

Toplinska i mehanička svojstva mješavina na bazi termoplastičnog škroba

DOI: 10.15255/KUI.2018.010

KUI-42/2018

Prispjelo 10. travnja 2018.

Prihvaćeno 2. srpnja 2018.

V. Očelić Bulatović,^{a*} I. Borković,^a D. Kučić Grgić^a i A. Jozinović^bOvo djelo je dano na korištenje pod
Creative Commons Attribution 4.0
International License^aSveučilište u Zagrebu, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije,

Marulićev trg 19, 10 000 Zagreb

^bSveučilište Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku, Prehrambeno-tehnološki fakultet

Franje Kuhača 20, 31 000 Osijek

Sažetak

U ovom radu pripremljene su mješavine na osnovi polietilena niske gustoće (PE-LD) i termoplastičnog škroba (TPS) s ciljem dobivanja biorazgradljivog polimernog materijala za primjenu kao ambalažnog materijala. Provedena je karakterizacija toplinskih, mehaničkih svojstava kao i propusnost vodene pare zbog izrazitog hidrofilnog karaktera škroba. Dodatak TPS-a u PE-LD/TPS mješavinama utječe na porast stupnja kristalnosti do udjela od 20 mas. % zbog nukleacijskog učinka TPS-a. Prekidno naprezanje i prekidno istezanje smanjuju se porastom udjela TPS-a u PE-LD/TPS mješavinama, dok modul elastičnosti raste. Temperatura početka razgradnje pomiče se na niže temperature, što ukazuje na smanjenje toplinske stabilnosti PE-LD-a dodatkom TPS-a. Glicerol kao plastifikator škroba utječe na povećanje toplinske stabilnosti škroba, no pokazuje negativan učinak na propusnost vodene pare.

Ključne riječi

Biorazgradljivi materijali, polietilen niske gustoće, termoplastični škrob, toplinska svojstva, mehanička svojstva, propusnost vodene pare

1. Uvod

Potencijal razvoja polimerne ambalaže daleko je optimističniji nego što je perspektiva ambalažne industrije u cjelini. Polimerni materijali ubrajaju se u najvažnije tehničke materijale, a zbog svojih specifičnih svojstava primjenu su našli u raznim područjima; u medicini, prehrambenoj, tekstilnoj industriji, itd. Mnogima se čini kako je cijeli svijet upakiran u "plastiku".¹ Gotovo da nema proizvoda, a da do potrošača ne dolazi u "plastici". Polimerni ambalažni materijal u usporedbi s klasičnim materijalima za proizvodnju ambalaže (papir, metal i staklo) odlikuju se nizom prednosti, kao što je dobra savitljivost, nosivost, istaknuta barijerna svojstva, niska specifična masa, niska cijena te velike mogućnosti u dizajniranju gotove ambalaže.² Razvoj ambalaže neizostavno je povezan i s pitanjem njezina utjecaja na okoliš. Upravo uporaba nerazgradljivih, sintetskih polimera, kao ambalažnih materijala loše utječe na okoliš, npr. folije polietilena niske gustoće (PE-LD) upotrebljavaju se za pakiranje hrane zbog dobrih mehaničkih svojstava, dobre prerade te fleksibilnosti, međutim nedostatak PE-LD-a upravo je u njegovoj nerazgradljivosti.³ Današnja svijest o ograničenoj količini raspoloživih fosilnih sirovina te sve veća potreba i težnja zaštite okoliša i zdravlja ljudi

znatno je doprinijela povećanju interesa za iskorištavanje potencijala obnovljivih biomaterijala.⁴ Kako "plastika" ne bi zauvijek ostala obilježena kao najveći onečišćivač našeg planeta, već kao revolucionarni materijal koji je donio napredak svakom dijelu industrije i društva, nužne su drastične i ubrzane mjere za sprječavanje odlaganja plastičnog otpada u okoliš. Istraživanja pokazuju da odlaganje plastičnog otpada, pa tako i onog od polietilena treba minimalizirati, što je važno i s ekološkog i ekonomskog aspekta.⁵ Stoga je danas važno dati što veći naglasak razvoju biorazgradljivih polimera. Šira primjena biorazgradljivih polimernih materijala u odnosu na sintetske polimere ograničena je zbog njihovih slabijih funkcionalnih svojstava i otežane prerade.⁶ Ti se problemi mogu premostiti sintezom polimernih biokompozita ili razvojem novih mješavina koje uključuju prirodne biorazgradljive polimere. Umješavanjem biorazgradljivog polimera u matricu sintetskog nerazgradljivog polimera moguće je dobiti polimerne materijale znatno poboljšanih, željenih svojstava. S ekološkog stajališta važno je da umješavanje rezultira dovoljnom finom disperzijom čestica unutar mješavine tako da nakon raspada biorazgradljivog dijela, termoplastični dio ne onečišćuje okoliš.⁷

Polietilen je jedan od prvih sintetiziranih sintetskih polimera te ujedno i jedan od najpoznatijih polimera

* Autor za dopisivanje: dr. sc. Vesna Očelić Bulatović
e-pošta: vocelic@fkit.hr

današnjice. Spada u skupinu termoplasta te ima iznimno važnu ulogu u industriji polimernih materijala. Jednostavna struktura polietilena izgrađena od ponavljanih jedinica $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ omogućuje njegovu laganu kristalizaciju. Najvažniji strukturni parametri koji izravno utječu na svojstva polietilena su: stupanj kristalnosti, prosječna molekulska masa i raspodjela molekulskih masa.⁸ Temeljna svojstva PE-a ovise o stupnju kristalne, odnosno izmjeni amorfne i kristalne faze, što dovodi do stvaranja različite morfologije. Povećanjem udjela kristalne faze, odnosno stupnja kristalnosti povećava mu se gustoća, temperatura taljenja te mu se istodobno poboljšavaju mehanička svojstva kao što su tvrdoća, vlačna čvrstoća, prekidno istezanje, otpor prema puzanju i krutost, ali se smanjuje propusnost kapljevina i plinova. S porastom gustoće smanjuje se savitljivost, prozirnost i žilavost.⁹

S druge strane, kao biorazgradljivi polimer, škrob ima velik potencijal u primjeni zbog svoje prirodne biorazgradljivosti u širokom rasponu okruženja, niske cijene i lake dostupnosti. Industrijski se proizvodi izoliranjem iz biljnih materijala, najčešće kukuruza, tapioke, pšenice, a nešto manje iz krumpira i riže.¹⁰ Škrob je polisaharid izgrađen od jedinica glukoze povezanih u dva polimerna lanca: esencijalnu linearnu *amilozu* (do 25 %) i visoko razgranati *amilopektin* (do 75 %), a sadržava i manji udio fosfatne kiseline (H_3PO_4). Stoga, po svojoj prirodi, škrob nije tipičan termoplastični polimerni materijal.¹¹ Budući da je temperatura taljenja (T_m) čistog suhog škroba između 220 i 240 °C, a temperatura početka razgradnje škroba je oko 220 °C, prirodni škrob mora biti modificiran kako bi se mogao prerađivati klasičnim postupcima prerade kao što je injekcijsko prešanje, ekstruzijsko oblikovanje puhanjem, itd.¹² Jedan od najpoznatijih postupaka modifikacije prirodnog škroba je plastificiranje dodatkom plastifikatora (voda, glicerol, sorbitol, itd.) uz zagrijavanje i naprezanje, gdje se dobiva termoplastični škrob (TPS). Plastifikacijom škroba dolazi do potpunog narušavanja kristalne strukture, uglavnom amilopektina, pa se dobiva potpuno amorfni polimer (TPS).¹³ Upravo miješanje sintetskih polimera s termoplastičnim škrobom značajan je put za prevladavanje ograničenja pojedinog materijala, odnosno poboljšanje slabih mehaničkih i toplinskih svojstava TPS-a, dok se s druge strane naglašava biorazgradljivost takvih mješavina.¹⁴

Cilj istraživanja bio je pripremiti termoplastični škrob postupkom plastifikacije pšeničnog škroba u jednopužnom ekstruderu s udjelom glicerola od 40 mas. %, zatim pripremiti mješavine polietilena niske gustoće s TPS-om, PE-LD/TPS, različitog udjela TPS-a (10 – 50 mas. %). Ispitana su toplinska, mehanička svojstva PE-LD/TPS mješavina te zbog izrazitog hidrofilnog karaktera TPS-a određena je propusnost vodene pare PE-LD/TPS mješavina kao bitno svojstvo ambalažnog materijala.¹⁵

2. Eksperimentalni dio

2.1. Materijali

Za pripremu mješavina upotrijebljen je polietilen niske gustoće (PE-LD) komercijalnog naziva Dow 150E, proizvođača Dow Chemical Company, gustoće $0,921 \text{ g cm}^{-3}$, uz MFI (190 °C/2,16 kg) koji iznosi 0,25 g/10 min. Prirodni škrob pšenice izoliran je iz sorte pšenice "Srpanjka", darovane od Poljoprivrednog instituta Osijek (žetva 2008. godine). Postupak izolacije škroba opisan je u radu D. Ačkar i sur.¹¹ Za plastificiranje prirodnog pšeničnog škroba upotrijebljen je redistirani glicerol, proizvođača Gram Mol, Zagreb, Hrvatska.

2.2. Priprava termoplastičnog škroba

Za dobivanje termoplastičnog škroba, prirodni pšenični škrob plastificiran je procesom ekstruzije s udjelom od 40 mas. % redistiranih glicerola. Postupak ekstruzije proveden je na laboratorijskom jednopužnom ekstruderu Brabender 19/20 DN, pri sljedećim uvjetima ekstruzije: puž konfiguracije – 1 : 1; sapnica promjera – 4 mm uz temperaturni profil – 100/100/130 °C (prva/druga/treća zona zagrijavanja) pri brzini vrtnje puža ekstrudera od 40 min^{-1} i brzinom dozirke od 15 min^{-1} .

2.3. Priprava PE-LD/TPS mješavina

Dobiveni termoplastični škrob sušen je 24 h pri 105 °C prije umješavanja s polietilenom niske gustoće (PE-LD) kako bi se uklonila eventualno zaostala voda. Pripremljene granule uzoraka PE-LD-a i TPS-a su izvagane te je umiješan TPS od 10 do 50 mas. % u PE-LD matricu. PE-LD/TPS mješavine pripravljene su u laboratorijskoj gnjetilici Brabender, uz brzinu miješanja od 60 min^{-1} pri temperaturi od 160 °C. Ispitna tijela dobivena su prešanjem granula u kalupu pri temperaturi od 150 °C, tlaku od 25 kPa u trajanju od 5 min uz predgrijavanje od 1 min na hidrauličkoj preši Fortuna, Holland. Za određivanje propusnosti vodene pare pripremljeni su filmovi PE-LD/TPS mješavina kao i čistih polimera. Za prešanje filmova uzeta je masa od 6 g uzorka koja je stavljena između dvije teflonske tanke folije i prešana pri temperaturi od 150 °C u vremenu od 4 min. Oznake ispitivanih uzoraka su PE-LD/TPSX, gdje X označava udio dodanog TPS-a (od 10 do 50 mas. %), primjer: PE-LD/TPS40, označava PE-LD/TPS mješavinu s udjelom TPS-a od 40 mas. %.

2.4. Metode karakterizacije

2.4.1. Diferencijalna pretražna kalorimetrija

Ispitivanja toplinskih svojstava uzoraka provedena su na instrumentu Mettler Toledo DSC 823^e. Mjerenja su provedena u temperaturnom području od –90 °C do

150 °C, uz izotermnu stabilizaciju od 2 min pri –90 i 150 °C, uz masu uzorka do 10 mg. Proveden je dvostruki ciklus zagrijavanja i hlađenja i karakteristične vrijednosti određene su iz drugog ciklusa. Mjerenja su provedena u struji dušika uz protok 50 ml min⁻¹.

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

$$\chi_c = \frac{\Delta H_m}{\Delta H_m^0(1-w)} \cdot 100 \% \quad (1)$$

gdje w maseni udio TPS-a, ΔH_m vrijednost entalpije taljenja kristalne faze; PE-LD, ΔH_m^0 ekstrapolirana vrijednost entalpija taljenja koja odgovara 100 % kristalnom polimeru koja za PE-LD iznosi 290,0 J g⁻¹.^{16,17} DSC analizom dobiveni su termogrami, gdje su entalpijske promjene prikazane kao maksimum ili minimum na krivulji. Iz entalpijske promjene pri taljenju ili kristalizaciji određeno je talište odnosno kristalište i to kao temperatura u maksimumu krivulje. Topline taljenja i topline kristalizacije predstavljaju površine ispod signala taljenja, kristalizacije i izravna su mjera entalpije taljenja, odnosno entalpije kristalizacije (ΔH_m ; ΔH_c).

2.4.2. Termogravimetrijska analiza

Termogravimetrijska analiza (TGA) provedena je na instrumentu TA Instruments Q500. Pripremljeni uzorci mase ~10 mg grijani su u otvorenoj platinskoj posudici u inertoj atmosferi dušika uz protok 60 cm³ min⁻¹. Mjerenja su provedena pri brzini zagrijavanja od 10 °C min⁻¹ u temperaturnom području od 25 °C do 700 °C.

2.4.3. Mehanička svojstva

Mehanička ispitivanja provedena su na univerzalnom uređaju za mehanička ispitivanja Zwick 1445 na sobnoj temperaturi i uz brzinu ispitivanja od 50,0 mm min⁻¹. Ispitano je pet ispitnih tijela za svaki uzorak izmjera 80,0 mm × 15,0 mm × 1,0 mm.

2.4.4. Propusnost vodene pare

Za određivanje propusnosti vodene pare, PVP, PE-LD/TPS mješavina različitog udjela TPS-a upotrijebljen je aparat po Herfeldu (prema normi DIN 53333). Herfeldov aparat sastoji se od staklene posude s metalnim poklopcem na kojem se nalazi kružni otvor promjera 36 mm. U staklenu posudu ulije se 50 cm³ vode. U poklopac uređaja postavlja se epruveta kružnog oblika promjera 55 mm (licem prema

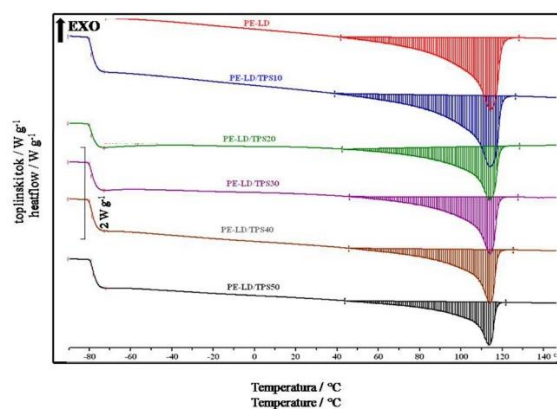
gore) i poklopac se zatvori. Aparat se postavlja u eksikator s 97 % H₂SO₄. Masa aparata s epruvetom i vodom određuje se na početku ispitivanja i nakon određenih vremenskih intervala od 24 h i 48 h (ukupno 2 dana). Propusnost vodene pare određena je prema izrazu (2):

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

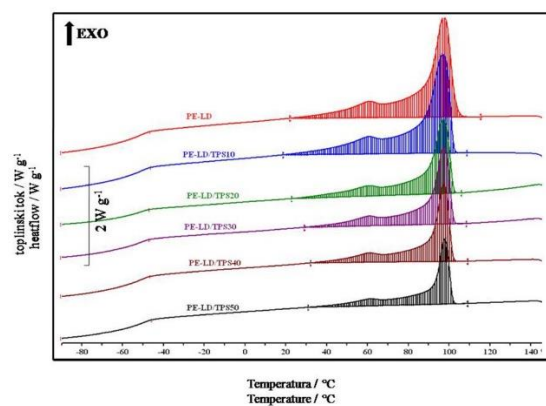
gdje je m_0 masa aparata s vodom i epruvetom na početku mjerenja, m_1 masa aparata s vodom i epruvetom nakon 24 h, m_2 masa aparata s vodom i epruvetom nakon 48 h, $A = r^2\pi$ površina filma ispitivanog uzorka, r polumjer filma ispitivanog uzorka.

3. Rezultati i rasprava

3.1. Toplinska svojstva PE-LD/TPS mješavina



(a)



(b)

Slika 1 – DSC krivulje čistog PE-LD-a i PE-LD/TPS mješavina tijekom zagrijavanja (a) i hlađenja (b)

Fig. 1 – DSC curves of PE-LD and PE-LD/TPS blends during heating (a) and cooling (b)

S ciljem određivanja utjecaja dodatka biorazgradljivog termoplastičnog škroba, TPS-a, i njegovog udjela na fazne prijelaze PE-LD-a provedena je DSC analiza. Iz DSC krivulja čistog PE-LD-a i PE-LD/TPS mješavina određeni su

karakteristični fazni prijelazi: temperatura taljenja, T_m , entalpija taljenja, ΔH_m , temperatura kristalizacije, T_c i entalpija kristalizacije, ΔH_c , te je izračunat stupanj kristalnosti prema jedn. (1). Na slici 1 prikazane su DSC krivulje drugog ciklusa zagrijavanja čistog PE-LD-a i PE-LD/TPS mješavina. Vrijednosti očitanih karakterističnih temperatura i entalpija za PE-LD i PE-LD/TPS mješavine prikazane su u tablici 1.

Tablica 1 – Rezultati analize DSC

Table 1 – DSC results

Uzorak Sample	$T_m/^\circ\text{C}$	$\Delta H_m/\text{Jg}^{-1}$	$T_c/^\circ\text{C}$	$\Delta H_c/\text{Jg}^{-1}$	$\chi_c/\%$
PE-LD	113	114,0	98	121,2	39,3
PE-LD/TPS10	114	105,3	97	120,7	40,4
PE-LD/TPS20	114	99,2	97	82,2	42,7
PE-LD/TPS30	114	74,5	98	69,7	36,7
PE-LD/TPS40	114	63,1	98	65,6	36,3
PE-LD/TPS50	113	48,4	98	46,8	33,4

Iz DSC krivulja, drugog ciklusa zagrijavanja, čistog PE-LD-a i PE-LD/TPS mješavina vidljiv je endotermni signal taljenja kristalne faze PE-LD-a. Vrijednosti temperatura taljenja, T_m , (tablica 1, slika 1(a)) PE-LD-a neznatno se smanjuju dodatkom i porastom udjela TPS-a, što ukazuje na to da ne dolazi do značajnih promjena unutar kristalne strukture PE-LD-a, vezanih za veličinu kristala i njegovu uređenost (savršenost).¹⁶ Nepromijenjene vrijednosti temperatura taljenja PE-LD-a upućuju da nema značajnih interakcija između PE-LD-a i TPS-a, što ukazuje na nemješljivost TPS-a i PE-LD-a unutar PE-LD/TPS mješavine, što se pripisuje nukleacijskom učinku TPS-a pri nižem udjelu dodanog TPS-a u PE-LD/TPS mješavine.¹⁷ Također, objašnjenje porasta stupnja kristalnosti prema nekim istraživanjima pripisuje se morfologiji TPS-a, odnosno TPS je djelomično mješljiva mješavina koja se sastoji od dvije faze, glicerolom bogate faze i faze bogate škrobom.

Vrijednost stupnja kristalnosti, χ_c , (tablica 1) čistog PE-LD-a iznosi 39,3 %, dok dodatak TPS-a do 20 mas. % u PE-LD matricu utječe na porast stupnja kristalnosti ($\chi_c = 42,7$ % za PE-LD/TPS20). S obzirom na to da se glicerol odlikuje niskom molekulskom masom u usporedbi s škrobom, zbog toga može migrirati do međupovršine i formirati sloj glicerola između TPS-a i PE-LD-a, te time smanjiti međufaznu napetost, tj. kao posljedicu ima smanjenje površinske napetosti između komponenata u mješavini i bolju rasprostranjenost TPS-a unutar PE-LD matrice, što dovodi do formiranja dobrih međusobnih interakcija. Posljedično dolazi do porasta stupnja kristalnosti što se može reflektirati i na mehanička svojstva.¹⁸ Na slici 1(b) prikazane su DSC krivulje čistog PE-LD-a i PE-LD/TPS mješavina dobivene tijekom hlađenja, gdje je vidljiva pojava jednog egzotermnog signala vezanog za kristalizaciju rastaljenih kristala u ciklusu zagrijavanja (taljenje kristala). Temperatura u maksimumu

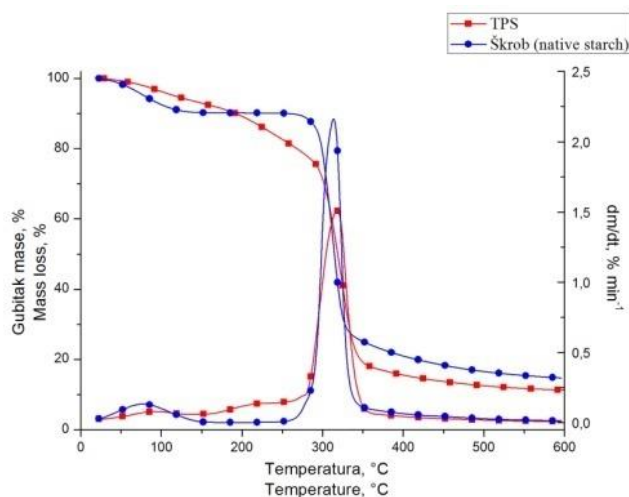
egzotermnog signala predstavlja temperaturu kristalizacije, T_c , koja za čisti PE-LD iznosi 98 °C, a za PE-LD/TPS mješavine gotovo je nepromijenjena u odnosu na čisti PE-LD. To ponašanje ukazuje na to da TPS nema značajnog učinka na redoslijed orijentacije PE-LD kristala unutar kristalne strukture PE-LD-a. Osim izrazitog egzotermnog signala kristalizacije na DSC krivulji hlađenja čistog PE-LD-a uočava se mali egzotermni prijelaz koji je vezan za nastanak finijih malih kristala PE-LD-a. Navedeni prijelaz prisutan je i u PE-LD/TPS mješavinama. Povećanjem udjela TPS-a (> 20 mas. %) u PE-LD-u dolazi do postupnog smanjenja stupnja kristalnosti PE-LD-a u usporedbi s čistim PE-LD-om. Sniženje stupnja kristalnosti pri većim udjelima dodanog TPS-a povezano je s utjecajem TPS-a koji ometa pakiranje PE lanaca i stvaranja uređenije strukture tijekom procesa hlađenja. Morfološka struktura PE-LD-a je kristalna koju okružuju čestice amorfnе faze.¹⁹ Razumno je pretpostaviti da će ugradnja čestica škroba pretežno biti u amorfnoj fazi PE-LD-a koja okružuje kristalne čestice. Škrob djeluje kao kruto raspršena faza i smanjuje fleksibilnost lanca PE-LD-a pri većem udjelu TPS-a, što dovodi do smanjenja stupnja kristalnosti.²⁰ Također, to objašnjenje povezano je i sa strukturom PE-LD-a, odnosno njegovim dugačkim razgranatim lancima koji uzrokuju uplitanje lanaca taljenjem i onemogućavaju utjecaj TPS-a, i to izraženije pri većem udjelu TPS-a. Također se uočava da su entalpije kristalizacije i entalpije taljenja (tablica 1) za PE-LD/TPS mješavine različite, odnosno manje su u fazi zagrijavanja nego hlađenja. U fazi zagrijavanja dolazi do rekristalizacije, odnosno pri nižim temperaturama tale se lošije uređene kristalne forme nastale tijekom procesa hlađenja te u istodobno kristaliziraju savršenije forme. S obzirom na to da instrument određuje samo ukupnu promjenu topline, nije moguće razdvojiti egzotermni proces kristalizacije i endotermni proces taljenja. Stoga kao mjeru količine kristalne faze uzimamo samo ΔH_c , kojom je utvrđeno da TPS ometa kristalizaciju PE-LD-a. Povećanjem udjela TPS-a entalpija taljenja i entalpija kristalizacije se smanjuju u cijelom rasponu PE-LD/TPS mješavina. Do smanjenja entalpije taljenja dolazi zbog smanjenja kristalne faze u sustavu povećanjem udjela TPS-a, zbog čega je potrebno manje topline za taljenje. Također, uočava se sniženje entalpije kristalizacije povećanjem udjela TPS-a u PE-LD/TPS mješavinama, što se može objasniti smanjenjem udjela kristalne faze u sustavu, zbog čega se oslobađa manje topline uslijed slaganja segmenata makromolekula PE-LD-a u pravilniju, kristalnu strukturu. Nadalje, kako se sadržaj TPS-a u PE-LD/TPS mješavinama povećava, kristalni kapacitet PE-a se pogoršava i kao rezultat stupanj kristalnosti mješavina se smanjuje.²

3.2. Toplinska stabilnost PE-LD/TPS mješavina

Toplinska stabilnost biorazgradljivih mješavina bitno je svojstvo, jer do razgradnje biorazgradljivih materijala dolazi pri nižim temperaturama što utječe na smanjenje

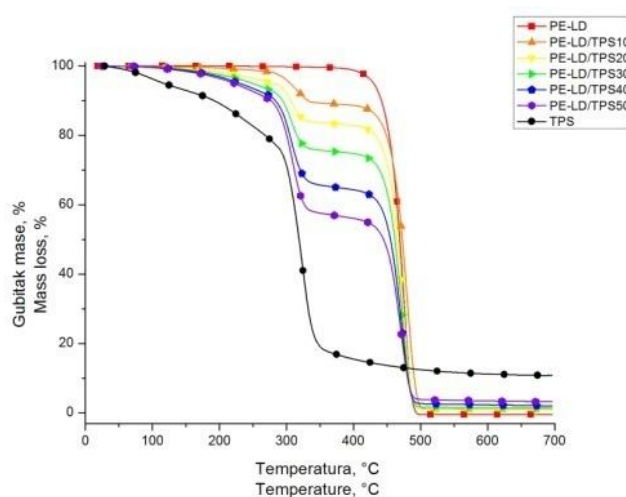
maksimalne temperature prerade i primjene u mješavinama sa sintetskim polimernim materijalima.¹⁸ Na slici 2 prikazane su TG/DTG krivulje pšeničnog škroba i termoplastičnog škroba dobivene u inertnoj atmosferi dušika, a vrijednosti dobivene iz TG/DTG krivulja prikazane su u tablici 2.

Iz TG/DTG krivulja pšeničnog škroba i TPS-a, kod pšeničnog škroba vidljiva je prva temperaturna promjena u temperaturnom području 65 – 120 °C s maksimumom pri temperaturi od 79,6 °C koja je povezana s količinom vezane vode, odnosno dolazi do isparavanja vode. Udio vezane vode kod TPS-a znatno je manje izražen, s maksimumom pri 117,5 °C. Daljnjim zagrijavanjem TPS-a dolazi do isparavanja glicerola, (plastifikator škroba), pri temperaturi od oko 225 °C.²² Iz TG/DTG krivulja TPS-a i pšeničnog škroba (slika 2) vidljivo je da postupkom plastificiranja prirodnog škroba dolazi do porasta toplinske stabilnosti, porasta temperature početka razgradnje, temperature pri maksimalnoj brzini razgradnje kao i konačne temperature razgradnje, uz manje izražen ostatak pri 700 °C za oko 5 %. Dobiveni rezultati ukazuju na to da se postupkom plastifikacije prirodnog pšeničnog škroba izrazito poboljšava toplinska stabilnost, važna za njegovo procesiranje i preradu, kao potencijalnog materijala za moguću primjenu kao ambalažnog materijala.^{23,24} Daljnji proces razgradnje prirodnog pšeničnog škroba i TPS-a (slika 2) vidljiv je u temperaturnom području 270 – 330 °C, u kojem dolazi do glavne razgradnje škroba ($\Delta m_1 = 84,5$ % kod TPS-a), s pomakom prema višim temperaturama za TPS. Udio ostatka pri 700 °C iznosi od 10 do 14 % i vezan je za udio prisutnih anorganskih nečistoća koje su se vezale na škrob. TG krivulje čistog PE-LD-a i PE-LD/TPS mješavine prikazane su na slici 3(a), a vrijednosti dobivene iz krivulja sumirane su u tablici 2.

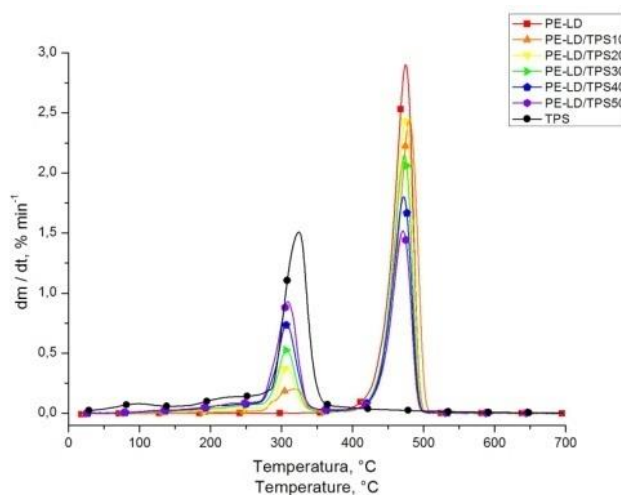


Slika 2 – TG/DTG krivulje prirodnog škroba i TPS-a
Fig. 2 – TG/DTG curves of native starch and TPS

Pojava jednog signala na TG krivulji čistog PE-LD-a ukazuje na to da se razgradnja PE-LD-a odvija u jednom stupnju razgradnje u relativno uskom temperaturnom području, s početkom razgradnje pri 430 °C, uz temperaturu pri maksimalnoj brzini razgradnje (T_{max}^1) pri 475 °C i kraj razgradnje pri 495 °C, što je i u skladu s literaturom.²⁵ Općenito, u inertnoj atmosferi dušika, razgradnja polietilena primarno je vezana za cijepanje osnovnog lanca i umrežavanja polimera. Mehanizam toplinske razgradnje polietilena je radikalski mehanizam kod kojeg u početnoj reakciji inicijacije dolazi do nasumičnog cijepanja lanca na bočnim skupinama, toplinska razgradnja dovodi do nastajanja plina i tekućeg olefina, a daljnjim cijepanjem radikala nastaju alkeni i dieni.



(a)



(b)

Slika 3 – TG (a) i DTG (b) krivulje PE-LD/TPS mješavina
Fig. 3 – TG (a) and DTG (b) curves of PE-LD/TPS blends

Intramolekularnim prijenosom vodika nastaju alkeni u obliku primarnih radikala i stabilniji sekundarni radikali.^{26,27} Iznad temperature od 480 °C količina čistog PE-LD-a vrlo

je mala zbog daljnjeg pucanja lanca i nastajanja plinovitih produkata te na višim temperaturama dolazi do potpune razgradnje PE-LD-a (ostatak na 700 °C iznosi 0 %). Toplinska razgradnja PE-LD/TPS mješavina odvija se u dva stupnja razgradnje (slika 3, tablica 2). Prvi stupanj razgradnje pri nižim temperaturama vezan je za razgradnju TPS-a, dok drugi stupanj razgradnje iznad 470 °C odgovara razgradnji PE-LD-a (T_{\max}^2). Dodatkom i povećanjem udjela TPS-a PE-LD-u temperatura početka razgradnje pomiče se prema nižim temperaturama, što ukazuje na smanjenje toplinske stabilnosti PE-LD-a. S druge strane, s obzirom na izrazitu toplinsku stabilnost PE-LD-a, PE-LD pridonosi povećanju toplinske stabilnosti TPS-a. Prema literaturi, miješanjem materijala visoke molekulske mase kao što je PE-LD, inducira se postupno povećanje početne temperature razgradnje i time utječe na porast toplinske stabilnosti.²⁸ Zagrijavanjem PE-LD/TPS-a iznad temperature od 300 °C dolazi do početka razgradnje

TPS-a i stvaranja razradnih nusprodukata škroba. Ostatak nakon 700 °C koji je vezan za anorganske nečistoće povećava se porastom udjela TPS-a u PE-LD/TPS mješavinama, što je i u skladu s očekivanjem. Kako je TPS izrazito hidrofilnog karaktera, nečistoće se lakše vežu za molekule vode i time se povećava masa ostatka, koja raste s većim udjelom TPS-a.^{29,30} Vidljivo je i povećanje Δm_1 s povećanjem udjela TPS-a u ispitivanim PE-LD/TPS mješavinama. Ako se uzme u obzir ostatak koji se pripisuje najvećim djelom TPS-u, gubitak mase proporcionalan je udjelu pojedine komponente u PE-LD/TPS mješavinama. PE-LD/TPS10 mješavina pokazuje najveću toplinsku stabilnost zbog najviše vrijednosti T_{ons} kao i vrijednosti T_{\max}^1 i T_{\max}^2 u odnosu na ostale mješavine, što je povezano s porastom kristalnosti PE-LD-a dodatkom manjeg udjela TPS-a (do 20 mas. %) pojašnjeno u prethodnom poglavlju DSC analize.³¹

Tablica 2 – Rezultati TGA analize

Table 2 – TGA results

Uzorak Sample	$T_{\text{ons}}/^\circ\text{C}$	$T_{\max}^1/^\circ\text{C}$	$\Delta m_1/\%$	$T_{\max}^2/^\circ\text{C}$	$\Delta m_2/\%$	$T_i/^\circ\text{C}$	Ostatak na 700 °C/% Residue at 700 °C/%
PE-LD	430	475	100,00	–	–	495	0,00
PE-LD/TPS10	306	317	9,09	480	88,20	491	1,03
PE-LD/TPS20	281	307	11,58	474	82,82	488	0,91
PE-LD/TPS30	250	310	18,48	473	74,14	485	1,49
PE-LD/TPS40	231	307	26,88	472	62,94	484	2,03
PE-LD/TPS50	223	309	35,88	471	53,26	484	3,31
Pšenični škrob Native starch	80	314	66,96	–	–	297	14,71
TPS	118	318	84,50	–	–	333	10,04
PE-LD	430	475	100,00	–	–	495	0,00

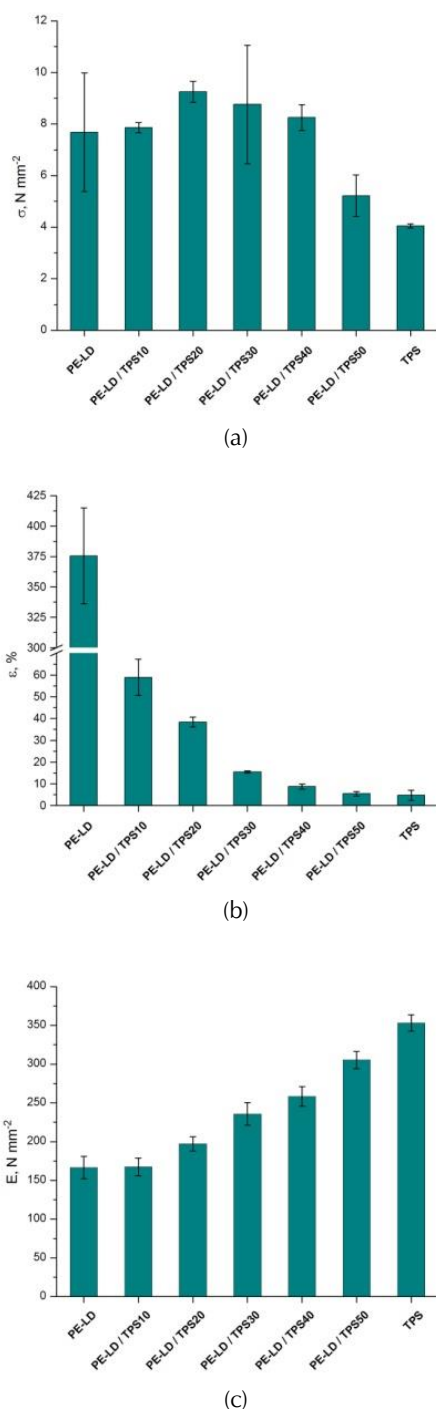
3.3. Mehanička svojstva PE-LD/TPS mješavina

Ambalaža za pakiranje hrane općenito zahtijeva visoko naprezanje u ovisnosti o deformaciji, naravno, ovisno o njezinoj primjeni. Općenito, ambalaža za hranu mora biti materijal koji se ne deformira lako kako bi se osigurala strukturna postojanost hrane i/ili ojačala struktura hrane, i/ili ovisno o svrsi za koju se primjenjuje mora biti prilagodljiv materijal.³² Mehaničkim ispitivanjem dobivene su vrijednosti prekidnog istezanja, ε , %, prekidnog naprezanja, σ , N mm⁻², te modul elastičnosti, E , N mm⁻², PE-LD/TPS mješavina kao i čistih PE-LD i TPS uzoraka. Rezultati mehaničkih ispitivanja prikazani su na slici 4. PE-LD, kao tvrdi i žilavi materijal pokazuje nisku vrijednost prekidnog naprezanja i modula elastičnosti te ga karakterizira visoka vrijednost prekidnog istezanja. S druge strane, TPS kao biorazgradljivi polimer pokazuje loša mehanička svojstva, niže vrijednosti prekidnog naprezanja i prekidnog istezanja u usporedbi s PE-LD-om. Modul elastičnosti TPS-a veći je u usporedbi s PE-LD-om. Prema

navedenim rezultatima mehaničkih svojstava, TPS možemo okarakterizirati kao krte polimer, što predstavlja ograničenje u njegovoj primjeni, te se loša mehanička svojstva TPS-a nastoje poboljšati dodatkom PE-LD-a. Iz dobivenih mehaničkih svojstava PE-LD-a i TPS-a možemo očekivati da će PE-LD doprinijeti TPS-u povećanjem prekidnog istezanja i prekidnog naprezanja u PE-LD/TPS mješavinama, te utjecati na smanjenje modula elastičnosti, odnosno unaprijediti loša mehanička svojstva TPS-a. Važno je pri tome zadržati određena optimalna svojstva PE-LD/TPS mješavina važna za njegovu primjenu kao moguću biorazgradljivi ambalažni materijal.^{32,33}

Iz rezultata prekidnog naprezanja (ε) PE-LD/TPS mješavina ε je obrnuto proporcionalno sadržaju TPS-a (slika 4(a)), odnosno dolazi do sniženja prekidnog naprezanja porastom sadržaja TPS-a. Dodatak TPS-a, kao što se može očekivati, uzrokuje krhkost PE-LD/TPS mješavina jer dolazi do povećanja udjela TPS-a kao krte komponente, a smanjuje se sadržaj PE-LD-a kao tvrde komponente.³³

Slijedno, vidljiv je isti trend kao i kod prekidnog naprezanja, prekidno istezanje je obrnuto proporcionalno sadržaju TPS-a, također vezano za njegovu krtost (slika 4(b)). Prekidno istezanje se smanjuje od izrazito visoke vrijednosti karakteristične za čisti PE-LD u iznosu od 375,51 % do vrijednosti od 4,05 % s porastom sadržaja TPS-a od 0 do 50 mas. %.



Slika 4 – Mehanička svojstva PE-LD/TPS mješavina: (a) prekidno naprezanje, (b) prekidno istezanje i (c) modul elastičnosti

Fig. 4 – Mechanical properties of PE-LD/TPS blends: (a) tensile strength, (b) elongation at break, and (c) elastic modulus

Objašnjenje navedenog trenda prema nekim istraživanjima objašnjava se fizikalnom ugradnjom TPS-a u matricu PE-LD-a, koji slabi Londonove sile između PE-LD slojeva, ili preko molekulske mase, obzirom da je TPS polimer niske molekulske mase, što dovodi do manjeg prekidnog istezanja u usporedbi s PE-LD-om.^{34,35}

Ugradnja škroba uzrokuje diskontinuitet u matrici, što dovodi do smanjenja prekidnog istezanja zbog nedostatka kemijske interakcije između TPS-a i LDPE-a.³⁶ S druge strane, modul elastičnosti proporcionalan je sadržaju TPS-a, odnosno raste dodatkom TPS-a u PE-LD/TPS mješavinama (slika 4(c)). Smanjenje vrijednosti prekidnog naprezanja i prekidnog istezanja moguće je pripisati i lošoj dispergiranošću TPS-a unutar PE-LD matrice, odnosno nedovoljnoj homogenosti PE-LD/TPS mješavina. Dobiveni parametri mehaničkih svojstava razlikuju se za čisti PE-LD i TPS, no smanjenje prekidnog istezanja i prekidnog naprezanja ne mogu se jednoznačno pripisati različitim mehaničkim svojstvima pojedine komponente u mješavini. Površinska napetost između TPS-a i PE-LD-a ima važnu ulogu u PE-LD/TPS mješavinama. Izrazit hidrofilni karakter TPS-a, odnosno hidrofobni PE-LD-a, dovodi do slabije adhezije između komponentata, odnosno više energije međupovršine, te slijedno odvajanju faza, gdje bi dodatak kompatibilizatora bio ključ poboljšanja mehaničkih svojstava PE-LD/TPS mješavina.^{37,38} Dobiveni rezultati mehaničkih svojstava čistih polimera kao i PE-LD/TPS mješavina zastupljenih u ovom radu u skladu su s literaturom, uz mala odstupanja, jer su mehanička svojstva izuzetno ovisna o morfologiji, molekulskoj masi polimera, kristalnosti, sadržaju plastifikatora u termoplastičnom škrobu, njegovoj strukturi i samom izvoru škroba.³⁸ S druge strane, vidljivo je da dodatak PE-LD-a TPS-u, koji karakteriziraju loša mehanička svojstva, doprinosi njihovu poboljšanju. Iako se vrijednosti prekidnog istezanja i prekidnog naprezanja smanjuju dodatkom TPS-a PE-LD-u, dobivena mehanička svojstva PE-LD/TPS mješavina pokazuju još uvijek dobra mehanička svojstva (vezana za njihovu primjenu). Također, prema nekim istraživanjima, vezano za dobivene rezultate, u ovom istraživanju mehaničkih svojstava moguće je pretpostaviti djelovanje TPS-a kao punila, jer dodatak TPS-a u PE-LD rezultira svojstvima karakterističnim za polimere s dodatkom punila (modul elastičnosti se povećava, dok se prekidno istezanje smanjuje povećanjem sadržaja TPS-a u PE-LD/TPS mješavinama).³⁹

3.4. Propusnost vodene pare filmova PE-LD/TPS mješavina

Jedan od imperativa koji polimerna ambalaža za pakiranje hrane mora zadovoljiti je izvrsno zaštitno barijerno svojstvo nepropusnosti na plinove (CO₂ i O₂) i vodenu paru (H₂O) zbog znatnog utjecaja na trajnost i kvalitetu proizvoda, a njihova prisutnost u unutrašnjosti ambalaže loš je indikator

zaštitne uloge ambalažnog polimernog materijala. Drugi zahtjev ambalaže, ali i sve češći poriv istraživanja je utjecaj TPS-a na biorazgradnju PE-LD mješavina u službi pakiranja hrane. Prisutnost vodene pare u ambalaži nudi plodno tlo za rast mikroorganizama, što dovodi do kvarenja sadržaja i propadanja ambalažne strukture. Propusnost vodene pare bitan je čimbenik kod ispitivanja primjenjivosti ambalaže za pakiranja hrane.^{3,4} Propusnost vodene pare je linearna konstanta i pretpostavlja se da je neovisna o gradijentu tlaka vodene pare koji se primjenjuje na filmovima.⁴⁰ Međutim hidrofilni materijali kao što su polisaharidni filmovi odstupaju od tog idealnog ponašanja zbog interakcija molekula vode s polarnim skupinama u strukturi filma. Odstupanje od idealnog ponašanja također može biti inducirano učincima strukture u materijalu.⁴⁰ Glavna je svrha pakiranja hrane izbjegavati ili najmanje smanjiti prijenos vlage između hrane i okolne atmosfere ili između dvije komponente heterogenog prehrambenog proizvoda, odnosno propusnost vodene pare trebala biti što je moguće niža. Mjerenja propusnosti vodene pare (PVP) provedena su za sve pripremljene filmove PE-LD/TPS mješavina, kao i čistih polimera. Razdoblje propuštanja vodene pare bilo je 24 i 48 h (2 dana), gdje se pratila promjena mase. Rezultati propusnosti vodene pare PE-LD/TPS mješavina s obzirom na površinu ispitivanog filma prikazani su u tablici 3.

Tablica 3 – Propusnost vodene pare, PVP, PE-LD/TPS mješavina
Table 3 – Water vapour permeability, WVP, of the PE-LD/TPS blends

Uzorak Sample	PVP, g m ⁻² dan ⁻¹ WVP, g m ⁻² day ⁻¹
PE-LD	11,14
PE-LD/TPS10	19,07
PE-LD/TPS20	21,18
PE-LD/TPS30	29,52
PE-LD/TPS40	31,79
PE-LD/TPS50	34,82
TPS	736,00

Polietilen niske gustoće odlikuje se nižom vrijednosti propusnosti vodene pare, na što su ukazali i rezultati dobiveni u ovom istraživanju, PVP za PE-LD iznosi 11,14 g m⁻² dan⁻¹. Iz rezultata je vidljivo da čisti TPS ima iznimno visoku vrijednost propusnosti vodene pare od 736,00 g m⁻² dan⁻¹, što ukazuje na njegova loša barijerna svojstva, odnosno propusnost vodene pare izrazito je visoka. Očekivano je kako će dodatak i povećanje udjela TPS-a u PE-LD/TPS mješavinama utjecati na propusnost vodene pare polietilena.^{39,40} Dobiveni rezultati vrijednosti PVP rastu dodatkom i povećanjem sadržaja TPS-a u PE-LD/TPS mješavinama. Povećanjem udjela TPS-a raste udio hidrofilnog materijala (TPS), a smanjuje se udio hidrofobnog materijala (PE-LD). Pri manjem udjelu

dodanog TPS-a TPS je dispergirani unutar PE-LD matrice, time je dulji difuzijski put kojim molekule vode penetriraju unutar strukture i bivaju apsorbirane TPS-om kao hidrofilnim polimerom, što utječe na manju propusnost vodene pare u usporedbi s većim sadržajem TPS-a u PE-LD/TPS mješavinama. Također, manji je udio nastalih šupljina u strukturi PE-LD/TPS mješavina kao potencijalnih mjesta zadržavanja vodene pare. Propusnost vodene pare ovisna je o temperaturi, debljini sloja ispitivanog uzorka i, naravno, utjecaju plastifikatora.⁴¹ Glicerol, kao i škrob, hidrofilnog je karaktera, sadrži slobodne –OH skupine zbog čega dolazi do vezanja molekula vode na glicerol preko vodikovih veza i omogućuje povećanje difuzije molekula vode kroz ispitivani film PE-LD/TPS mješavina, čime se zapravo povećava pokretljivost TPS polimernih lanaca i na taj način doprinosi povećanju PVP-a PE-LD/TPS mješavina. Općenito, glicerol upotrijebljen kao plastifikator škroba pokazuje veću sposobnost adsorpcije vode u svim udjelima kao i uvjetima relativne vlažnosti, u usporedbi s drugim plastifikatorima (sorbitol, urea, itd.).⁴² Nadalje, molekule glicerola su male i posjeduju veliku sposobnost interakcija sa škrobnim lancima, povećavajući molekulska mobilnost i slobodni volumen unutar strukture, što ga izdvaja kao dobar plastifikator škroba. No jak hidrofilni karakter glicerola rezultira višim afinitetom glicerola prema vodi, doprinosi povećanju aktivnih mjesta za adsorpciju molekula vode. Porast slobodnog volumena unutar strukture također dopušta veće prodiranje vode, što su negativni učini na barijerna svojstva, odnosno na propusnost vodene pare ispitivanih PE-LD/TPS mješavina.⁴³

4. Zaključak

Dodatak TPS-a u PE-LD/TPS mješavinama utječe na porast stupnja kristalnosti do udjela od 20. mas. % TPS-a zbog njegovog nukleacijskog učinka i moguće migracije plastifikatora na međupovršinu PE-LD/TPS mješavina smanjujući međufaznu adheziju, dok pri većem udjelu dodanog TPS-a dolazi do smanjenja stupnja kristalnosti, odnosno TPS ometa pakiranje PE lanaca i stvaranje uređenije strukture tijekom procesa hlađenja. Plastifikacijom škroba dolazi do porasta toplinske stabilnosti škroba i smanjenja udjela vezane vode. Toplinska razgradnja TPS-a započinje gubitkom vezane vode, zatim dolazi do isparavanja plastifikatora, te do glavne razgradnje škroba u području 250–350 °C. Toplinska razgradnja čistog PE-LD-a odvija se u jednom stupanju razgradnje u relativno uskom temperaturnom području. Dodatkom i porastom sadržaja TPS-a temperatura razgradnje se pomiče na niže temperature, što ukazuje na smanjenje toplinske stabilnosti PE-LD-a dodatkom TPS-a. TGA analiza pokazala je dvostupnjevitu razgradnju PE-LD/TPS mješavina, prvi stupanj razgradnje pri nižim temperaturama vezan je za razgradnju škroba,

dok je drugi stupanj razgradnje vezan za razgradnju PE-LD-a. Dodatkom i povećanjem sadržaja TPS-a od 10 do 50 mas. % u PE-LD/TPS mješavinama prekidno naprezanje postupno se smanjuje od 7,7 na 4,1 N mm⁻², prekidno istezanje naglo pada od vrijednosti 375,5 na 4,7 %, dok modul elastičnosti raste od 166,6 do 353,1 N mm⁻². PE-LD/TPS mješavine pokazuju dobar potencijal za primjenu kao ambalažni materijal, no pri manjem udjelu dodanog TPS-a (do 20 mas. %). Daljnja istraživanja svakako treba usmjeriti na poboljšanje mješljivosti PE-LD-a s biorazgradljivim termoplastičnim škrobom, na primjer dodatkom kompatibilizirajućeg agensa koji sadrži polarni maleinski anhidrid (MA). To bi zbog MA skupine dovelo do reaktivne kompatibilizacije, odnosno stvaranja esterske veze sa skupinama OH škroba, što bi rezultiralo poboljšanjem interakcija PE-LD-a i TPS-a, smanjenju međufazne napetosti komponenata u mješavini, koja je izražajna zbog hidrofilnog karaktera TPS-a i hidrofobnog karaktera PE-LD-a

Popis kratica i simbola

List of abbreviations and symbols

PE-	– polietilen niske gustoće
LD	– low density polyethylene
TPS	– termoplastični škrob – thermoplastic starch
TGA	– termogravimetrijska analiza – thermogravimetric analysis
DSC	– diferencijalna pretražna kalorimetrija – differential scanning calorimetry
ΔH_m°	– entalpija taljenja 100 % kristalnog PE-LD, J g ⁻¹ – enthalpy of fusion of 100 % crystalline PE-LD, J g ⁻¹
χ_c	– stupanj kristalnosti, % – degree of crystallinity, %
ΔH_c	– entalpija kristalizacije tijekom hlađenja, J g ⁻¹ – crystallization enthalpy during cooling, J g ⁻¹
ΔH_m	– entalpija taljenja tijekom zagrijavanja, J g ⁻¹ – melting enthalpy during heating, J g ⁻¹
T_m	– temperatura taljenja, °C – melting temperature, °C
T_c	– temperatura kristalizacije, °C – crystallization temperature, °C
T_{ons}	– temperatura početka razgradnje, °C – initial decomposition temperature, °C
T_f	– temperatura kraja razgradnje, °C – final decomposition temperature, °C
T_{max}	– temperatura pri maksimalnoj brzini razgradnje, °C – maximum rate of decomposition temperature, °C
Δm	– gubitak mase, % – mass loss, %

PVP	– propusnost vodene pare, g m ⁻² dan – water vapour permeability, WVP, g m ⁻² dan
A	– površina filma, m ² – film area, m ²
r	– polumjer filma ispitivanog uzorka, mm – radius of the investigated film, mm
σ	– prekidno naprezanje, N mm ⁻² – tensile strength, N mm ⁻²
E	– modul elastičnosti, N mm ⁻² – elastic modulus, N mm ⁻²
ε	– prekidno istezanje, % – elongation at break, %

Literatura

References

1. P. A. Pawar, A. H. Purwar, Biodegradable Polymers in Food Packaging, *J. Eng. Res.* **2** (2013) 151–164.
2. V. Siracusa, P. Rocculi, S. Romani, M. D. Rosa, Biodegradable polymers for food packaging, *Trends Food Sci. Technol.* **19** (2008) 634–643, doi: <https://doi.org/10.1016/j.tifs.2008.07.003>.
3. K. Leja, G. Lewandowicz, Polymer Biodegradation and Biodegradable Polymers - a Review, *Pol. J. Environ. Stud.* **19** (2010) 255–266.
4. L. S. Nair, C. T. Laurencin, Biodegradable polymers as biomaterials, *Prog. Polym. Sci.* **32** (2007) 762–798, doi: <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2007.05.017>.
5. J. W. Rhim, H. M. Park, C. S. Ha, Bio-nanocomposites for food packaging applications, *Prog. Polym. Sci.* **38** (2013) 1629–1652, doi: <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2013.05.008>.
6. A. M. Nafchi, M. Moradpour, M. Saeidi, A. K. Alias, Thermoplastic starches: Properties, challenges and prospects, *Starch Starke* **65** (2013) 61–72, doi: <https://doi.org/10.1002/star.201200201>.
7. Y. Zhang, C. Rempel, Q. Liu, Thermoplastic Starch Processing and Characteristics – A Review, *Crit. Rev. Food Sci. Nutr.* **54** (2014) 1353–1370, doi: <https://doi.org/10.1080/10408398.2011.636156>.
8. Z. Janović, Polimerizacija i polimeri, I. Butula (ur.), Hrvatsko društvo kemijskih inženjera i tehnologa, Zagreb, 1997, str. 317–328.
9. S. Kormin, F. Kormin, M. D. H. Beg, M., B. M. Piah, Physical and mechanical properties of LDPE incorporated with different starch sources, *Mater. Sci. Eng.* **226** (2017) 1–9, doi: <https://doi.org/10.1088/1757-899X/226/1/012157>.
10. B. Khan, M. B. K. Niazi, G. Samin, Z. Jahan, Thermoplastic starch: a possible biodegradable food packaging material – a review, *J. Food Process Eng.* **40** (2017) 1–17, doi: <https://doi.org/10.1111/jfpe.12447>.
11. Đ. Ačkar, J. Babić, D. Šubarić, M. Kopjar, B. Miličević, Isolation of starch from two wheat varieties and their modification with epichlorohydrin, *Carbohydr. Polym.* **81** (2010) 76–82, doi: <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2010.01.058>.
12. F. J. Rodriguez-Gonzalez, B. A. Ramsay, B. D. Favis, High performance LDPE/thermoplastic starch blends: a

- sustainable alternative to pure polyethylene, *Polymer* **44** (2003) 1517–1526, doi: [https://doi.org/10.1016/S0032-3861\(02\)00907-2](https://doi.org/10.1016/S0032-3861(02)00907-2).
13. J. Brandrup, E. J. Immergut, *Polymer Handbook*, W. McDowell (ur.), Vol. 4, Interscience Publ., New York, 1975, str. 361–362.
 14. A. Bher, R. Auras, C. E. Schvezov, Improving the toughening in poly(lactic acid)-thermoplastic cassava starch reactive blends, *J. Appl. Polym. Sci.* **135** (2017) 1–15, doi: <https://doi.org/10.1002/app.46140>.
 15. A. Taguet, M. A. Huneault, B. D. Favis, Interface/morphology relationships in polymer blends with the thermoplastic starch, *Polymer* **50** (2009) 5733–5743, doi: <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2009.09.055>.
 16. B. G. Girija, R. R. N. Sailaja, Low-Density Polyethylene/Plasticized Tapioca Starch Blends with the Low-Density Polyethylene Functionalized with Maleate Ester: Mechanical and Thermal Properties, *J. Appl. Polym. Sci.* **101** (2006) 1109–1120, doi: <https://doi.org/10.1002/app.24025>.
 17. A. Gupta, V. Kumar, M. Sharma, Formulation and Characterization of Biodegradable Packaging Film Derived from Potato Starch & LDPE Grafted with Maleic Anhydride – LDPE Composition, *J. Polym. Environ.* **18** (2010) 484–491, doi: <https://doi.org/10.1007/s10924-010-0213-0>.
 18. H. M. Wilhelm, M. R. Sierakowski, G. P. Souza, F. Wypych, Starch films reinforced with mineral clay, *Carbohydr. Polym.* **52** (2003) 101–110, doi: [https://doi.org/10.1016/S0144-8617\(02\)00239-4](https://doi.org/10.1016/S0144-8617(02)00239-4).
 19. M. Sabetzadeh, R. Bagheri, M. Masoomi, Effect of corn starch content in thermoplastic starch/low-density polyethylene blends on their mechanical and flow properties, *J. Appl. Polym. Sci.* **126** (2012) 63–69, doi: <https://doi.org/10.1002/app.363>.
 20. S. Mir, T. Yasin, P. J. Halley, H. M. Siddiqi, O. Ozdemir, A. Nguyen, Thermal and rheological effects of sepiolite in linear low-density polyethylene/starch blend, *J. Appl. Polym. Sci.* **127** (2012) 1330–1337, doi: <https://doi.org/10.1002/app.37657>.
 21. S. Chillo, S. Flores, M. Mastromatteo, A. Conte, L. Gerschenson, M. A. Del Nobile, Influence of glycerol and chitosan on tapioca starch-based edible film properties, *J. Food Eng.* **88** (2008) 159–168, doi: <https://doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2008.02.002>.
 22. M. Guzmán, E.A. Murillo, Funcionalización de polietileno de baja densidad con anhídrido maleico en estado fundido, *Polimeros* **24** (2014) 162–169, doi: <https://doi.org/10.4322/polimeros.2014.034>.
 23. M. T. Zaky, N. H. Mohamed, Influence of low density polyethylene on the thermal characteristics and crystallinity of high melting point macro and micro crystalline waxes, *Thermochim. Acta* **499** (2010) 79–84, doi: <https://doi.org/10.1016/j.tca.2009.11.005>.
 24. M. Guzmán, D. Giraldo, E. Murillo, Hyper branched polyester polyol plasticized tapioca starch low density polyethylene blends, *Polimeros* **27** (2017) 1–7, doi: <https://doi.org/10.1590/0104-1428.04816>.
 25. R. R. N. Sailaja, Mechanical properties of esterified tapioca starch–LDPE blends using LDPE-co-glycidyl methacrylate as compatibilizer, *Polym. Int.* **54** (2005) 286–296, doi: <https://doi.org/10.1002/pi.1669>.
 26. M. Thakore, S. Desai, B. D. Sarawade, S. Devi, Studies on biodegradability, morphology and thermomechanical properties of LDPE/modified starch blends, *Eur. Polym. J.* **37** (2001) 151–160, doi: [https://doi.org/10.1016/S0014-3057\(00\)00086-0](https://doi.org/10.1016/S0014-3057(00)00086-0).
 27. E. M. Teixeira, A. S. Antônio, B. Curvelo, C. Ana, Corrêaa, J. M. Marconcini, G. M. Glenn, H. C. Mattosoa, Properties of the thermoplastic starch from cassava bagasse and cassava starch and their blends with poly (lactic acid), *Ind. Crops Prod.* **37** (2012) 61–68, doi: <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2011.11.036>.
 28. L. Averousa, L. Moroa, P. Doleb, C. Fringantc, Properties of thermoplastic blends: starch polycaprolactone, *Polymer* **41** (2000) 4157–4167, doi: [https://doi.org/10.1016/S0032-3861\(99\)00636-9](https://doi.org/10.1016/S0032-3861(99)00636-9).
 29. R. Baldev, U. Sankark, K. Siddaramaiah, Low Density Polyethylene Starch Blend Films for Food Packaging Applications, *Adv. Polym. Technol.* **23** (2004) 32–45, doi: <https://doi.org/10.1002/adv.10068>.
 30. M. Pervaiz, P. Oakley, M. Sain, Extrusion of Thermoplastic Starch: Effect of “Green” and Common Polyethylene on the Hydrophobicity Characteristics *Mater. Sci. Appl.* **5** (2014) 845–856, doi: <https://doi.org/10.4236/msa.2014.512085>.
 31. E. Jalalvandi, R. A. Majid, T. Chanbari, Processing, Morphological, Thermal and Absorption Behavior of PLA/Thermoplastic Starch/Montmorillonite Nanocomposites, *J. Mater. Metall. Eng.* **6** (2012) doi: <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/AMR.684.75>.
 32. K. Piyada, S. Waranyou, W. Thawien, Mechanical, thermal and structural properties of rice starch films reinforced with rice starch nanocrystals, *Int. Food. Res. J.* **20** (2013) 439–449.
 33. S. Jianyu, L. Chen, L. Lin, Characterization of polycaprolactone and starch blends for potential application within the biomaterials, *Afr. J. Biotechnol.* **11** (2012) 694–701, doi: <https://doi.org/10.5897/AJB11.2510>.
 34. R. Oromiehie, T. Taherzadeh, A. Rabiee, Physical and Thermal Mechanical Properties of Corn Starch/LDPE Composites, *J. Appl. Polym. Sci.* **127** (2013), doi: <https://doi.org/10.1002/app.37877>.
 35. A. L. D. Roz, A. J. F. Carvalho, A. Gandini, A. A. S. Curvelo, The effect of plasticizers on thermoplastic starch compositions obtained by melt processing, *Carbohydr. Polym.* **63** (2006) 417–424, doi: <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2005.09.017>.
 36. S. Mali, L. S. Sakanaka, F. Yamashita, M. V. E. Grossmann, Water sorption and mechanical properties of cassava starch films and their relation to plasticizing effect, *Carbohydr. Polym.* **60** (2005) 283–289, doi: <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2005.01.003>.
 37. E. Psomiadou, I. Arvanitoyannis, C. G. Biliaderis, H. Ogawa, N. Kawasaki, Biodegradable films made from low density polyethylene (LDPE), wheat starch and soluble starch for food packaging applications, Part 2, *Carbohydr. Polym.* **33** (1997) 227–242, doi: [https://doi.org/10.1016/S0144-8617\(97\)00032-5](https://doi.org/10.1016/S0144-8617(97)00032-5).
 38. I. Arvanitoyannis, C. G. Biliaderis, H. Ogawa, N. Kawasaki, Biodegradable films made from low density polyethylene (LDPE), rice starch and potato starch for food

- packaging applications, Part 1, Carbohydr. Polym. **36** (1998) 89–104,
doi: [https://doi.org/10.1016/S0144-8617\(98\)00016-2](https://doi.org/10.1016/S0144-8617(98)00016-2).
39. A. M. Slavutsky, M. A. Bertuzzi, Improvement of water barrier properties of starch films by lipid nanolamination, Food Packag. Mater. **7** (2016) 41–46,
doi: <http://doi.org/10.1016/j.fpsl.2016.01.004>.
40. S. H. Othman, S.A. M. Edwal, N. P. Risyon, R. K. Basha, R. A. Talib, Water sorption and water permeability properties of edible film made from potato peel waste, Food Sci. Technol. **37** (2017) 63–70,
doi: <https://doi.org/10.1590/1678-457x.30216>.
41. M. O. Müller, A. T. N. Pires, F. Yamashita, Characterization of thermoplastic starch/poly(lactic acid) blends obtained by extrusion and thermopressing, J. Braz. Chem. Soc. **23** (2012),
doi: <https://doi.org/10.1590/S0103-0532012000300008>.
42. M. L. Sanyang, S. M. Sapuan, M. Jawaid, M. R. Ishak, J. Sahari, Effect of Plasticizer Type and Concentration on Tensile, Thermal and Barrier Properties of Biodegradable Films Based on Sugar Palm (Arengapinnata) Starch, Polymer **7** (2015) 1106–1124,
doi: <https://doi.org/10.3390/polym7061106>.
43. H. Almasi, B. Ghanbarzadeh, A. A. Entezami, Improving the barrier and mechanical properties of corn starch-based edible films: Effect of citric acid and carboxymethyl cellulose, Ind. Crops Prod. **33** (2011) 229–235,
doi: <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2010.10.016>.

SUMMARY

Thermal and Mechanical Properties of Thermoplastic Starch Blends

Vesna Ocelić Bulatović,^{a*} Ivana Borković,^a Dajana Kučić Grgić,^a and Antun Jozinović^b

Blends of low-density polyethylene (PE-LD) and thermoplastic starch (TPS) were prepared in order to obtain a biodegradable polymeric material as a packaging material. The characterization of thermal and mechanical properties, as well as water vapour permeability was performed due to the highly hydrophilic character of the starch. The addition of TPS to PE-LD/TPS blends influenced the degree of crystalline to 20 wt. % due to nucleation effect of TPS. The tensile strength and elongation at break decreased by increasing the starch level in the PE-LD/TPS blends, but the elastic modulus increased. The initial decomposition temperature shifted to a lower temperature, indicating a reduction in the thermal stability of PE-LD by addition of TPS. Glycerol as a starch plasticizer contributed to increasing the thermal stability of starch, but had a negative effect on water vapour permeability.

Keywords

Biodegradable materials, low-density polyethylene, thermoplastic starch, thermal properties, mechanical properties, water vapour permeability

^a University of Zagreb
Faculty of Chemical Engineering and Technology
Marulićev trg 19, 10 000 Zagreb, Croatia

^b Josip Juraj Strossmayer University of Osijek,
Faculty of Food Technology Osijek
Franje Kuhača 20, 31 000 Osijek, Croatia

Received April 10, 2018

Accepted July 2, 2018

