TPS, PLA, and PCL

Uzorak Sample	Kontaktни kut, $\theta/^\circ$ Contact angle, $\theta/^\circ$		
	Voda Water	Formamid Formamide	Dijodometan Diiodomethane
PHA	$87,5 \pm 2,2$	$76,3 \pm 2,0$	$59,8 \pm 2,0$
TPS	$92,8 \pm 2,8$	$73,9 \pm 2,9$	$50,7 \pm 1,3$
PLA	$63,7 \pm 1,4$	$49,1 \pm 0,8$	$50,1 \pm 1,9$
PCL	$55,6 \pm 3,2$	$48,6 \pm 1,8$	$38,6 \pm 3,5$

Tablica 5 – Vrijednosti disperzijske i polarne komponente te ukupne slobodne površinske energije čistih polimernih materijala PHA, TPS, PLA i PCL, prema Owens-Wendtovom i Wuovom modelu

Table 5 – Values of the dispersive and polar components, and the total free surface energy of pure polymer materials PHA, TPS, PLA, and PCL, according to the Owens-Wendt and Wu models

Uzorak Sample	Slobodna površinska energija / $\text{mJ m}^{-2}$ Free surface energy / $\text{mJ m}^{-2}$					
	Owens-Wendt	Wu				
	$\gamma^d$	$\gamma^p$	$\gamma$	$\gamma^d$	$\gamma^p$	$\gamma$
PHA	25,38	3,44	28,82	27,64	5,51	33,15
TPS	31,32	1,13	32,45	32,88	2,83	35,71
PLA	31,62	12,61	44,23	31,81	16,01	51,82
PCL	34,54	15,04	50,58	34,50	18,26	52,76

Tablica 6 – Parametri adhezije polimernih mješavina s PHA

Table 6 – Adhesion parameters of polymer blends with PHA

Uzorak Sample	Slobodna međupovršinska energija, $\gamma/\text{mJ m}^{-2}$ Free surface energy, $\gamma/\text{mJ m}^{-2}$	Rad adhezije, $W/\text{mJ m}^{-2}$ Work of adhesion, $W/\text{mJ m}^{-2}$	Koeficijent razlijevanja, $S/\text{mJ m}^{-2}$ Spreading coefficient, $S/\text{mJ m}^{-2}$
TPS/PHA	1,31	67,55	−3,87
PLA/PHA	9,42	75,55	−28,08
PCL/PHA	7,60	78,31	−27,21

Tablica 7 – Mehanička svojstva polimernih mješavina i čistih polimernih materijala

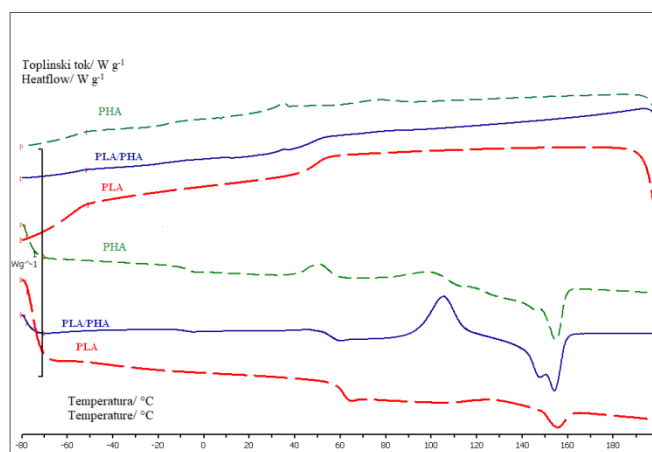
Table 7 – Mechanical properties of polymer blends and pure polymer materials

Uzorak Sample	$\sigma_R$ /MPa	$\varepsilon_R$ /%	$E$ /MPa
PHA	13,44	3,29	10,13
TPS	3,27	8,50	0,85
PLA	40,98	2,77	21,64
PCL	12,85	219,41	4,29
TPS/PHA	4,04	1,79	6,22
PLA/PHA	23,52	3,82	32,71
PCL/PHA	16,22	6,67	5,17

Dodatkom PLA/PHA dobivaju se biorazgradivi materijali s poboljšanim mehaničkim svojstvima, dok dodatak TPS povećava rastezljivost, ali smanjuje krutost PHA polimera. PLA/PHA mješavina odražava najbolja mehanička svojstva među ispitanim mješavinama, dok je za mješavinu PCL/PHA potrebno poboljšati krutost da bi materijal bio pogodniji za širu industrijsku primjenu. Mješavina PHA/TPS ne pokazuje dobra mehanička svojstva zbog krutosti TPS i smanjenja čvrstoće i rastezljivosti mješavine. Ispitivanjem mehaničkih svojstava istaknuta je promjena mehaničkih svojstava umješavanjem različitih biorazgradivih polimernih materijala, a optimizacija omjera miješanja može znatno utjecati na konačna svojstva materijala.

### 3.5. Toplinska svojstva materijala

Toplinska svojstva čistih polimernih materijala PHA, PLA, PCL i TPS kao i polimernih mješavina PLA/PHA, PCL/PHA i TPS/PHA istražena su DSC analizom. DSC analiza omogućuje uvid u toplinske prijelaze polimernih materijala, uključujući temperature staklastog prijelaza ( $T_g$ ), temperature hladne kristalizacije ( $T_c$ ), temperature taljenja ( $T_m$ ) i temperature kristalizacije ( $T_c$ ). Umješavanjem polimernih materijala dolazi do promjene toplinskih svojstava pojedine polimerne komponente u mješavini. Na slici 4 prikazani su DSC termogrami čistog PHA, PLA te mješavine PLA/PHA. Karakteristični prijelaz pri 99,2 °C označava hladnu kristalizaciju zbog rekristalizacije PHA.<sup>21</sup> Daljnjim zagrijavanjem nakon rekristalizacije pojavljuje se pik pri 154,7 °C koji označava temperaturu taljenja uređenijih kristalnih formi unutar PHA. Iz drugog ciklusa zagrijavanja uočava se temperatura staklastog prijelaza pri -10,5 °C koja označava područje u kojem se polimerni lanci nalaze u stanju niže energije pri kojem skupine samo titraju oko ravnotežnog položaja.



Slika 4 – DSC termogram čistog PHA i PLA te njihove mješavine PLA/PHA

Fig. 4 – DSC thermogram of pure PHA and PLA, and their PLA/PHA blend

Temperatura staklastog prijelaza ukazuje na udio amorfne faze u PHA.<sup>22,17</sup> Dvostruki pik taljenja u drugom ciklusu zagrijavanja predstavlja hladnu kristalizaciju PHA te ukazuje na nepotpunu kristalizaciju PHA tijekom procesa hlađenja. Molekulski lanci PHA dovoljno su fleksibilni da kristaliziraju nakon temperature staklastog prijelaza. Porastom temperature dolazi i do porasta gibanja makromolekula unutar lanca koje se prestrukturiraju. Dolazi do pojave dvostrukog pika taljenja koja se može objasniti nastajanjem različitih kristalnih struktura. Uređenije kristalne strukture tale se na višim temperaturama, dok manje uređene na nižim. Ciklus hlađenja pokazuje dva egzotermna prijelaza pri 76,7 i 34,9 °C koji predstavljaju entalpiju kristalizacije PHA tijekom hlađenja. Iz DSC termograma PHA može se zaključiti da samo dio polimera kristalizira hlađenjem na temperaturama iznad  $T_g$ , gdje postoji dovoljno velika fleksibilnost makromolekula za nastajanje kristalnih formi. Kad se temperatura spusti ispod  $T_g$ , makromolekule prelaze u staklasto stanje i kristalizacija više nije moguća. Dio polimera koji nije stigao kristalizirati tijekom procesa hlađenja kristalizira u procesu zagrijavanja na temperaturi iznad  $T_g$ . Rezultati DSC analize pokazuju da PHA ima složena toplinska svojstva s više faznih prijelaza, što uključuje hladnu kristalizaciju i temperaturu taljenja različitih kristalnih formi. Ti su rezultati ključni za razumijevanje toplinskog ponašanja PHA i njegove primjene u različitim uvjetima.<sup>23</sup> Slika 4 također prikazuje DSC termogram PLA te karakteristične toplinske prijelaze koji se javljaju kod polilaktida. U ciklusu zagrijavanja vidljiv je izraženiji prijelaz temperature staklastog prijelaza s entalpijskom relaksacijom u temperaturnom području iznad 50 °C, odnosno javlja se istodobno temperatura staklastog prijelaza i relaksacija makromolekula.<sup>24</sup> Široki endotermni pik povezuje se s pojavom relaksacije makromolekula. U ciklusu zagrijavanja pojavljuje se egzotermni prijelaz pri 105 °C, koji predstavlja hladnu



kristalizaciju te endotermni pik pri 154 °C, koji predstavlja temperaturu taljenja  $T_m$ . Temperatura taljenja se proteže u interval od 140 do 165 °C. Istaknuti prijelazi ukazuju na sporu kristalizaciju PLA tijekom hlađenja, odnosno ukazuju da PLA nije u potpunosti kristalizirao tijekom procesa hlađenja.<sup>21</sup>

Pomoću DSC analize može se odrediti kompatibilnost određenih materijala prilikom njihova umješavanja u polimerne mješavine. Na slici 4 prikazan je DSC termogram polimerne mješavine PLA/PHA, koja u ciklusu zagrijavanja pokazuje dvije temperature staklastog prijelaza:  $-8,5$  °C  $T_g$  PHA i  $55$  °C  $T_g$  PLA. Pomak  $T_g$  između komponenti u usporedbi s čistim polimerima sugerira djelomičnu mješljivost unutar polimerne mješavine. Egzotermni prijelaz pri  $105$  °C i endotermni prijelaz pri  $154$  °C odgovaraju hladnoj kristalizaciji, odnosno temperaturi taljenja polimerne mješavine. U ciklusu hlađenja egzotermni prijelazi pri  $54$  °C i  $35$  °C povezani su s PHA komponentom, budući da PLA ne kristalizira tijekom hlađenja.<sup>25</sup> Temperatura taljenja PHA iznosi  $154$  °C, dok je temperaturni interval taljenja PLA između  $110$  i  $140$  °C. U polimernoj mješavini PLA/PHA dolazi do preklapanja temperatura taljenja oba polimera.<sup>26,27</sup> Endotermni prijelaz taljenja mješavine PLA/PHA prikazuje mali endotermni pik koji je povezan s prijelazom iz neuređenog  $\alpha$ -kristalnog oblika PLA u uređeni  $\alpha$ -kristalni oblik. To rezultira dvostrukim prijelazom taljenja PLA, što odgovara stvaranju različitih kristalnih struktura. U tablici 8 navedeni su rezultati drugog ciklusa zagrijavanja i hlađenja čistih polimernih materijala PHA, PLA te njihove mješavine PLA/PHA.

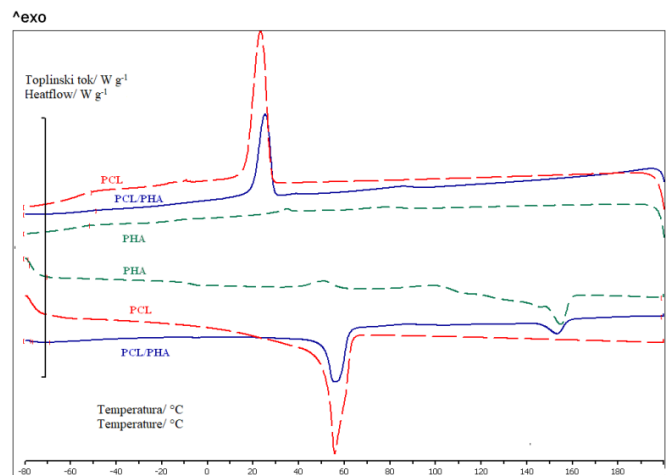
DSC analiza čistog polimernog materijala PCL provedena kroz dva ciklusa zagrijavanja i jedan ciklus hlađenja prikazana je na slici 5. U prvom ciklusu zagrijavanja (nije prikazan) vidljiv je endotermni prijelaz između  $30$  i  $110$  °C, s vidljivim pikom pri  $61,5$  °C, što predstavlja temperaturu taljenja PCL. Drugi ciklus zagrijavanja PCL pokazuje temperaturu staklastog prijelaza na  $-39,9$  °C, indicirajući da je čisti polimerni materijal viskoelastičan pri sobnoj temperaturi. Endotermni prijelaz u drugom ciklusu zagrijavanja ima minimum pri  $55,2$  °C, što je niže za  $6,3$  °C u odnosu na vrijednosti iz prvog ciklusa zagrijavanja.

U ciklusu hlađenja javlja se izraženi egzotermni prijelaz s temperaturom kristalizacije pri  $23,6$  °C. Usporedbom kristalizacije PLA prikazane na slici 4 i PCL prikazane na slici 5 vidljivo je da PCL kristalizira potpuno tijekom hlađenja, dok PLA kristalizira tijekom zagrijavanja. Razlog je u strukturi, jer PLA ima bočne metilne skupine koje ograničavaju rotaciju makromolekula i otežavaju kristalizaciju, što se očituje i u višoj temperaturi staklastog prijelaza u odnosu na PCL.<sup>28</sup>

Na slici 5 prikazan je DSC termogram polimerne mješavine PCL/PHA. Na termogramu mješavine PCL/PHA vidljive su dvije temperature staklastog prijelaza ( $T_g$ ) pri  $-9$  i  $-38,4$  °C, što odgovara  $T_g$  pojedine komponente,

ukazujući na nemješljivost PHA i PCL. Također, u drugom ciklusu zagrijavanja postoje dva endotermna prijelaza, jedan između  $25$  i  $65$  °C, a drugi između  $135$  i  $165$  °C, što odgovara temperaturama taljenja PHA i PCL, ukazujući da nema značajnih interakcija među polimerima.

U ciklusu hlađenja polimerne mješavine PCL/PHA postoje tri egzotermna prijelaza, jedan manje izražen između  $65$  i  $90$  °C, koji upućuje na kristalizaciju PHA, drugi između  $35$  i  $30$  °C, koji ukazuje na kristalizaciju PHA, treći egzotermni prijelaz javlja se pri temperaturi  $25,2$  °C te se povezuje uz kristalizaciju PCL. Navedene temperature faznih prijelaza podudaraju s temperaturama dobivenim za čiste PHA i PCL polimere što potvrđuje nemješljivost tih dviju komponenti unutar polimerne mješavine.



Slika 5 – DSC termogram čistog PHA i PCL te njihove mješavine PCL/PHA

Fig. 5 – DSC thermogram of pure PHA and PCL, and their PCL/PHA blend

U tablici 9 navedeni su rezultati drugog ciklusa zagrijavanja i hlađenja čistih polimernih materijala PHA, PCL te njihove mješavine PCL/PHA.

Na slici 6 prikazan je DSC termogram termoplastičnog škroba (TPS), PHA i polimerne mješavine TPS/PHA. U ciklusu zagrijavanja vidljiva je temperatura staklastog prijelaza pri  $-29,6$  °C.

Plastifikacijom prirodnog krumpirova škroba narušava se kristalna struktura amilopektina, što rezultira potpuno amorfnom strukturom TPS. Zbog amorfne strukture TPS, na DSC termogramu očekivano je vidljiva samo temperatura staklastog prijelaza. Limunska kiselina koja se dodaje u procesu plastifikacije pomiče temperaturu staklastog prijelaza TPS prema nižim vrijednostima.<sup>29</sup> U drugom stupnju zagrijavanja TPS/PHA provedenom u temperaturnom intervalu od  $-90$  do  $200$  °C vidljiva je temperatura staklastog prijelaza pri  $-9,1$  °C, koja se pripisuje PHA te temperatura staklastog prijelaza pri  $-27,6$  °C, koja odgovara TPS u polimernoj mješavini.

Tablica 8 – DSC rezultati drugog ciklusa zagrijavanja i hlađenja čistih polimernih materijala PHA i PLA te mješavine PLA/PHA

Table 8 – DSC results of the second heating and cooling cycle of pure polymer materials PHA, PLA, and PLA/PHA blend

Materijali Materials	$T_g/^\circ\text{C}$ (PHA)	$T_g/^\circ\text{C}$ (PLA)	$T_{cc1}/^\circ\text{C}$ (PHA)	$T_{cc1}/^\circ\text{C}$ (PHA)	$T_{cc2}/^\circ\text{C}$ (PLA)	$T_m/^\circ\text{C}$ (PHA)	$T_m/^\circ\text{C}$ (PLA)	$T_{c1}/^\circ\text{C}$ (PHA)	$T_{c1}/^\circ\text{C}$ (PHA)	$T_{c2}/^\circ\text{C}$ (PLA)
PHA	-10,5	/	51,2	99,2	/	154,7	/	76,7	34,9	/
PLA/PHA	-8,6	55,3	105,1	/	/	154,1	/	35,1	/	53,9
PLA	/	60,8	/	/	125,5	/	155,5	/	/	/

Tablica 9 – DSC rezultati drugog ciklusa zagrijavanja i hlađenja čistih polimernih materijala PHA i PCL te mješavine PCL/PHA

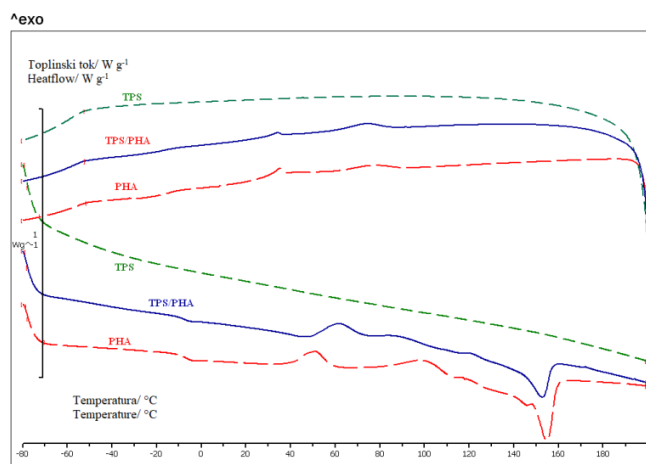
Table 9 – DSC results of the second heating and cooling cycle of pure polymer materials PHA and PCL, and the PCL/PHA blend

Materijali Materials	$T_g/^\circ\text{C}$ (PHA)	$T_g/^\circ\text{C}$ (PCL)	$T_{cc1}/^\circ\text{C}$ (PHA)	$T_{cc2}/^\circ\text{C}$ (PHA)	$T_m/^\circ\text{C}$ (PHA)	$T_m/^\circ\text{C}$ (PCL)	$T_{c1}/^\circ\text{C}$ (PHA)	$T_{c2}/^\circ\text{C}$ (PHA)	$T_c/^\circ\text{C}$ (PCL)
PHA	-10,5	/	51,2	99,2	154,7	/	34,9	76,7	/
PCL/PHA	-9	-38,5	/	/	153,1	56,2	38,6	85,2	25,2
PCL	/	-39,9	/	/	/	55,2	/	/	23,6

Tablica 10 – DSC rezultati drugog ciklusa zagrijavanja i hlađenja čistih polimernih materijala PHA i TPS te mješavine TPS/PHA

Table 10 – DSC results of the second heating and cooling cycle of pure polymer materials PHA and TPS, and the TPS/PHA blend

Materijali Materials	$T_g/^\circ\text{C}$ (PHA)	$T_g/^\circ\text{C}$ (TPS)	$T_{cc1}/^\circ\text{C}$ (PHA)	$T_{cc2}/^\circ\text{C}$ (PHA)	$T_m/^\circ\text{C}$ (PHA)	$T_{c1}/^\circ\text{C}$ (PHA)	$T_{c2}/^\circ\text{C}$ (PHA)
PHA	-10,5	/	51,2	99,2	154,7	76,7	34,9
TPS/PHA	-9,1	-27,6	61,5	88,7	152,7	74,0	34,2
TPS	/	-29,6	/	/	/	/	/



Slika 6 – DSC termogram čistog PHA i TPS te mješavine TPS/PHA

Fig. 6 – DSC thermogram of pure PHA and TPS, and the TPS/PHA blend

S obzirom na vrlo bliske temperature staklastog prijelaza pojedinih komponenti u TPS/PHA polimernoj mješavini kao i kod čistih polimera, zaključuje se da su PHA i TPS nemješljivi unutar polimerne mješavine.

Nadalje, na DSC termogramu polimerne mješavine TPS/PHA vidljiva su dva egzotermna pika i jedan

endotermni pik. Egzotermni pik hladne kristalizacije u temperaturnom intervalu od 40 do 65 °C povezan je s hladnom kristalizacijom PHA kao i drugi egzotermni u intervalu od 70 do 105 °C. Endotermni pik pri temperaturi od oko 152 °C ukazuje na temperaturu taljenja, koja je kod čistog PHA pri 154 °C, što ukazuje na pomak prema nešto nižoj temperaturi u polimernoj mješavini. U ciklusu hlađenja TPS/PHA polimerne mješavine vidljiva su dva egzotermna pika, vezana za kristalizaciju PHA. U tablici 10 navedeni su rezultati drugog ciklusa zagrijavanja i hlađenja čistih polimernih materijala PHA, TPS te polimerne mješavine TPS/PHA.

#### 4. Zaključak

Istraživanje i analiza svojstava polimernih mješavina PLA/PHA, PCL/PHA i TPS/PHA te čistih polimernih materijala PHA, PLA, PCL i TPS provedeno je u svrhu njihova boljeg razumijevanja kao i buduće potencijalne primjene u industriji. Na temelju prikupljenih rezultata mogu se izdvojiti najvažniji zaključci istraživanja. Analiza mjerenja kontaktnog kuta pokazala je da su površine čistih polimernih materijala PCL i PLA hidrofilne, dok su PHA i TPS hidrofobne. Analiza adhezije ukazuje na to da se najbolje interakcije očekuju na međupovršini

TPS/PHA. Nadalje, rezultati FTIR analize ukazuju na to da miješanje čistih polimernih materijala PHA, PLA, PCL i TPS ne dovodi do kemijskih interakcija, već samo do fizikalnih promjena unutar polimernih mješavina. DSC analiza pokazuje da su PHA, PLA i PCL semikristalni polimeri koji sadrže kristalnu i amorfnu fazu, dok je TPS u potpunosti amorfni polimer. PHA kristalizira u procesu hlađenja i zagrijavanja, dok se kod PLA kristalizacija odvija tijekom zagrijavanja, dok PCL potpuno kristalizira tijekom hlađenja. Analiza mješavina PLA/PHA, PCL/PHA i TPS/PHA pokazuje djelomičnu mješljivost komponenti PHA i PLA unutar polimerne mješavine PLA/PHA te nemješljivosti polimera unutar mješavina PCL/PHA i TPS/PHA. Analiza mehaničkih svojstava pokazala je da umješavanjem PLA i PCL s PHA dolazi do poboljšanja svojstava u usporedbi s čistim polimernim materijalima. Na temelju dobivenih rezultata, biorazgradivost istraživanih mješavina uvelike će ovisiti o kombinaciji hidrofilnih i hidrofobnih svojstava komponenti, kao i o djelomičnoj mješljivosti između njih. Mješavine poput TPS/PHA, koje pokazuju najbolje interakcije na međupovršini, mogle bi omogućiti bržu razgradnju zbog povećane dostupnosti za enzime i mikroorganizme. Semikristalna struktura PHA, PLA i PCL također bi mogla igrati ključnu ulogu u brzini razgradnje, pri čemu bi veći stupanj kristalnosti mogao usporiti proces razgradnje u usporedbi s amornim TPS, koji je podložniji bržoj razgradnji. Istraživane mješavine pokazuju dobar potencijal za primjenu u industriji pakiranja hrane (kao biorazgradivi ambalažni materijal), no potrebna su dodatna i opsežnija istraživanja.

#### ZAHVALA



Istraživanje je provedeno u sklopu projekta „Proizvodnja i razvoj kompostabilne ambalaže iz otpadne biomase za pakiranje industrijski prerađenih prehrambenih proizvoda” (NPOO.C3.2.R3-II.04.0059) financiranog iz Nacionalnog plana za oporavak i otpornost (financiran od strane Europske unije, NextGenerationEU).

#### Popis kratica i simbola

##### List of abbreviations and symbols

DSC	– polihidroksialkanoat – polyhydroxyalkanoate
$E$	– Youngov modul, MPa – Young's modulus, MPa
FTIR-ATR	– infracrvena spektroskopija s Fourierovom transformacijom i prigušenom totalnom refleksijom – Fourier transform infrared spectroscopy with attenuated total reflection

PCL	– polikaprolakton – polycaprolactone
PHA	– polihidroksialkanoat – polyhydroxyalkanoate
PLA	– polilaktid – polylactide
PLLA	– poli (L-laktid) – poly(L-lactide)
$S$	– koeficijent razlijevanja, $\text{mJ m}^{-2}$ – spreading coefficient, $\text{mJ m}^{-2}$
$T_c$	– temperatura kristalizacije, $^{\circ}\text{C}$ – crystallisation temperature, $^{\circ}\text{C}$
$T_{cc}$	– temperatura hladne kristalizacije, $^{\circ}\text{C}$ – cold crystallisation temperature, $^{\circ}\text{C}$
$T_g$	– temperatura taljenja, $^{\circ}\text{C}$ – melting temperature, $^{\circ}\text{C}$
$T_m$	– prekidna čvrstoća, MPa – tensile strength, MPa
TPS	– termoplastični škrob – thermoplastic starch
$W$	– rad adhezije, $\text{mJ m}^{-2}$ – work of adhesion, $\text{mJ m}^{-2}$
$\gamma$	– slobodna međupovršinska energija, $\text{mJ m}^{-2}$ – free surface energy, $\text{mJ m}^{-2}$
$\gamma_s^d$	– disperzna komponenta slobodne površinske energije, $\text{mJ m}^{-2}$ – dispersive component of surface energy, $\text{mJ m}^{-2}$
$\gamma_s^p$	– polarna komponenta slobodne površinske energije, $\text{mJ m}^{-2}$ – polar component of free surface energy, $\text{mJ m}^{-2}$
$\epsilon_R$	– prekidno istežanje, % – elongation at break, %
$\sigma_R$	– prekidna čvrstoća, MPa – tensile strength, MPa

#### Literatura

##### References

1. K. Khatami, K. Perez-Zabaleta, M. Owusu-Agyeman, I. Cetecioglu, Waste to bioplastics: How close are we to sustainable polyhydroxyalkanoates production? *Waste Manage.* **119** (2021) 374–388, doi: <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2020.10.008>.
2. A. George, P. A. Shah, P. S. Shrivastav, Natural biodegradable polymers based nano-formulations for drug delivery: A review, *Int. J. Pharm.* **561** (2019) 244–264, doi: <https://doi.org/10.1016/j.ijpharm.2019.03.011>.
3. URL: <https://www.embibe.com/exams/biodegradable-polymer/#Biodegradable-Polymers-Definition> (pristup 20. 6. 2024.).
4. URL: <https://www.masterclass.com/articles/biodegradable-plastic-guide> (pristup 20. 6. 2024.).

5. URL: <https://primebiopol.com/uses-and-applications-of-biodegradable-polymers/?lang=en> (pristup 20. 6. 2024.).
6. V. Sharma, R. Sehgal, R. Gupta, Polyhydroxyalkanoate (PHA): Properties and Modifications, *Polymer* **212** (2021) 123–161, doi: <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2020.123161>.
7. A. Surendran, M. Lakshmanan, J. Y. Chee, A. M. Sulaiman, D. V. Thuoc, K. Sudesh, Can Polyhydroxyalkanoates Be Produced Efficiently From Waste Plant and Animal Oils? *Front. Bioeng. Biotechnol.* **8** (2020) 169, doi: <https://doi.org/10.3389/fbioe.2020.00169>.
8. P. M. Visakh, Polyhydroxyalkanoate (PHA) Based Blends, Composites and Nanocomposites, u: I. Roy, P. M. Visakh (ur.), Polyhydroxyalkanoate (PHA) Based Blends, Composites and Nanocomposites, The Royal Society of Chemistry, Cambridge, UK 2014., str. 1–17, doi: <https://doi.org/10.1039/9781782622314-00001>. F. Opresti, A. Liga, E. Capuana, D. Gulfi, C. Zanca, R. Inguanta, V. Brucato, V. La Carrubba, F. Carfi Pavia, Effect of Polyhydroxyalkanoate (PHA) Concentration on Polymeric Scaffolds Based on Blends of Poly-L-Lactic Acid (PLLA) and PHA Prepared via Thermally Induced Phase Separation (TIPS), *Polymers* **14** (2022) 2494, doi: <https://doi.org/10.3390/polym14122494>.
9. S. Mohapatra, K. Vishwakarma, N. C. Joshi, S. Maity, R. Kumar, M. Ramchander, S. Pattnaik, D. P. Samantaray, A Review on PHAs: The Future Biopolymer, u: B. B. Mishra, S. Nayak, D. Samantaray, S. Mohapatra (ur.), Environmental and Agricultural Microbiology: Applications for Sustainability, Wiley, 2021., str. 83–100, doi: <https://doi.org/10.1002/9781119525899.ch5>.
10. F. Morgan-Sagastume, F. Valentino, M. Hjort, D. Cirne, L. Karabegovic, F. Gerardin, P. Johansson, A. Karlsson, P. Magnusson, T. Alexandersson, S. Bengtsson, M. Majone, A. Werker, Polyhydroxyalkanoate (PHA) production from sludge and municipal wastewater treatment, *Water Sci. Technol.* **69** (2014) 177–184, doi: <https://doi.org/10.2166/wst.2013.643>.
11. V. Ocelić Bulatović, E. Govorčin Bajić, D. Kučić Grgić, A. Jozinović, Toplinska svojstva biorazgradljivih mješavina PLA/TPS, *Kem. Ind.* **67** (2018) 33–42, doi: <https://doi.org/10.15255/KUI.2018.011>.
12. V. Ocelić Bulatović, D. Kučić Grgić, V. Mandić, A. Ivanković, Biodegradable Polymer Blends Based on Thermoplastic Starch, *J. Polym. Environ.* **29** (2021) 492–508, doi: <https://doi.org/10.1007/s10924-020-01874-w>.
13. L. L. Madison, G. W. Huisman, Metabolic engineering of poly-beta-hydroxyalkanoate from DNA to plastic, *Microbiol. Mol. Biol. Rev.* **63** (1999) 21–53, doi: <https://doi.org/10.1128/MMBR.63.1.21-53.1999>.
14. B. W. Chieng, N. Ibrahim, W. Yunus, M. Hussein, Effects of Graphene Nanoplatelets on Poly(Lactic Acid)/Poly(Ethylene Glycol) Polymer Nanocomposites, *Polymers* **6** (2013) 93–104, doi: <https://doi.org/10.3390/polym6010093>.
15. A. Benkaddour, K. Jradi, S. Robert, C. Daneault, Grafting of Polycaprolactone on Oxidized Nanocelluloses by Click Chemistry, *J. Nanomater.* **3** (2013) 141–157, doi: <https://doi.org/10.3390/nano3010141>.
16. L. Lorini, A. Martinelli, P. Pavan, M. Majone, F. Valentino, Downstream processing and characterization of polyhydroxyalkanoates (PHAs) produced by mixed microbial culture (MMC) and organic urban waste as substrate, *Biomass Convers. Biorefin.* **11** (2021) 693–703, doi: <https://doi.org/10.1007/s13399-020-00788-w>.
17. J. Mendes, R. Takehara Paschoalin, V. Carmona, A. Neto, A. Pinheiro, J. M. Marconcini, L. H. C. Mattoso, E. Medeiros, J. Oliveira, Biodegradable polymer blends based on corn starch and thermoplastic chitosan processed by extrusion, *Carbohydr. Polym.* **137** (2015) 452–458, doi: <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2015.10.093>.
18. A. Aru, P. Yogalaksha, M. Furhanashereen, V. Ponnusami, Statistical optimization and enhanced synthesis of polyhydroxyalkanoates from *Ceiba pendantra* oil as novel non-edible feedstock, *Biomass Convers. Biorefin.* **12** (2022) 2071–2080, doi: <https://doi.org/10.1007/s13399-020-00742-w>.
19. Y. Ito, M. Nishida, M. Nishida, H. Shinzawa, Change in Fracture Behavior of PHA/PCL Blends due to Additives, in: The Proceedings of the Materials and Mechanics Conference, 2016., str. 14–20, doi: <https://doi.org/10.1299/jsmemm.2016.OS14-02>.
20. S. Lučić Blagojević, M. Zeljko, A. Pustak, Utjecaj modifikacije višestjenih ugljikovih nanocjevčica na svojstva poliuretana: I. Morfologija i toplinska svojstva, *Kem. Ind.* **66** (3-4) (2017) 119–218, doi: <https://doi.org/10.15255/KUI.2016.044>.
21. P. Sedlacek, I. Pernicová, I. Novackova, X. Koužilová, M. Kalina, A. Kovalcik, S. Obruca, Introducing the Newly Isolated Bacterium *Aneurinibacillus* sp. H1 as an Auspicious Thermophilic Producer of Various Polyhydroxyalkanoates (PHA) Copolymers-2., Material Study on the Produced Copolymers, *Polymers* **12** (6) (2020) 1298, doi: <https://doi.org/10.3390/polym12061235>.
22. K. Szuman, I. Krucińska, M. Boguń, Z. Draczyński, PLA/PHA-Biodegradable Blends for Pneumothermic Fabrication of Nonwovens, *Autex Res. J.* **16** (2016) 119–127, doi: <https://doi.org/10.1515/aut-2015-0047>.
23. K. Fukushima, D. Tabuani, C. Abbate, M. Arena, P. Rizzarelli, Preparation, characterization and biodegradation of biopolymer nanocomposites based on fumed silica, *Eur. Polym. J.* **47** (2) (2011) 139–152, doi: <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2010.10.027>.
24. I. Mršić, Priprava i karakterizacija PLA kompozita, diplomski rad, Sveučilište u Zagrebu Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb, 2015.
25. G. P. Udayakumar, S. Muthusamy, B. Selvaganesh, N. Sivarajasekar, K. Rambabu, S. Sivamani, N. Sivakumar, J. P. Maran, A. Hosseini-Bandegharaei, Ecofriendly Biopolymers and Composites: Preparation and Their Applications in Water Treatment, *Biotechnol. Adv.* **52** (2021) 107–115, doi: <https://doi.org/10.1016/j.biotechadv.2021.107815>.
26. URL: <https://www.semanticscholar.org/paper/%E2%80%9CImproving-the-impact-strength-of-PLA-and-its-with-Ecker-Burzic/88fe7b637feef2c5b8079ec20e70> (pristup: 20. 6. 2024.).
27. M. Rusu, M. Ursu, D. Rusu, Poly(vinyl chloride) and Poly(ε-caprolactone) Blends for Medical Use, *J. Thermoplast. Compos. Mater.* **19** (2006) 173–190, doi: <https://doi.org/10.1177/0892705706056463>.
28. E. Stasi, A. Giuri, F. Ferrari, V. Armenise, S. Colella, A. Listorti, A. Rizzo, E. Ferraris, C. Esposito Corcione, Biodegradable Carbon-based Ashes/Maize Starch Composite Films for Agricultural Applications, *Polymers* **12** (2) (2020) 524–540, doi: <https://doi.org/10.3390/polym12030524>.

## SUMMARY

### Biodegradable Blends Based on Polyhydroxyalkanoate

*Nika Đurić, Dajana Kučić Grgić, and Vesna Ocelić Bulatović\**

This study analyses the properties of polymer blends based on polyhydroxyalkanoate (PHA), polylactide (PLA), polycaprolactone (PCL), and thermoplastic starch (TPS) to better understand their potential application as biodegradable materials. The results indicate that pure PCL and PLA exhibit hydrophilic surfaces, while the surfaces of PHA and TPS are hydrophobic. Analysis of the adhesion parameters suggests that the best interactions are likely to occur at the interface of the TPS/PHA polymer blend. Fourier transform infrared spectroscopy with attenuated total reflection reveals that blending the pure polymer materials leads to physical changes within the blends. Differential scanning calorimetry shows that PHA, PLA, and PCL have semi-crystalline structures, whereas TPS is entirely amorphous. The study also demonstrates partial miscibility of the components within the polymer blends. Analysis of the mechanical properties suggests that blending PLA and PCL with PHA into polymer blends enhances their properties.

#### Keywords

*Polyhydroxyalkanoate, polylactide, polycaprolactone, thermoplastic starch*

*University of Zagreb Faculty of Chemical  
Engineering and Technology,  
Trg Marka Marulića 19, 10 000 Zagreb, Croatia*

Original scientific paper  
Received June 1, 2024  
Accepted September 11, 2024