



Univerza v Mariboru

---

Fakulteta za kemijo  
in kemijsko tehnologijo

Tilen Rajbar

# **Strukturne spremembe biopolimernih materialov med toplotno obdelavo in stiskanjem**

Diplomsko delo

Maribor, september 2014



Univerza v Mariboru

---

Fakulteta za kemijo  
in kemijsko tehnologijo

## **Strukturne spremembe biopolimernih materialov med toplotno obdelavo in stiskanjem**

Diplomsko delo univerzitetnega študijskega programa I. stopnje

Študent: Tilen Rajbar

Študijski program: univerzitetni študijski program I. stopnje Kemijska tehnologija

Predvideni strokovni naslov: diplomirani/a inženir/ka kemijske tehnologije (UN)

Mentor: doc. dr. Mitja Kolar

Somentor: red. prof. dr. Darinka Brodnjak-Vončina  
izr. prof. dr. Vanja Kokol

Delovni mentor: dr. Mojca Božič

Maribor, september 2014



Univerza v Mariboru

FAKULTETA ZA KEMIJO IN  
KEMIJSKO TEHNOLOGIJO  
Smetanova ulica 17  
2000 Maribor, Slovenija  
www.fkkt.um.si

Številka: K1000474  
Datum: 01.10.2013

Na osnovi 330. člena Statuta Univerze v Mariboru (Ur. l. RS, št. 46/2012)

izdajam

#### SKLEP O DIPLOMSKEM DELU

**Tilen Rajbar**, študent-ka univerzitetnega študijskega programa 1. stopnje KEMIJSKA TEHNOLOGIJA, lahko izdelata diplomsko delo pri predmetu Analizna kemija II.

Mentor-ica: doc. dr. Mitja Kolar  
Somentor-ica: red. prof. dr. Darinka Brodnjak-Vončina  
izr. prof. dr. Vanja Kokol

**Naslov diplomskega dela:**

STRUKTURNE SPREMEMBE BIOPOLIMERNIH MATERIALOV MED TOPLOTNO OBDELAVO IN STISKANJEM

**Naslov diplomskega dela v angleškem jeziku:**

STRUCTURAL CHANGES OF BIOPOLYMER MATERIALS DURING HEAT PROCESSING AND PRESS

Diplomsko delo je potrebno izdelati skladno z »Navodili za izdelavo diplomskega dela« in ga oddati v treh izvodih ter en izvod elektronske verzije do 30.09.2014 v referatu za študentske zadeve Fakultete za kemijo in kemijsko tehnologijo.

Pravni pouk: Zoper ta sklep je možna pritožba na senat članice v roku 3 delovnih dni.

Obvestiti:

- kandidata -ko,
- mentorja,
- somentorja,
- odložiti v arhiv



DEKAN:  
red. prof. dr. Željko Knez



FAKULTETA ZA KEMIJO IN  
KEMIJSKO TEHNOLOGIJO

## IZJAVA

Izjavljam, da sem diplomsko delo izdelal sam, prispevki drugih so posebej označeni. Pregledal sem literaturo s področja diplomskega dela po naslednjih geslih:

<b>Vir:</b> Science Direct ( <a href="http://www.sciencedirect.com">http://www.sciencedirect.com</a> )	
<b>Gesla:</b>	<b>Število referenc</b>
Biopolymer films	6
Thermoplastic starch	9
Plasticizers	7
ATR-FTIR	8
DSC	10

<b>Vir:</b> COBIB-COBISS ( <a href="http://cobiss5.izum.si">http://cobiss5.izum.si</a> )	
<b>Gesla:</b>	<b>Število referenc</b>
Termoplastične mase	6
Polimeri	8
Analizna kemija	9

**Skupno število pregledanih člankov:** 34

**Skupno število pregledanih knjig:** 11

Maribor, september 2014

Tilen Rajbar

## Zahvala

Za strokovno pomoč, prijaznost in vzpodbudne besede pri nastajanju diplomske naloge se iskreno zahvaljujem mentorju doc. dr. Mitji Kolarju. Zahvaljujem se tudi somentoricama red. prof. dr. Darinki Brodnjak-Vončina in izr. prof. dr. Vanji Kokol ter dr. Mojci Božič za popravke pri diplomski nalogi.

Posebej se zahvaljujem Martini Majerič, uni. dipl. ing. kem. teh. za nesebično pomoč in nasvete pri izvedbi eksperimentalnega dela na Fakulteti za strojništvo, Inštitutu za inženirske materiale in oblikovanje Univerze Maribor. Hvala tudi vsem ostalim sodelavcem, ki so mi kakorkoli priskočili na pomoč.

Iskreno se zahvaljujem tudi moji družini za vso podporo in vzpodbudo v času študija.

## **Strukturne spremembe biopolimernih materialov med toplotno obdelavo in stiskanjem**

### **Povzetek**

Zaradi pomanjkanja fosilnih virov in negativnega vpliva plastike in polimerov na osnovi nafte na okolje so raziskave usmerjene k njihovi zamenjavi z naravnimi in obnovljivimi viri. V diplomskem delu so prikazane mehanske in druge lastnosti termoplastičnega škroba z dodatki različnih nanodelcev. Namen diplomskega dela je bil razviti biopolimerni film na osnovi škroba za industrijsko rabo in s čim manjšo prepustnostjo vodne pare ter čim boljšimi mehanskimi lastnostmi. Material smo gnetli v Brabenderjevem gnetilniku pri različnih temperaturah in obratih ter ga stisnili na laboratorijski stiskalnici. Določevali smo natezno trdnost, prepustnost vlage skozi vzorec, viskoznost, termično analizo, posnetke površin vzorcev in kemijske spremembe z infrardečo spektroskopijo. Ugotovili smo, da filmi termoplastičnega škroba, ki smo jih uporabili v diplomskem delu, ne zadoščajo pogojem za neposredno industrijsko rabo.

**Ključne besede:** termoplastični škrob, brabenderjev gnetilnik, plastifikator, nanodelci, prepustnost vodne pare, mehanske lastnosti, biopolimerni filmi

**UDK:** 543.635.252:577.11(043.2)

## **Structural changes of biopolymer materials during heat processing and press**

### **Abstract**

Research is focused on replacing petroleum-based plastics and polymers due to the shortage of fossil resources and their impact on the environment with renewable resources. Mechanical and other properties of thermoplastic starch are shown in diploma work with different nanoparticles. The purpose of this diploma work is to develop a biopolymer film based on starch for industrial usage with minimal permeability of water-vapour and with good mechanical properties. Material was processed in Brabender machine with different temperature and rotor speed and pressed on laboratory press. We studied elongation break, effect of humidity on permeability of film sample, viscosity, thermodynamic analysis, pictures of films surface and chemical changes studied with infrared spectroscopy. Regarding the results we can conclude that films of thermoplastic starch that were used in this diploma work can't be used anywhere in industry.

**Key words:** thermoplastic starch, brabender crowding machine, plasticizer, nanoparticles, water-vapour transition, mechanical properties, biopolymer films

**UDK:** 543.635.252:577.11(043.2)

## Kazalo

1	Uvod .....	1
2	Teoretični del.....	3
2.1	Škrob .....	3
2.1.1	Termoplastični škrob .....	5
2.2	Plastifikatorji.....	7
2.2.1	Glicerol .....	7
2.3	Brabenderjev gnetilnik.....	8
2.4	Mehanske lastnosti materialov (pretžni raztezek).....	9
2.5	Termične metode (DSC in TGA).....	11
2.6	Infrardeča spektroskopija (ATR-FTIR) .....	13
2.7	Vrstična elektronska mikroskopija (SEM).....	15
2.8	Izračun viskoznosti .....	15
3	Eksperimentalni del.....	18
3.1	Materiali .....	18
3.1.1	Steklovina .....	18
3.1.2	Laboratorijska oprema in aparature .....	18
3.2	Laboratorijske metode.....	19
3.2.1	Priprava vzorcev .....	19
3.2.2	Obdelava in priprava vzorcev .....	20
3.2.3	Merjenje z diferenčno dinamično kalorimetrijo (DSC) in termogravimetrično analizo (TGA).....	24
3.2.4	Merjenje z ATR-FTIR spektroskopijo.....	25
3.2.5	Merjenje z vrstičnim elektronskim mikroskopom (SEM) .....	25
3.2.6	Merjenje natezne trdnosti .....	25
3.2.7	Merjenje prepustnosti vodne pare skozi vzorec.....	27
4	Rezultati in diskusija .....	29
4.1	Viskoznost in torzijski moment vzorcev.....	29
4.2	Diferenčna dinamična kalorimetrija (DSC) in termogravimetrična analiza (TGA) filmov.....	33
4.3	ATR-FTIR spektroskopija .....	36
4.4	Vrstična elektronska mikroskopija.....	38
4.5	Natezna trdnost in pretržni raztezek.....	43
4.6	Stopnja prepustnosti vodne pare .....	46
5	Zaključek .....	47
6	Literatura .....	48
7	Življenjepis.....	50



## Seznam tabel

Tabela 2-1: Prikaz možnosti eksotermne ali endotermne reakcije v različnih procesih[18] 12

Tabela 4-2: Natezne lastnosti filmov narejenih iz mešanice škroba in glicerola stisnjenih pri temperaturah 140, 150 in 160 °C. Rezultat predstavlja povprečno vrednost treh meritev. ..44

## Seznam slik

Slika 2.1-1: Molekula škroba.....	4
Slika 2.1-2: Veriga tipa A, B in C (A), kristalna in amorfna struktura (B), hidriran škrob s hilum centrom (C), dvovijačna veriga škroba (D).....	5
Slika 2.1-3: Formiranje nove strukture z dodatkom vode ob visokih temperaturah (A-B), sprememba strukture amiloze ob ohlajanju (B-C), vrnitev amilopektina v prvotno strukturo ob staranju (C-D) .....	6
Slika 2.4-1: Grafični prikaz natezne trdnosti .....	9
Slika 2.4-2: Vzorec za določanje odpornosti na razteg .....	10
Slika 2.5-1: Značilen potek DSC krivulj analize polimerov.....	11
Slika 2.6-1: Potek infrardečega žarka skozi oranžen kristal, ki zaradi odbojev oslabi preden pride do detektorja .....	14
Slika 3.2-1: Mešanica škroba pripravljena v improviziranem kuhinjskem mešalniku – tekočino (glicerol + H <sub>2</sub> O) skozi bireto počasi dodajamo na trdno snov.....	20
Slika 3.2-2: Brabenderjev gnetilnik na levi in grafični prikaz meritev na desni strani .....	21
Slika 3.2-3: Laboratorijska stiskalnica .....	23
Slika 3.2-4: Končen material po obdelavi - gnetenju in stiskanju vzorca .....	24
Slika 3.2-5: Prikaz merjenja natezne trdnosti vzorca .....	26
Slika 3.2-6: Klima komora .....	27
Slika 3.2-7: Merjenje prepustnosti vodne pare skozi vzorec .....	28
Slika 4.1-1: Primerjava torzijskih momentov mešanice koruznega škroba, 40% glicerola in 5% vode pri različnih obratih .....	29
Slika 4.1-2: Primerjava torzijskih momentov mešanice koruznega škroba, 50% glicerola in 5% vode pri različnih obratih .....	30
Slika 4.1-3: Logaritmično razmerje med strižno napetostjo in strižno hitrostjo .....	30
Slika 4.1-4: Logaritmično razmerje med viskoznostjo in strižno hitrostjo .....	30
Slika 4.1-5: Torzijski momenti mešanice koruznega škroba, 50% glicerola in 5% vode z različnimi količinami dodatkov LDH (A), MFC (B) in HDNPS (C).....	32
Slika 4.2-1: Krivulja TGA in DSC za vzorce pripravljene iz mešanic koruznega škroba, glicerola in vode za neobdelan vzorec (brez predhodne temperaturne obdelave ali stiskanja) .....	33
Slika 4.2-2: Krivulje TGA in DSC za filme narejene iz mešanice koruznega škroba, glicerola in vode z dodatki nanodelcev pri gnetenju pri 150 °C, 80 rpm za 35min in stiskanje pri 150 °C, 150 bar za 3min.....	34
Slika 4.3-1: ATR-FTIR spekter čistega škroba, spekter čistih nanodelcev in spekter mešanice škroba z nanodelci LDH (A), MFC (B) in HDNPS (C) pri 150 °C obdelavi in 80 rpm za 35 min in stiskanju pri 150 °C in 150 bar za 3 min .....	37
Slika 4.4-1: SEM posnetki filmov narejenih iz koruznega škroba, 50% glicerola in 5% vode (referenca). Levi posnetki so bili narejeni z uporabo sekundarnih elektronov (SE) in desni z uporabo odbitih elektronov (BSE). Zgornja posnetka sta narejena pri 500 kratni povečavi in spodnja pri 2500 kratni povečavi.....	38
Slika 4.4-2: SEM posnetki filma narejenega iz koruznega škroba, 50% glicerola in 5% vode in 0,12% MFC. Levi posnetki so bili narejeni z uporabo sekundarnih elektronov (SE)	

in desni z uporabo odbitih elektronov (BSE). Zgornja posnetka sta narejena pri 500 kratni povečavi in spodnja pri 2500 kratni povečavi. ....	39
Slika 4.4-3: SEM posnetki filma narejenega iz koruznega škroba, 50% glicerola, 5% vode in 0.12% HDNPS. Levi posnetki so bili narejeni z uporabo sekundarnih elektronov (SE) in desni z uporabo odbitih elektronov (BSE). Zgornja posnetka sta narejena pri 500 kratni povečavi in spodnja pri 2500 kratni povečavi. ....	40
Slika 4.4-4: SEM posnetki filma narejenega iz koruznega škroba, 50% glicerola, 5% vode in 0.12% LDH. Levi posnetki so bili narejeni z uporabo sekundarnih elektronov (SE) in desni z uporabo odbitih elektronov (BSE). Zgornja posnetka sta narejena pri 500 kratni povečavi in spodnja pri 2500 kratni povečavi. ....	40
Slika 4.4-5: Primerjava SEM posnetkov referenčnega filma s filmi z dodatki različnih nanodelcev .....	41
Slika 4.4-6: Posnetki filmov iz mešanice koruznega škroba, glicerola in vode gneteni pri 150 °C za 35 min in stisnjeni pri 150 °C za 3 min pri 150 bar .....	42
Slika 4.5-1: Natezne trdnosti filmov narejenih iz mešanice koruznega škroba z 40% glicerola in 5% vode, gnetenih 25 min pri 60 rpm in različnih temperaturah (140, 150 in 160 °C).....	43
Slika 4.5-2: Natezne trdnosti filmov narejenih iz mešanice koruznega škroba s 50% glicerola in 5% vode, gnetenih 25 minut pri 60 rpm in različnih temperaturah (140, 150 in 160 °C).....	44
Slika 4.5-3: Primerjava natezne trdnosti in raztezka do pretrga za škrobove filme narejene s 50% glicerola, 5% vode in različno vsebnostjo nanodelcev. ....	45
Slika 4.6-2: Primerjava stopnje prepustnosti vodne pare za filme izdelane iz škroba z dodatki nanodelcev pri 50% relativni vlažnosti, atmosferski temperaturi 32 °C in približni debelini filmov 1,2 mm.....	46

## Uporabljeni simboli in kratice

$b$	karakteristična konstanta taljenja polimera
$C_0$	geometrijska konstanta naprave
$C_p$	toplotna kapaciteta
$E$	elastični modul
$h$	dolžina cilindra
$K_1$	konstanta 1
$K_2$	konstanta 2
$n$	»power-law« indeks
$N$	newton
$n_1$	lomni koeficient ATR kristala
$n_2$	lomni koeficient vzorca
$Q$	toplotni tok
$R$	uporabljena hitrost rotorja
$R_A$	povprečen polmer
$R_b$	notranji polmer
$R_c$	zunanji polmer
$S$	kotna hitrost rotorja
$T_g$	temperatura steklastega prehoda

## Grški simboli

$\beta$	hitrost segrevanja
$\gamma$	strižno razmerje
$\varepsilon$	relativni raztezek
$\eta$	viskoznost

$\theta$	vpadni kot IR sevanja
$\lambda$	valovna dolžina sevanja
$\sigma$	mehanska napetost
$\tau$	torzijski moment

### Kratice

ATR	Oslabljen popolni odboj
DSC	Diferenčna dinamična kalorimetrija
FTIR	Infrardeča spektroskopija s Fourierjevo transformacijo
MgAl-CO <sub>3</sub> LDH	»MgAl-carbonate Layered Double Hydroxides nanoparticles «
MFC	»MicroFibrillated Cellulose«
HDNPS	»Hydroxyl-decorated organic spherical nanoparticles«
SEM	Vrstični elektronski mikroskop
TGA	Termogravimetrična analiza
TPS	Termoplastični škrob
WVTR	Hitrost prehoda vodne pare

## 1 Uvod

Najnovejše raziskave so zaradi negativnega vpliva na okolje kot tudi zaradi pomanjkanja fosilnih virov usmerjene v zamenjavo plastike oziroma polimerov na osnovi nafte s potencialnimi naravnimi in obnovljivimi viri, kot so škrob, celuloza in drugi različni polisaharidi oziroma njihovi derivati. V zadnjih letih je prišlo do velikega premika na področju biorazgradljivih produktov.[1]

Veliko metod in raziskav je bilo narejenih za uporabo predelanega škroba v raznih industrijah, kot je npr. tekstilna industrija. Predelan škrob imenujemo termoplastični škrob ali TPS, ki je pridobljen oziroma izdelan iz naravnega škroba, plastifikatorja in vode. Škrob je na splošno najbolj dostopna surovina na trgu in se tudi uvršča med cenejše surovine. Je zelo drobljiv in ima slabe mehanske lastnosti. V kolikor ga zmešamo s plastifikatorji kot so voda, amino kisline ali glicerol, se njegova raztegljivost znatno poveča, vendar se posledično zmanjša tudi natezna trdnost. Prehod iz krhkega stanja v fleksibilno stanje škroba je posledica večje mobilnosti molekul pri določeni temperaturi. Ob prisotnosti plastifikatorjev mu tako spremenimo tudi temperaturo steklastega prehoda ( $T_g$ ), t.j. temperatura, pri kateri se med toplotno obdelavo začne spreminjati molekularna struktura.[2, 3]

Do izrazitega povpraševanja po TPS materialih je prišlo tudi zaradi težave pri recikliranju sintetičnih embalaž. Vendar, ker ima TPS slabe mehanske lastnosti in omejeno izpostavljenost na vlago, moramo škrobu dodati tudi druge bolj trpežne, na vlago odporne dodatke z dobrimi mehanskimi lastnostmi. Končen izdelek je tako večplastni film plastificiranega škroba, kateremu določamo učinek na odpornost vlage, barvo, mehanske in strukturne lastnosti filma.[4, 5]

Cilj diplomske naloge je bil preučiti strukturne in funkcionalne spremembe biokompozitnega filma narejenega iz TPS v kombinaciji z različnimi količinami uporabljenega plastifikatorja, vode in drugih dodatkov (nanodelcev).

Škrob s plastifikatorjem glicerola in vode ter ostalimi dodatki smo pripravljali s čimvečjo homogenostjo z mešalom. Nato smo pripravljeno zmes gnetli v Brabenderjevem gnetilniku ob visoki temperaturi in določenih obratih, nakar smo zmes stisnili v tanek film na laboratorijski stiskalnici ob določeni temperaturi in zelo visokem tlaku. Tako smo testirali

pogoje obdelave oziroma kako vplivajo temperatura in obrati gnetilnika na končne lastnosti filma. Dobljene filme smo nato preizkušali na natezno trdnost in prepustnost vlage. Prav tako smo analizirali strukturne spremembe vzorcev z uporabo ATR-FTIR spektroskopije, termično analizo DSC in TGA ter mikroskopskimi posnetki (SEM). Namen naloge je bil pridobiti film, ki bo zadostoval pogojem nizke prepustnosti vodne pare z dobrimi mehanskimi lastnostmi materiala.

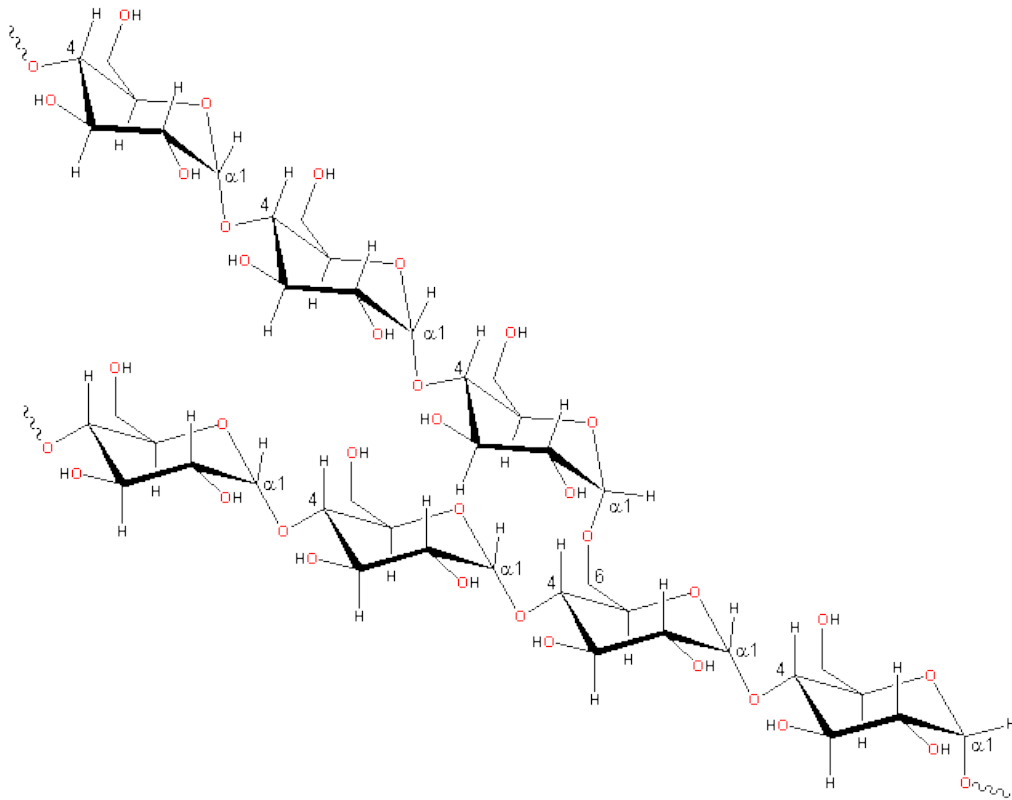
## 2 Teoretični del

### 2.1 Škrob

Škrob je polisaharid, ki je sestavljen iz več glukočnih enot. Je primarni shranjevalec energije za rastline in vir hrane za mnoga živa bitja. Škrob je poceni in je dostopna razpoložljiva surovina na svetu, ki se uporablja tako za kmetijstvo oziroma prehrano kot za druge prehranske namene. Uporablja se v različnih industrijah kot so papirna, lepilna, barvna, kozmetična, tekstilna, frizerska, absorbentna, naftna, plastična in gumarska industrija. Vloga škroba v kemiji polimerov se bo verjetno še povečala.[2]

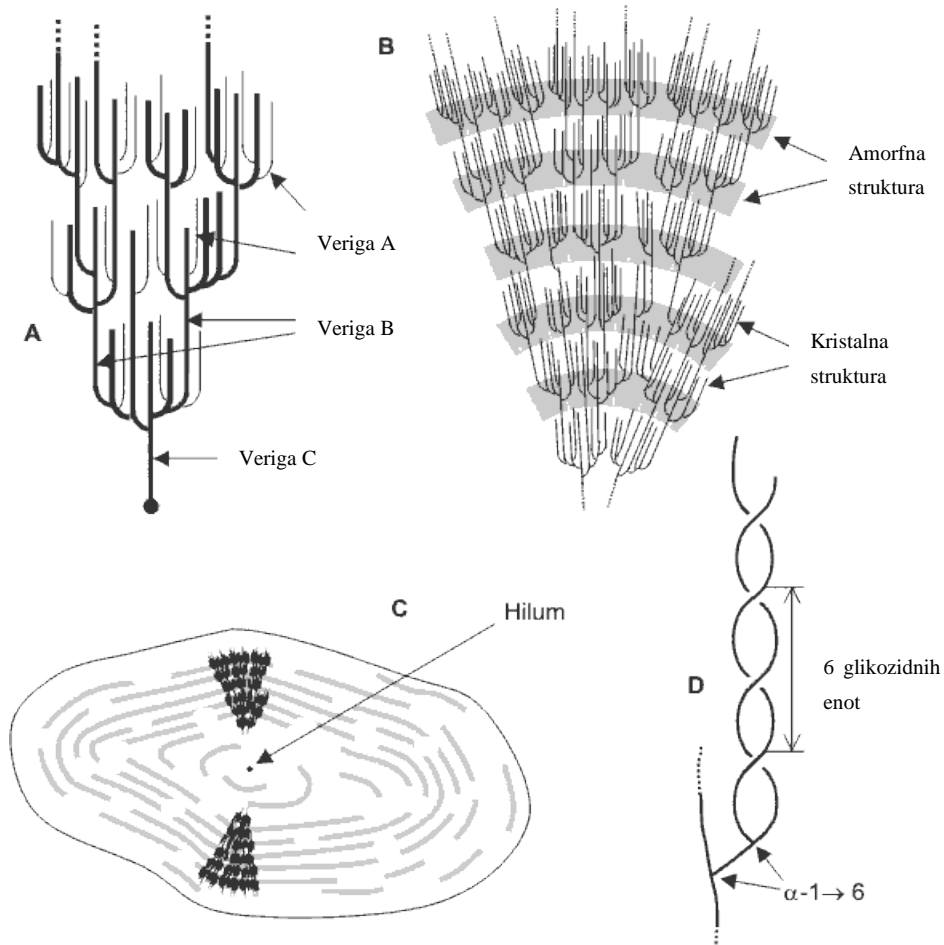
Škrob se nahaja v velikih količinah v krompirju, rižu, pšenici in koruzi. Sestavljen je iz 20-30% amiloze, ki je nerazvejan polisaharid, topen v vroči vodi ter 70-80% amilopektina, ki je razvejan polisaharid in netopen v vodi. Molekulo amiloze sestavlja 1000 ali več D-glukoz, povezanih z 1,4- $\alpha$  vezjo. Molekule so kroglaste in imajo obliko vijačnice, kjer 6 do 8 glukočnih enot predstavlja ali nastopa v enem zavoju. Amilopektin ima 1,6- $\alpha$  vezi, ki povzročijo razvejanost molekul, kot predstavlja slika 2.1-1[6]. Večina obročev je v  ${}^4C_1$  konformaciji. Povprečna molska masa amiloze je  $\times 10^6$  daltonov, kar je 10 krat več od povprečnega sintetičnega polimera.[7] Amilopektin, ki je zelo razvejan, pa ima molsko maso med 100-400 milijonov daltonov, kar povzroči slabšo gibkost polimernih verig.[8]





Slika 2.1-1: Molekula škroba

Večina škrobov je delno kristaliničnih, katerega kristalnost znaša med 20-45%. Kristalnost se nahaja v treh oblikah tipa A, tipa B in tipa C. Tip C je mešanica tipa A in B. Gre za razvejanost verig kot je prikazano na sliki 2.1-2A[6]. Model dvojne vijačnice je sestavljen iz 6 delov amiloze dolžine približno 5 nm, kot kaže slika 2.1-2D. Enako velja za kristalno strukturo amilopektina. Amiloza in razvejan amilopektin tvorita tudi delno amorfno strukturo. Kratko verižni amilopektin je glavna komponenta kristalnega zrnatega škroba. Slika 2.1-2B predstavlja kristalno in amorfno strukturo škroba. Slika 2.1-2C predstavlja hidriran škrob, ki ga obkrožajo kristalne strukture, debele med 120 in 400 nm.[8]

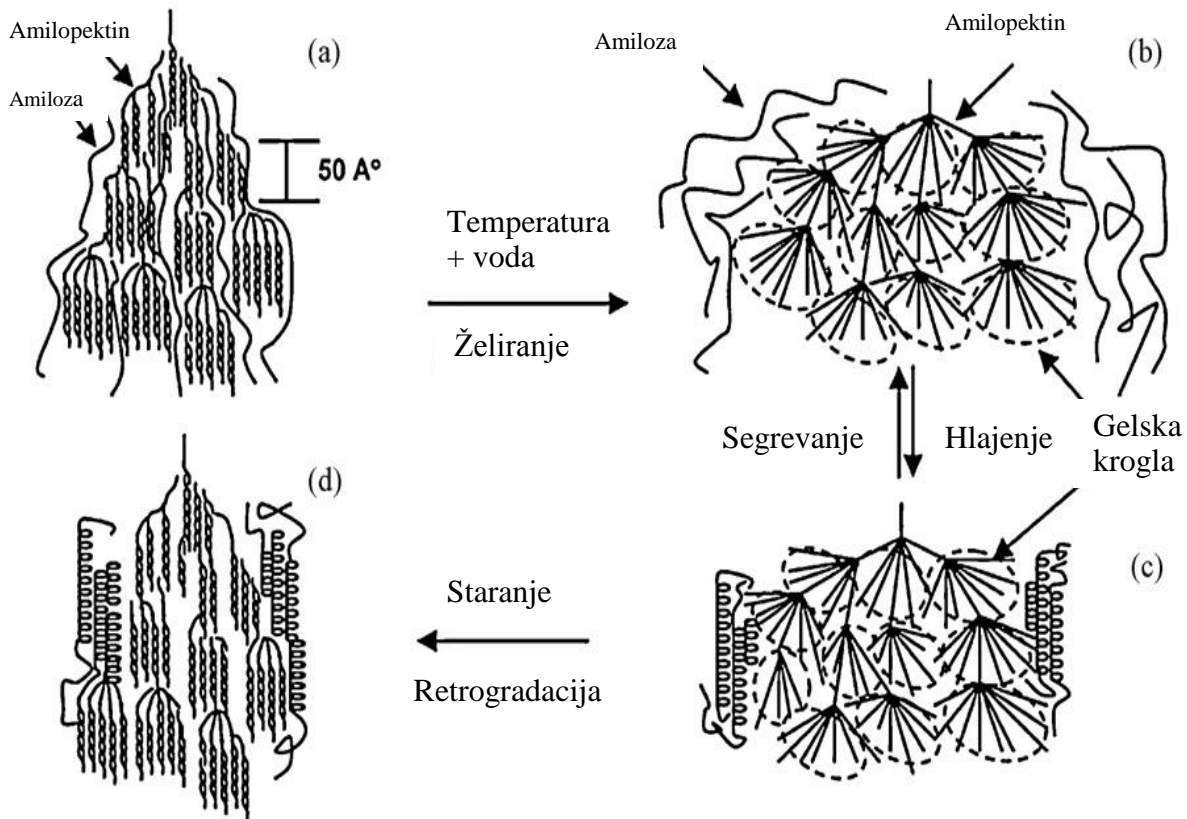


Slika 2.1-2: Veriga tipa A, B in C (A), kristalna in amorfna struktura (B), hidriran škrob s hilum centrom (C), dvovijačna veriga škroba (D)

### 2.1.1 Termoplastični škrob

V proizvodnji in pripravi hrane se škrob obdeluje termično v prisotnosti vode, saj le ta povzroči nabreklost zrn, ki pri visoki temperaturi počijo, kar omogoča, da voda prodre med zvite verige in tvori vodikove vezi s številnimi -OH skupinami. Gre za porušenje kristalne strukture v zrnih škroba kot kaže slika 2.1-3(A,B)[7]. Je irreverzibilen proces, ki mu pravimo tudi želiranje. Zaznamo jo s termično analizo - diferenčno dinamično kalorimetrijo DSC. Če dodamo vodo v presežku, bodo molekule amiloze dobile glavno vlogo v povezovalni strukturi, kar se bo posledično odražalo v slabših mehanskih lastnostih. V kolikor želimo močan material, mora amilopektin ostati glavna strukturna komponenta, zato mora količina vode ostati nizka. Slika 2.1-3 (B,C) prikazuje formiranje V-tipa kristala

amiloze z ohlajanjem, kar povzroči večjo natezno trdnost. Slika 2.1-3 (C,D) pa prikazuje, da se s staranjem amilopektin vrača v začetno stanje.[7, 8]



Slika 2.1-3: Formiranje nove strukture z dodatkom vode ob visokih temperaturah (A-B), sprememba strukture amiloze ob ohlajanju (B-C), vrnitev amilopektina v prvotno strukturo ob staranju (C-D)

V predelovalni industriji se škrob, ki ga strukturno predelamo, imenuje termoplastični škrob (TPS). Dobimo ga v zaprtem prostoru ob gnetenju, visoki temperaturi in ob majhem dodatku vode. Voda tudi povzroči nižjo potrebno temperaturo za doseg spremembe strukture in zniža viskoznost med toplotno obdelavo (teoretično brez vode je potrebna temperatura okrog 230 °C). Škrob z nizko vsebnostjo vode, pod 20%, za doseg termoplastične strukture potrebuje temperaturo med 125 °C in 150 °C. Vendar bo material samo ob dodatku vode vseeno imel slabe mehanske lastnosti ter visoko drobljivost, zato škrobu dodamo še druge plastifikatorje, da izboljšamo mehanske lastnosti.[8]

## 2.2 Plastifikatorji

Plastifikatorji so dodani k polimernim materialom, da povečajo fleksibilnost, prožnost, znižajo viskoznost zmesi, gostoto, trdnost, deformacijo, elektrostatični naboj in znižajo potrebno temperaturo steklastega prehoda  $T_g$ . Načeloma so tekočine z visoko temperaturo vrelišča z molsko maso med 300 in 600 daltonov.[9]

Plastifikatorje delimo na dve skupini in sicer na primarne in sekundarne. Primarne plastifikatorje lahko na polimerih uporabimo same in takoj v prvi stopnji dosežemo željen učinek. Sekundarni plastifikatorji imajo slabši plastificirni učinek in so slabše kompatibilni od primarnih plastifikatorjev. Sekundarne plastifikatorje večinoma uporabljamo s primarnimi, da znižamo stroške ali dosežemo druge lastnosti, kot je npr. zmanjšanje raztezanja. Plastifikatorji so lahko monomeri ali polimeri. Monomerni plastifikatorji prevladujejo zaradi nizke cene in dobrega učinka. Zaradi svoje mobilnosti ne morejo zagotoviti ustrezne fleksibilnosti. Prav tako imamo v določenih primerih priprave velike izgube pri ekstrakciji in izhlapevanju. V takšnih primerih je boljša uporaba polimernega plastifikatorja. Pomembna je tudi selekcija glede na obratovalno temperaturo, ki vpliva na njihovo fleksibilnost in drobljivost.[9] Plastifikatorje lahko delimo tudi na zunanje in notranje. Zunanji plastifikatorji so zelo hlapljivi. S polimerom se ne vežejo kemijsko preko primarnih vezi, ampak preko privlačnih sil, zaradi česa jih lahko izgubimo pri izparevanju ali ekstrakciji. Notranji plastifikatorji pa se kemijsko povežejo med molekule polimera, kar povzroči strukturne spremembe in sočasno prepreči, da bi se polimeri ponovno združili. Posledično se zniža  $T_g$  in elastičnost.[10]

Termična obdelava škroba brez prisotnosti plastifikatorja ni možna, saj je temperatura razpadanja nižja od tališča. Osnovni plastifikator je voda, vendar ima končen izdelek zelo slabe mehanske lastnosti. Da bi izboljšali obdelovalne lastnosti, dodamo še druge plastifikatorje kot so: glicerol, glikol, sorbitol, razni sladkorji, formamid, acetamid, etanolamid in citronska kislina. S kombinacijo plastifikatorjev lahko še izdatneje izboljšamo lastnosti materiala.[9]

### 2.2.1 Glicerol

Glicerol je molekula  $C_3H_5(OH)_3$ , ki je sestavljena iz treh ogljikov, na katere so vezane tri OH skupine. Je brezbarvna viskozna tekočina z gostoto 1,26 g/ml. Glicerol je relativno

poceni, okolju prijazen in dostopen. Vrelišče glicerola je pri okrog 290 °C. Velika prednost glicerola je nehlapljivost pri visokih temperaturah in relativno stabilna plastifikacija pri večjih količinah. Glicerol je sposoben učinkovito vezati vodo, saj je polarna molekula. Glicerol se enako kot voda pomeša v zrnih škroba, da nastane gel in je tudi bolj stabilen od vode. Več kot dodajamo glicerola, bolj se bo povečala plastičnost, vendar se bo posledično zmanjšala tudi moč in trdnost materiala. V kolikor dodamo malo glicerola, lahko pride do nasprotnega učinka in sicer do pojava »anti-plastifikacije«.  $T_g$  se zniža v kolikor škrob vsebuje več kot 12% glicerola.[8] V kolikor pa primešamo dovolj vode, pa lahko izniči »anti-plastifikacijski« učinek. Na tapiokinem škrobu so dokazali, da je potrebno 0,32% ali več vode za ta učinek [11]. Pri veliki vsebnosti glicerola se zniža tudi čvrstost materiala in viskoznost. Raziskano je, da se pri 40% vsebnosti glicerola v škrobu zmanjša viskoznost za 20%. Raziskave tudi kažejo, da TPS produkt z glicerolom brez vode ni popolnoma čist material, saj se nekaj vode lahko veže nanj tudi po obdelavi.[8]

### 2.3 Brabenderjev gnetilnik

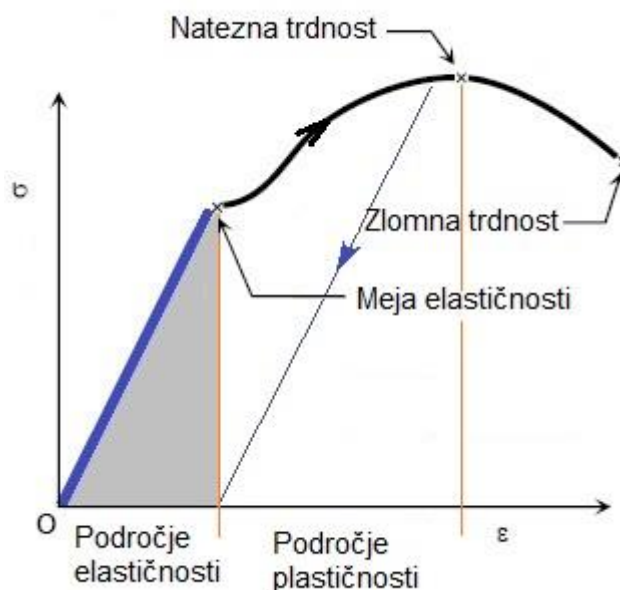
Brabenderjev gnetilnik, imenovan tudi Plasti-corder, je vrtilno-momentni reometer za preiskavo termoplastov, duroplastov, elastomerov in mnogih drugih plastičnih in plastificiranih materialov. V preiskavah, ki so v praksi potrebne, lahko s pomočjo Brabender merilnih glav, ki jih lahko menjavamo, preiskusimo možnost predelave najrazličnejših materialov. Procese kot mešanje, gnetenje, ekstrudiranje, kalandriranje, mletje, želiranje, plastificiranje, simuliramo v laboratorijskem merilu in sočasno izvajamo meritve. Princip merjenja sloni na odporu, ki ga nudi preiskusni material vrtečim lopatom, polžem in rotorjem v merilni glavi. Ta odpor je viden kot merilo viskoznosti. Pri tem odporu deluje sorazmerna moč na elektronske merilne komponente instrumenta. Merilni rezultati označujejo, kako se bo preiskusna masa predelovala in kakšni bodo reološki izkoristki.[12]

Merilni stroji za gnetenje so merilne glave, ki jih lahko priklopimo na Brabender Plastograf ali plasti-corder in se uporabljajo za splošna določanja viskoznosti polimerov in za preiskavo toplotne in strižne trdnosti termoplastov in plastov, ki jih je moč vulkanizirati. Stroj za gnetenje »W 50 H« je ena od vrst merilnih glav, ki smo jo priključili k Brabender Plastografu ali plasti-corderju posebej za preiskavo elastomerov kot so naravne in umetne vrste kavčuka glede na plastifikacijo, mešanje in reagiranje na vulkanizacijo, kot tudi za

preiskave absorpcije olja. Merilni stroj za gnetenje je izdelan iz dvojne stene zaradi tekočinskega gretja. Komora in lopate so iz nerjavečega in neobrabnega jekla. Komora je deljiva tako, da lahko zgornji del ločimo od podstavka. Obe lopati sta pritrjeni aksialno v stojalu z bajonetnim zapiralom. Vijačna vrtina na spodnji strani glave za gnetenje je predvidena za element za merjenje temperature mase v kotni izvedbi.[13]

## 2.4 Mehanske lastnosti materialov (pretžni raztezek)

Raztezanje je deformacija materiala, pri kateri sile delujejo v smeri vzdolžne osi telesa ali v nasprotni smeri tako, da se delci v tej smeri medsebojno oddaljujejo. Pri tem nastajajo vzdolžne diletacije in povprečne kontrakcije. V kategorijo raztezanja uvrščamo modul elastičnosti, podaljšanje v točki popuščenja, odpornost na raztezanje in raztezek pri pretrgu. Odpornost proti raztezanju je najpomembnejši kazalec za trdnost materiala. Definirana je kot maksimalna napetost pri raztezanju, ki jo lahko material prenese, preden se pretrga. Odpornost na raztezanje se izraža v  $\text{kp/cm}^2$ . [14] Gre za silo na ploskovno enoto, ki jo lahko tudi zapisujemo v  $\text{N/mm}^2$ . Slika 2.4-1 [15] prikazuje potek deformacije materiala, ki ga raztegujemo. Razdeljeno je na tri področja in sicer področje elastičnosti, kjer se material vrne v prvotno stanje ob odstranitvi napetosti, področje plastičnosti, kjer se material ne povrne v začetno stanje ob odstranitvi napetosti, in področje pretržne trdnosti, kjer se material pretrga. Za elastično področje velja Hookov zakon, ki ga opisuje enačba 2.4. [15]



Slika 2.4-1: Grafični prikaz natezne trdnosti

$$\sigma = E \cdot \varepsilon \quad (2.4)$$

kjer je:

- $\sigma$  mehanska napetost
- $\varepsilon$  relativni raztezek (-)
- E elastični modul

Pri praktičnemu delu določamo silo, ki je potrebna za določeno raztezanje materiala, kakor tudi raztezek, ki nastane med pretrgom. Modul elastičnosti je razmerje med silo in napetostjo v področju linearnega raztezanja. Pri izbiri materiala za določen namen moramo izbrati material, pri katerem je napetost pri uporabi znatno pod mejo modula elastičnosti. Vzorec za določanje odpornosti lahko naredimo s stiskanjem ali z brizganjem. Vzorec mora biti narejen po standardu kot ga prikazuje slika 2.4-2.



Slika 2.4-2: Vzorec za določanje odpornosti na razteg

Standardni vzorec vstavimo med dve ploskvi - »primeži«, od katerih je ena premična, druga pa fiksna. Mehanizem za pomikanje omogoča gibljivemu »primežu« enakomerno kontrolirano hitrost gibanja glede na nepomični primež. Običajne izbrane hitrosti so: 5, 12,5 ali 500 mm/min. Vzorci, ki jih preiskujemo, morajo biti ustrezno kondicionirani, ker sprememba temperature in vlage vpliva na rezultate meritve. Ko se preizkušani vzorec pretrga, je bila dosežena maksimalna obremenitev.[14]

## 2.5 Termične metode (DSC in TGA)

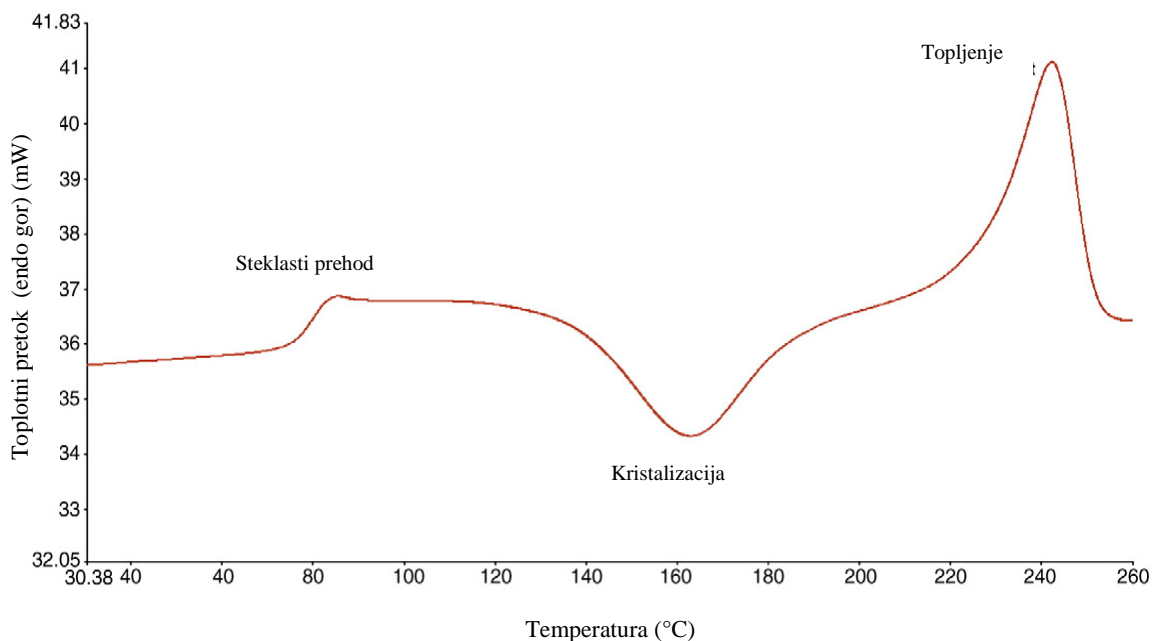
Metoda DSC ali diferenčna dinamična kalorimetrija spada v skupino termo analiznih metod in je najbolj uporabljena metoda v celotni skupini. Z DSC metodo določamo spremembo entalpije, ki nastane zaradi kemijske ali fizikalne spremembe oziroma sestave materiala v odvisnosti od temperature ali časa. Temelji na razliki v toplotnem toku oziroma predstavlja vzdrževanje vzorca in reference pri enaki temperaturi, kjer se meri potreben toplotni tok, da vzdržujemo to temperaturo.[16] Toplotni tok je definiran kot kaže enačba 2.5.

$$Q = m \cdot C_p \cdot \beta \quad (2.5)$$

kjer je:

Q	Toplotni tok (J)
m	masa vzorca (g)
C <sub>p</sub>	toplotna kapaciteta (J/g K)
β	hitrost segrevanja (K)

Segrevanje ali ohlajanje vzorca je ponavadi v območju med 0,2°C/min<sup>-1</sup> in 50°C/min<sup>-1</sup>. Slika 2.5-1[17] prikazuje značilen potek DSC krivulje pri analizah polimernih materialov. V izbranem primeru gre za polietilen tereftalat (PET).[17]



Slika 2.5-1: Značilen potek DSC krivulj analize polimerov



Območje pod vrhom nam neposredno pove, ali gre za eksotermno ali endotermno reakcijo. Polimer v prvem območju prehaja skozi temperaturo steklastega prehoda, kjer se toplotni tok nekoliko poviša. Ta podatek nakazuje, da gre za majhno endotermno reakcijo. Naslednji vrh imamo v območju kristalizacije, kjer se je toplotni tok zniževal. Iz tega sklepamo, da gre za eksotermno reakcijo. Tretje območje je taljenje, saj je črta do vrhnje točke zelo strma. Tabela 2-1 nam prikazuje nekaj primerov eksotermnih in endotermnih reakcij pri različnih procesih.

Tabela 2-1: Prikaz možnosti eksotermne ali endotermne reakcije v različnih procesih[18]

Proces	Eksotermna reakcija	Endotermna reakcija
Prehod trdno-trdno	*	*
Kristalizacija	*	
Taljenje		*
Uparjanje		*
Sublimacija		*
Adsorpcija	*	
Desorpcija		*
Sušenje		*
Razcepljanje	*	*
Reakcija trdno-trdno	*	*
Reakcija trdno-tekoče	*	*
Reakcija trdno-plinasto	*	*
Vulkaniziranje	*	
Polimerizacija	*	
Katalitične reakcije	*	

Za uspešno izvedbo analiz potrebujemo le nekaj mg vzorca, vendar s pomočjo DSC meritev pridobimo izključno termodinamske podatke, za elementno analizo materiala moramo zato izvesti dodatne analize. [16]

S pomočjo TGA ali termogravimetrično analizo določamo spremembo mase materiala kot funkcijo povečane temperature ali izotermno kot funkcijo časa v kontrolirani atmosferi (N<sub>2</sub>, He, zrak,...) in je primerna za anorganske materiale. Temperaturno območje je med 25°C in 900°C. Zahtevana masa vzorca je med 1 mg in 150 mg. Običajno uporabljamo okoli 25 mg.[19]

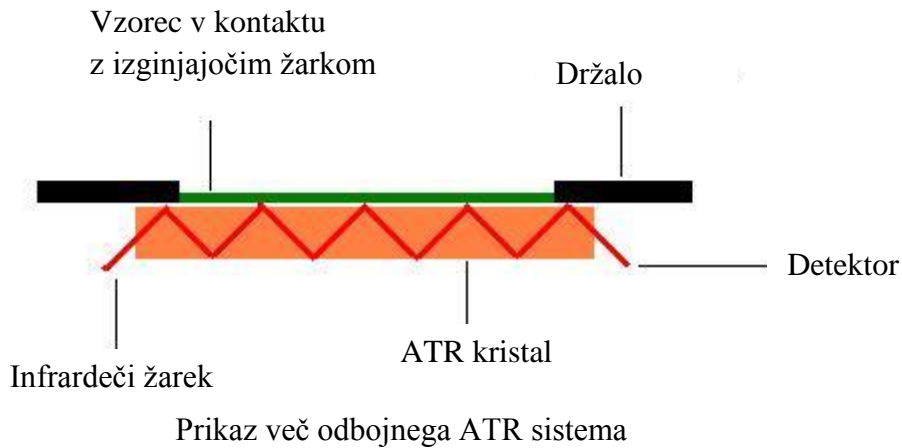
## 2.6 Infrardeča spektroskopija (ATR-FTIR)

Infrardeča spektroskopija ATR-FTIR zaznava kemijske spremembe snovi. Ima veliko potencialnih aplikacij, je dokaj enostavna in zelo občutljiva ter je univerzalna biosenzorična metoda. ATR je kratica za oslavljen odboj in je podskupina skupine FTIR, ki pomeni Fourierjeva transformacija infrardeča spektroskopija.[20]

Infrardeče sevanje v molekulah povzroča spremembe vibracijskih nivojev, ki imajo dolžine od 1 do 50 µm. Kot vir v IR spektroskopiji se uporabljajo električno zagreti silikonski karbidi ali oksidne palice elementov redkih zemelj, ki oddajajo infrardeče sevanje kot črna telesa. Detektorji so tudi običajno črna telesa z zelo majhno maso, ki so zelo občutljiva na spremembo toplote. Vzorci v infrardeči spektroskopiji so lahko v vseh agregatnih stanjih, torej v trdni, tekoči ali plinasti obliki. Na razpolago so tudi različne celice za analizo pri nizkih ali visokih temperaturah. Za snovi, ki zelo absorbirajo infrardečo svetlobo je značilno, da jih potrebujemo v zelo tankih nanosih. Sem spada tudi večina polimerov.[9] Najbolj značilne metode za pripravo takšnega vzorca so:

- Stiskanje pod visoko temperaturo in tlakom
- Raztapljanje polimera v topilu, kot so ogljikov disulfid ali tetrakloroetilen – ni interferenčnega vpliva
- Priprava tankega filma z mikrotomom ali rezkanjem
- Priprava tankega filma z raztapljanjem oziroma razkrojem
- Stiskanje finega homogeniziranega vzorca s KBr za pripravo diska

Velika prednost ATR-FTIR analize je, da vzorec ne potrebuje nobene predpriprave. ATR-FTIR analizira površino tako, da odbija infrardečo svetlobo znotraj kristala in ustvari izginjajoč val na površini, ki je v direktnem kontaktu z vzorcem. Ta potek predstavlja slika 2.7-1[21] na kateri je razvidno, da infrardeč žarek ob vstopu v kristal začne slabeti, saj se neprestano odbija od površine vzorca. Izgubo infrardeče svetlobe izmerimo z detektorjem in izračunamo razliko.[22]



Slika 2.6-1: Potek infrardečega žarka skozi oranžen kristal, ki zaradi odbojev oslabi preden pride do detektorja

Enačba 2.6 predstavlja absorpcijo infrardeče svetlobe v vzorec.

$$dp = \frac{\lambda}{2 \cdot \pi \cdot n_1 \sqrt{\sin^2 \Theta - \left(\frac{n_2}{n_1}\right)^2}} \quad (2.6)$$

kjer je:

- $n_1$  lomni koeficient ATR kristala
- $n_2$  lomni koeficient vzorca
- $\lambda$  valovna dolžina sevanja
- $\Theta$  vpadni kot IR sevanja[22]

## 2.7 Vrstična elektronska mikroskopija (SEM)

SEM (scanning electron microscope) je kratica za vrstični elektronski mikroskop. Elektronski mikroskopi so instrumenti, ki uporabljajo žarke visoko nabitih elektronov za zaznavo površin objektov pri zelo velikih povečavah. Z njimi lahko dobimo informacije in vpogled v topografijo (površinske značilnosti), morfologijo (oblika in velikost delcev površine), kompozicijo (elementi in spojine v objektu in njihove količine) ter nekatere kristalografske podatke (kako so atomi povezani med seboj). Delujejo s koncentriranim curkom elektronov, s katerimi pridobivamo informacije o strukturi in kompoziciji vzorca. Tok elektronov prihaja iz elektronske pištrole in je formiran v vakumu. Tanek, monokromatski žarek dobimo s pomočjo magnetnih leč, ki obsevajo vzorec. Detektor zazna interakcije obsevanega vzorca in jih transformira v sliko. Debelina vzorca mora biti približno 100 nm.[23]

Vzorec lahko obsevamo s sekundarnimi ali odbitimi elektroni. Sekundarni elektroni nastanejo, ko naključen elektron iz žarka vzbudi elektron iz vzorca in v procesu izgubi večino energije. Vzburjen elektron trči v površino vzorca elastično ali neelastično ter se odbije, če še ima dovolj energije. Odbiti elektroni se razlikujejo v skladu z atomskim številom elementa. Pri višjem atomskem številu so elektroni svetlejši kot pri nižjem.[23]

## 2.8 Izračun viskoznosti

Na napravi Brabender LTH 300 za preučevanje viskoznosti polimerne mešanice smo uporabili reometer torzijskega momenta. Reometer torzijskega momenta je obratovalni mešalec, ki meri vrtilno moč, ki je potrebna za rotacijo rezil oziroma lopatic pri stalni obratovalni hitrosti kot funkcijo časa med mešanjem. Torzijski moment je dosežen z uporom obdelovalnega materiala kot indirektni indikator za strižno napetost. Vrtljaji rotorja predstavljajo indirektni indikator strižnega razmerja. Iz torzijskega momenta in podatkov o hitrosti rotorja lahko določimo viskoznost in strižno razmerje. Potrebujemo tudi podatke o dimenzijah instrumenta na katerem izvajamo eksperimente.[24]

Reometer torzijskega momenta podaja kvantitativne informacije obnašanja pretočne termoplastike. S podatki torzijskega momenta in hitrosti rotorja lahko izračunamo

viskoznost in strižno razmerje z uporabo dimenzij instrumenta. Enačba 2.8.1 predstavlja razmerje med torzijskim momentom in hitrostjo.[24]

$$\tau = C_0 \cdot S^b \quad (2.8.1)$$

kjer je:

- $\tau$  torzijski moment
- $C_0$  geometrijska konstanta naprave
- $b$  karakteristična konstanta taljenja polimera

Karakteristično število  $b$  je ponavadi enako indeksu »power-law«  $n$ , ki je izračunano z razmerjem med logaritmom torzijskega momenta in logaritmom kotne hitrosti rotorja. Lastnosti pretoka materiala lahko opišemo z enačbami 2.8.2, 2.8.3 in 2.8.4.[24]

$$\sigma = K_1 \cdot \tau \quad (2.8.2)$$

$$\gamma = K_2 \cdot S \quad (2.8.3)$$

Kjer je:

$$S = (2 \cdot \pi / 60) \cdot R \quad (2.8.4)$$

- $\sigma$  strižna napetost
- $\tau$  torzijski moment
- $\gamma$  strižno razmerje
- $S$  kotna hitrost rotorja
- $R$  uporabljena hitrost rotorja
- $K_1$  konstanta 1
- $K_2$  konstanta 2

Konstanti 1 in 2 sta odvisni od dimenzij reometra. Konstanta 2 temelji tudi na indeksu »power-law«. Konstanti 1 in 2 definiramo z enačbami 2.8.5 in 2.8.6.[24]

$$K_1 = \frac{1}{2 \cdot \pi \cdot R_A^2 \cdot h} \quad (2.8.5)$$

$$K_2 = \frac{2}{n \cdot R_A^{2/n} \cdot (R_b^{-2/n} - R_c^{-2/n})} \quad (2.8.6)$$

kjer je:

- n »power-law« indeks
- R<sub>b</sub> notranji polmer
- R<sub>c</sub> zunanji polmer
- R<sub>A</sub> povprečen polmer
- h dolžina cilindra

Goodrich in Porter sta ugotovila optimalne dimenzije Brabenderjevega reometra torzijskega momenta z uporabo predhodno kalibriranih meritev, ki so: R<sub>b</sub> = 1,73 cm, R<sub>c</sub> = 1,985 cm, R<sub>A</sub> = 1,86 cm in h = 4,76 cm. Enačba 2.8.7 predstavlja razmerje med viskoznostjo, torzijskim momentom in hitrostjo rotorja.[24]

$$\eta = \frac{\sigma}{\gamma} = \frac{K_1 \cdot \tau}{K_2 \cdot S} \quad (2.8.7)$$

kjer je:

- η viskoznost (kg/m s)
- σ strižna napetost (N/m<sup>2</sup>)
- γ strižno razmerje
- τ torzijski moment (J)
- S kotna hitrost rotorja (s<sup>-1</sup>)
- K<sub>1</sub> konstanta 1
- K<sub>2</sub> konstanta 2

### 3 Eksperimentalni del

Eksperimentalno delo sem opravil na Fakulteti za kemijo in kemijsko tehnologijo in na Fakulteti za strojništvo Univerze v Mariboru.

#### 3.1 Materiali

Uporabljeni materiali oziroma kemikalije za izvedbo eksperimentalnega dela so bile: koruzni škrob, glicerol, nanodelci (MFC, LDH in HDNPS). Vse navedene kemikalije in materiali so bili dobavljeni s strani proizvajalca Sigma – Aldrich, razen nanodelcev (MFC, HDNPS ter LDH), od katerih je bil prvi pripravljen v Innventia, Švedska in ostala dva na Univerzi Aveiro, Portugalska. Preostali potrošni material in osnovno laboratorijsko opremo je dobavilo podjetje Mikro + Polo.

##### 3.1.1 Steklovina

- Merilne čaše (20, 50, 100, 150, 250, 400, 600, 1000 ml)
- Bireta 50 ml
- Merilni valj 100 ml
- Steklena palčka
- Lijak
- Mešalčki vseh velikosti
- Žličke

##### 3.1.2 Laboratorijska oprema in aparature

- Kuhinjski mešalec z rezilom na dnu posode
- Laboratorijski mešalnik za 150 ml čaše
- Laboratorijsko mešalo z mešalčki
- Brabenderjev gnetilnik Plasti-corder PLE 330, proizvajalec Brabender OHG Duisburg
- Laboratorijska stiskalnica

- Naprava za izrisovanje grafov – »rekorder«
- Analizni aparaturi DSC in TGA, proizvajalec Mettler Toledo
- Analizna aparatura SEM Quanta, proizvajalec FEI company
- Analizna aparatura ATR-FTIR, proizvajalec Perkin Elmer
- Aluminijeve posodice za merjenje prepustnosti vlage z vlažilno komoro in sušilnikom, proizvajalec Rycobel group

## **3.2 Laboratorijske metode**

### **3.2.1 Priprava vzorcev**

Izhodiščni vzorec je bil pripravljen iz koruznega škroba, glicerola, Mili-Q vode in nanodelcev (MFC, LDH in HDNPS). K čistemu koruznemu škrobu smo dodajali sestavine v razmerjih glede na začetno suho maso. Večinoma smo preiskovali vzorce s 40% in 50% vsebnostjo glicerola in 5% do 10% vsebnostjo vode.

Priprava vzorca je potekala v kuhinjskem mešalniku. Škrob smo zatehtali neposredno v posodo mešalca. Glicerol in Mili-Q vodo smo predhodno zatehtali v isti čaši z mešalom in pustili, da se nekaj časa (3-5 minut) meša na laboratorijskem mešalniku. Z dobro premešano raztopino glicerola smo napolnili bireto in jo nastavili na posodo mešalnika, kot kaže slika 3.2-1. Iz birete smo raztopino spuščali po kapljicah, da smo dosegli ustrezno homogenost. Hitrost in čas mešanja smo prilagajali uspešnosti homogenizacije mešanice, v odvisnosti od sestavin vzorca. Po izpraznitvi birete smo mešanico pustili mešati še dodatnih 10 min. Nato smo celotno vsebino stresli v čisto čašo ter jo pokrili s para filmom. Vsak vzorec smo pred nadaljnjo uporabo pustili počivati 24 h.

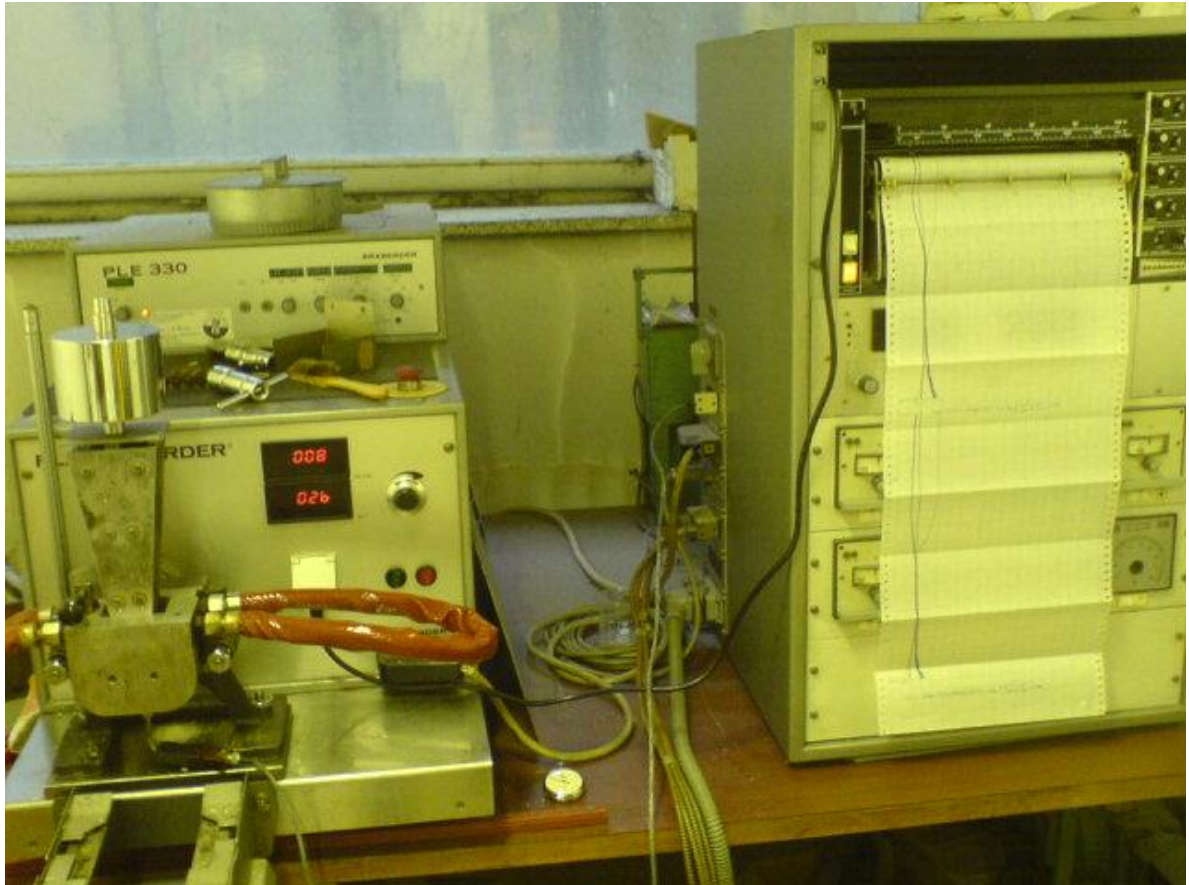




Slika 3.2-1: Mešanica škroba pripravljena v improviziranem kuhinjskem mešalniku – tekočino (glicerol + H<sub>2</sub>O) skozi bireto počasi dodajamo na trdno snov

### 3.2.2 Obdelava in priprava vzorcev

Vzorci smo obdelovali v Brabenderjevem gnetilniku in na laboratorijski stiskalnici. Za različne sestave vzorcev smo ugotavljali vpliv temperature v gnetilniku, vpliv števila obratov gnetilnika in vpliv temperature stiskalnice. Slika 3.2-2 prikazuje Brabenderjev gnetilnik na levi in izrisovalec grafov na desni strani.



Slika 3.2-2: Brabenderjev gnetilnik na levi in grafični prikaz meritev na desni strani

Čelna plošča Brabenderjevega gnetilnika vsebuje naslednje elemente upravljanja:

- tipka za vklop (zelena)
- tipka za izklop (rdeča)
- potenciometer z naravnalnim gumbom za brezstopenjsko namestitev števila vrtljajev in sicer od 10 do 250  $\text{min}^{-1}$
- digitalno kazalo za vrtilni moment v Nm
- digitalno kazalo za število obratov v  $\text{min}^{-1}$
- centralna stikalna povezava za vhod in izhod podatkov
- vtičnica za priključek dodatnih naprav
- vklopno in izklopno stikalo za merjenje vrtilnega momenta
- uravnalni potenciometer »80%«
- stikalo za izbiro načina obratovanja

- stopenjsko stikalo za dušenje
- stopenjsko stikalo za »0« točko podtlaka
- stopenjsko stikalo za izbiro merilnega območja
- kontrolna luč za merjenje vrtilnega momenta v kpm[12]

Pred pričetkom gnetenja smo izvedli kalibracijo in nastavitve parametrov kot so: temperatura gnetenja, število obratov in območje vrtilnega momenta. Pred vsako obdelavo vzorcev smo na izrisovalnem papirju ročno označili sestavo vzorca in pogoje obdelave kot je temperatura gnetenja, število obratov, čas gnetenja in maso vzorca, ki smo jo dali v gnetilnik. Prav tako smo predhodno segreli peč na doseženo konstantno temperaturo. Preizkušali smo temperature med 90 °C in 160 °C. Vse zatehtane mase vzorcev so znašale 60 g in smo jih določili s tehtanjem na tehtnici KERN EG 4200-2NM proizvedene s strani Kern & Sohn. Dodatno smo tudi preverjali temperaturo z zunanjim merilcem. Število obratov je znašalo 25 rpm, 40 rpm, 60 rpm ali 80 rpm. Pred pričetkom polnjenja instrumenta smo nastavili minimalno mešanje, da se komora lažje napolni med dodajanjem vzorca. Ko smo izpraznili celotno vsebino čaše, smo zaprli komoro s posebnim pokrovom ter pričeli meriti čas gnetenja, ki je znašal 20 ali 30 min ob nespremenjenih pogojih delovanja. Med postopkom smo nadzorovali delovanje in kontrolirali vse parametre, predvsem temperaturo in izrisovanje. Po preteku časa gnetenja smo izklopili gnetilnik in snemalec zapisa – rekorder. Umaknili smo utež ter žrelo skupaj s pokrovom. Pomembno je, da smo to naredili hitro, saj je vedno ostalo nekaj nezgnetenega oziroma neobdelanega škroba na stenah posode gnetilnika, ki je lahko padel ob stresanju na vzorec ter tako vplival na homogenost vzorca in čistost gnetilne posode. Razliko med nezreagiranim škrobom in vzorcem tudi zlahka opazimo, saj je neobdelan škrob beli prah, medtem ko je vzorec lepljiv prozoren material. Zahtevano je ustrezno vzdrževanje mehanskih delov, na vsakih 500 delovnih ur je potrebno na gibljive dele nanesti toplotno obstojno mast.



Slika 3.2-3: Laboratorijska stiskalnica

Naslednja stopnja obdelave vzorca je potekala na laboratorijski stiskalnici, ki je prikazana na sliki 3.2-3, kjer smo vzorce stiskali pri enaki temperaturi kot pri gnetenju (140, 150 in 160 °C) in še pri povišani temperaturi, ki je znašala za 25 °C več kot pri gnetenju (165, 175 in 185 °C). Zaradi hitrega ohlajevanja in s tem strjevanja vzorca po končanem gnetenju je bilo pomembno, da smo vzorec z gnetilnika odstranili čimprej in ga prinesli na ploščo v stiskalnici. Lepljivost vzorca še dodatno poveča težave. Obdelan škrobni vzorec smo tako najprej zbrali na pločevinasti podlagi ter ga nato položili v okvir za stiskanje materiala med dvema ravnima, pomičnima ploščama za stiskanje. Pomembno je, da smo ga ustrezno razporedili in sicer tako, da smo ga pozicionirali na sredino plošče, saj se tako razlije po celi dolžini in širini, ko stiskamo. V kolikor smo si pomagali z rokami, smo morali biti zelo previdni, saj so bile plošče stiskalnice segrete med 125 °C in 165 °C. Vse vzorce smo stiskali 3 minute pri 150 barih. Pri tem smo neprestano kontrolirali spreminjanje tlaka, ki se je lahko med procesom zniževal. Po končanem stiskanju smo odstranili okvir s podlagama iz stiskalnice na delovno površino ter počakali 10 do 20 s, da se je le ta nekoliko



ohladi. Film smo iz okvirja po robovih odrezali z rezilom in dobili pravokotni film kot kaže slika 3.2-4. Vsak film smo s tankim pisalom označili s sestavo vzorca in pogoji obdelave.



Slika 3.2-4: Končen material po obdelavi - gnetenju in stiskanju vzorca

Po končanem postopku smo gnetilnik temeljito očistili zaradi ostankov materiala – zmes se je ohladila in postala trda, zato je bilo čiščenje zahtevno. Vijake iz gnetilnika smo odstranili in jih dali v vodo s čistilom. Po določenem času smo jih temeljito očistili z noži in bombažnimi krpami. Tudi komoro smo namakali z vodo ter čistilom. Postopek čiščenja je trajal približno 30 min po vsakem vzorcu.

### **3.2.3 Merjenje z diferenčno dinamično kalorimetrijo (DSC) in termogravimetrično analizo (TGA)**

Analize smo izvedli na instrumentu Mettler Toledo 851, Mettler DSC 20 standardna celica s procesorjem TC 10 A. Kalibracija je bila izvedena s standardom indij. Za referenco je bila

uporabljena prazna 100  $\mu\text{m}$  aluminijeva posodica. Analiza je bila izvedena v temperaturnem območju med 25 in 600  $^{\circ}\text{C}$ . Stopnja testiranja je bila 10  $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ . Zatehtana masa vzorca je bila med 15 in 25 mg.

### **3.2.4 Merjenje z ATR-FTIR spektroskopijo**

Metoda ATR infrardeča spektroskopija je bila uporabljena za določitev strukturnih sprememb. Analize smo izvajali na Perkin-Elmer Spectrum one FTIR spektrometru, opremljenim z Golden Gate ATR in diamantnim kristalom. Vsak vzorec je bil posnet 16-krat, pri valovnih dolžinah od 650 do 4000  $\text{cm}^{-1}$ .

### **3.2.5 Merjenje z vrstičnim elektronskim mikroskopom (SEM)**

Suh vzorec smo nastavili na obojestranski nosilec, ki je napršen oziroma prekrit z zlatom. Vzorec smo opazovali pod mikroskopom (FEI Quanta 200 3D) z uporabo odbitih elektronov (BSE) in sekundarnih elektronov (SE) pri različnih povečavah do 3000 krat.

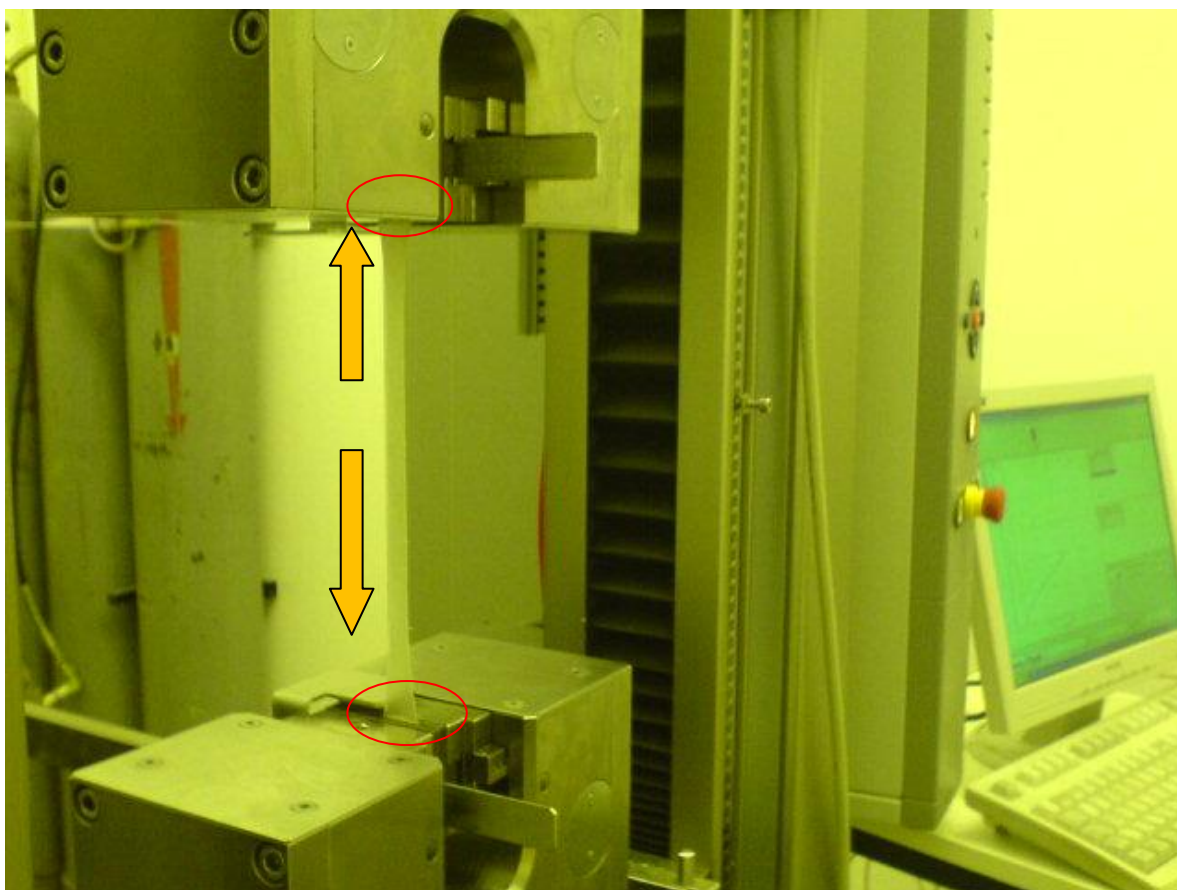
### **3.2.6 Merjenje natezne trdnosti**

Natezna trdnost in pretržni raztezek sta bila določena po ASTM D 638 standardu[25] z napravo Zwick/Roell ZO 10. Merjenje je potekalo pod pogoji sobne temperature 22  $^{\circ}\text{C}$ , natezne stopnje 0,025  $\text{sec}^{-1}$  (hitrost deformacije  $v = 50 \text{ mm}/\text{min}$ ) in predhodne obremenitve 5 N. Filmi so bili shranjeni 14 dni v kontrolirani atmosferi pri 20  $^{\circ}\text{C}$  in 65% relativni vlažnosti pred testiranjem.

Pred merjenjem natezne trdnosti smo pripravili vzorce enako kot je bilo predhodno opisano v poglavju 2.4 in je prikazano na sliki 2.3-2. Vzorce smo si pripravili na stiskalnici z ostrim modelom točno definirane oblike, pri nizkem tlaku (1 do 5 barov) in temperaturi nižji od 30  $^{\circ}\text{C}$ , saj se vzorec lahko drugače zlepi ali spremeni notranjo strukturo in rezultati merjenja niso zanesljivi. Izmerjen vzorec smo z rezila ročno odstranili ter ga označili enako kot filme na robovih modela. Pomembno je, da ostane sredina vzorca nepopisana in nedotaknjena, ker je to predel za določanje natezne trdnosti. Zgornji in spodnji del vzorca (2 do 3 cm) smo

zaradi lepljivosti zalepili oziroma prekrili z lepilnim trakom, da smo se izognili kasnejšim težavam na napravi za natezno trdnost.

Natezno trdnost smo merili na Fakulteti za gradbeništvo, Univerze v Mariboru, v laboratoriju za preiskave gradbenih materialov in konstrukcij. Za vsak vzorec smo najprej izmerili debelino z mikrometrom, ki smo jo zabeležili v programu za merjenje natezne trdnosti. Nastavili smo tudi začetno meritveno moč, ki je za tovrstne polimere minimalna. Zgornji in spodnji del vzorca smo zataknili v primeže naprave, pri tem smo posebej pazili na varno delo. Vzorec smo morali poravnati vertikalno oziroma pod kotom  $90^\circ$  na vrhjo oziroma spodnjo stranico. Med potekom preizkušanja trdnosti je zelo pomembno, da vlek poteka pod ničelnim kotom, saj bi v nasprotnem primeru lahko imeli nezanesljive in neponovljive rezultate meritev. Natezna trdnost traja vse do pretrga vzorca, ki ga zazna in zabeleži računalnik. Slika 3.2-5 prikazuje napravo za merjenje natezne trdnosti v postopku meritev.



Slika 3.2-5: Prikaz merjenja natezne trdnosti vzorca

### 3.2.7 Merjenje prepustnosti vodne pare skozi vzorec

Stopnja prenosa vodne pare je bila določena v skladu z ASTM E96-95 standardom[26]. Slika 3.2-6 prikazuje klima komoro, kjer smo izvajali eksperimente.



Slika 3.2-6: Klima komora

Film smo izrezali v obliki kroga, s premerom 7 cm tako, da se je prilegal velikosti aluminijeve posodice, ki smo jo uporabili za določitev prepustnosti vodne pare posameznih filmov. Izrezan film smo dali v klima komoro pri temperaturi 32 °C in 50 % relativne vlažnosti za 24 ur. V čašo iz borosilikatnega stekla smo stekali 45 g suhega  $\text{CaCl}_2$  in dali v sušilno komoro pri temperaturi 200 °C za 24 ur. Posušen  $\text{CaCl}_2$  smo prenesli v aluminijevo posodico s filmom, ki smo ga predhodno vložili med dva silikonska obroča in vse skupaj dobro zatesnili s pokrovom posodice. Celotno posodico smo stekali in jo prenesli v klima komoro pri temperaturi 32 °C in 50 % relativne vlažnosti. Po 24 urah smo vzorec ponovno stekali. Rezultat za stopnjo prenosa vodne pare smo določili iz povprečja treh meritev vsakega vzorca. Postopek ilustrativno prikazuje slika 3.2-7, kjer je v levi posodici viden  $\text{CaCl}_2$ , v desni pa vzorec s pokrovčkom. Vzorec se lahko v sušilni komori tudi pretrga, kar prikazuje posodica na sredini.



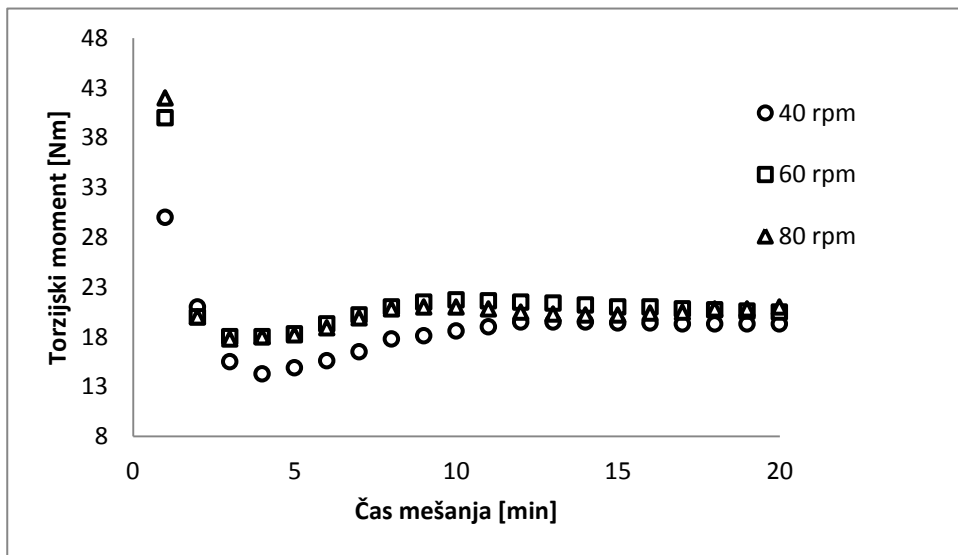


Slika 3.2-7: Merjenje prepustnosti vodne pare skozi vzorec

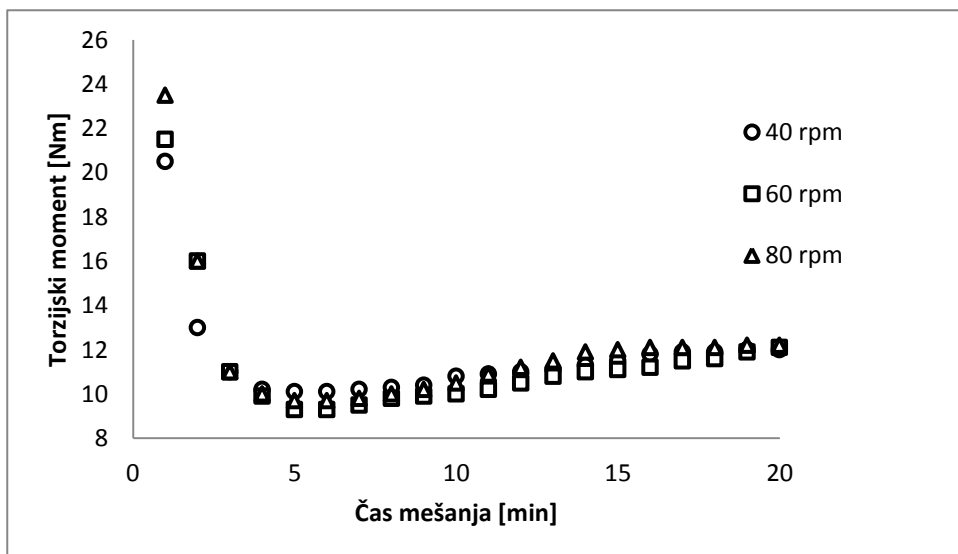
## 4 Rezultati in diskusija

### 4.1 Viskoznost in torzijski moment vzorcev

Gnetenje mešanic koruznega škroba s 40% in 50% vsebnostjo glicerola ter 5% vode kot kažeta sliki 4.1-1 in 4.1-2 je potekalo 20 min pri temperaturi 150 °C. Torzijski moment smo merili pri 40, 60 in 80 rpm. Po gnetenju smo vzorca prenesli v laboratorijsko stiskalnico in stiskanje izvedli pri 150 °C in 150 bar za 3 min.

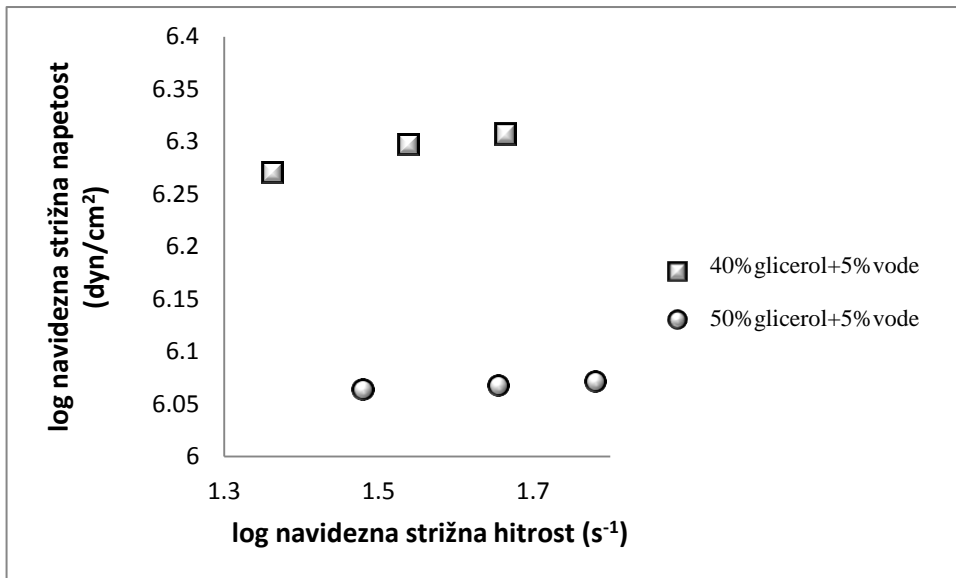


Slika 4.1-1: Primerjava torzijskih momentov mešanice koruznega škroba, 40% glicerola in 5% vode pri različnih obratih

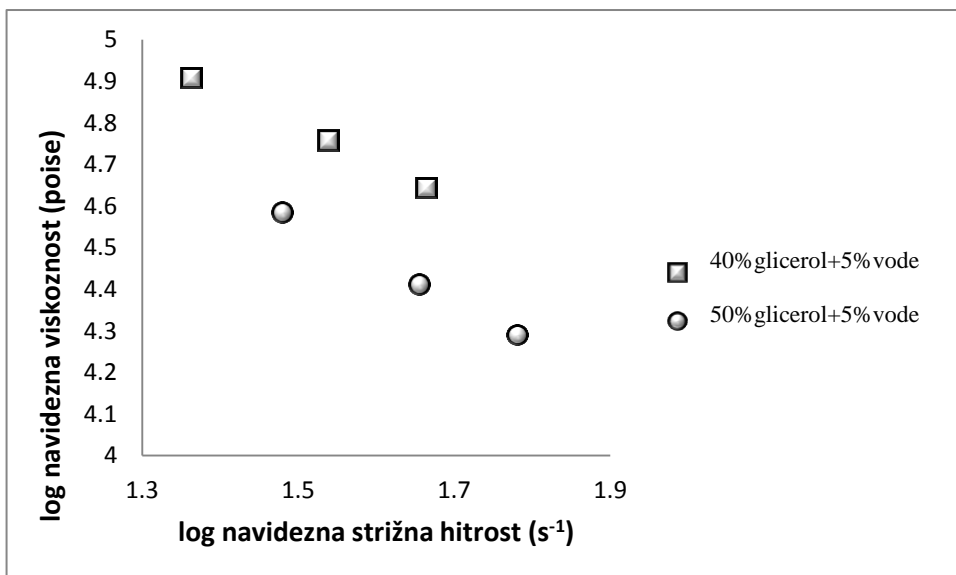


Slika 4.1-2: Primerjava torzijskih momentov mešanice koruznega škroba, 50% glicerola in 5% vode pri različnih obratih

Iz slik 4.1-1 in 4.1-2 lahko vidimo, da je torzijski moment škrobne mešanice s 40% glicerola večji od mešanice s 50% glicerola. Že sama sestava škrobne mešanice s 40% glicerola je bila na otip trša v primerjavi s 50% sestavo glicerola iz česar lahko sklepamo, da je navor večji in posledično tudi viskoznost. Za izračun viskoznosti smo uporabili formule iz poglavja 2.8 in izračunali vrednosti, ki so prikazane na slikah 4.1-3 in 4.1-4.



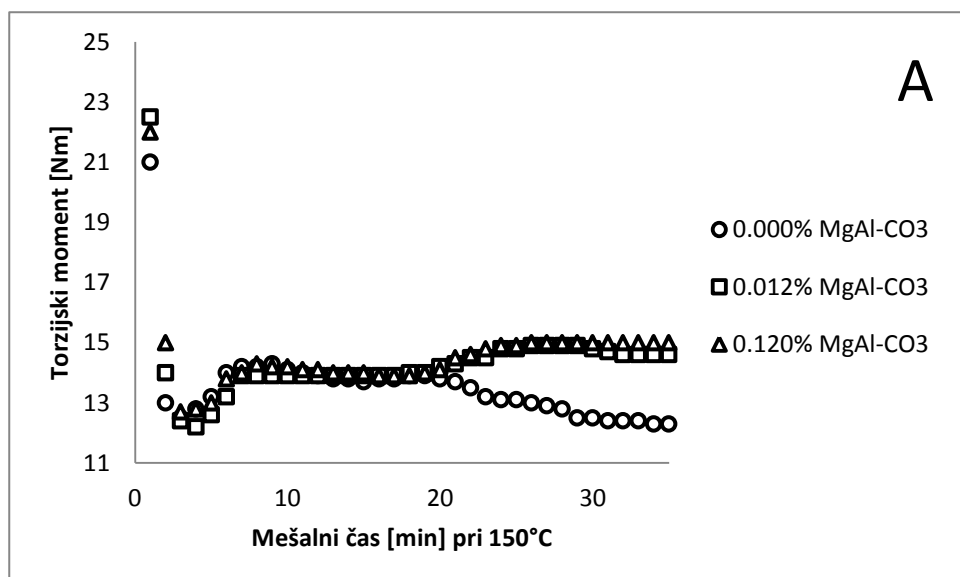
Slika 4.1-3: Logaritmično razmerje med strižno napetostjo in strižno hitrostjo

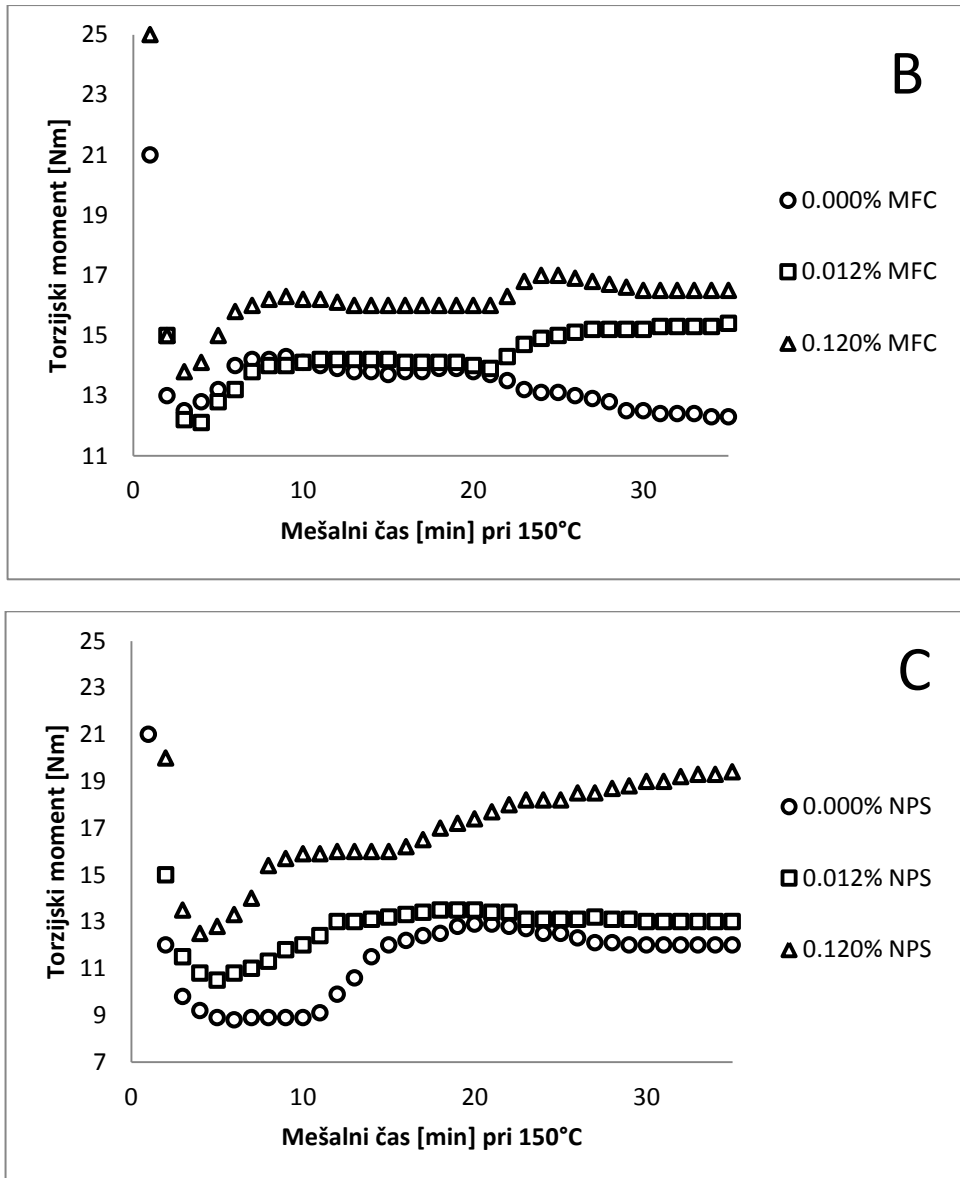


Slika 4.1-4: Logaritmično razmerje med viskoznostjo in strižno hitrostjo

Slika 4.1-3 prikazuje variacijo strižne napetosti v odvisnosti od strižnega razmerja za mešanice koruznega škroba in glicerola. Strižna napetost in strižna hitrost sta bili izračunani z enačbama 2.7.2 in 2.7.3. Viskoznost je bila določena z razmerjem med strižno napetostjo in strižno hitrostjo z enačbo 2.7.7. Preučevane mešanice koruznega škroba z glicerolom so bile dovolj toge, da so se lahko zoperstavile določenemu nivoju trajne deformacije. Slika 4.1-4 prikazuje variacijo viskoznosti v odvisnosti od hitrosti obratov in strižne hitrosti. Podatki so bili zbrani pri 150 °C pri različnih strižnih hitrostih (18-50 s<sup>-1</sup>). Iz krivulje na sliki 4.1-4 je razvidno, da se viskoznost zmanjšuje pri povečevanju strižne hitrosti. Takšnemu materialu pravimo, da ima pseudoplastične karakteristike. Glicerol je sestavljen iz treh ogljikovih atomov na katerih so vezane tri alkoholne skupine. Njegova vloga je pospešiti mobilnost molekul škroba in tako prekinjati ter ponovno vzpostaviti interakcije med polimeri, vključno z vodikovimi vezmi, van der Waalsovimi silami in ionskimi silami. Zaradi linearnosti molekule glicerola se z lahkoto pomeša med proteinski polimer in tako izboljšuje viskozne lastnosti, kar je tudi razvidno iz meritev na sliki 4.1-4. Razberemo lahko tudi, da ima hitrost mešanja prav tako vpliv na viskoznost. Pri 40 rpm je viskoznost večja kot pri 60 ali 80 rpm, se pravi da z večanjem števila obratov viskoznost pada.

K mešanici koruznega škroba smo dodali različne nanodelce (MFC, HDNPS in LDH) v različnih količinah kot prikazuje slika 4.1-5.



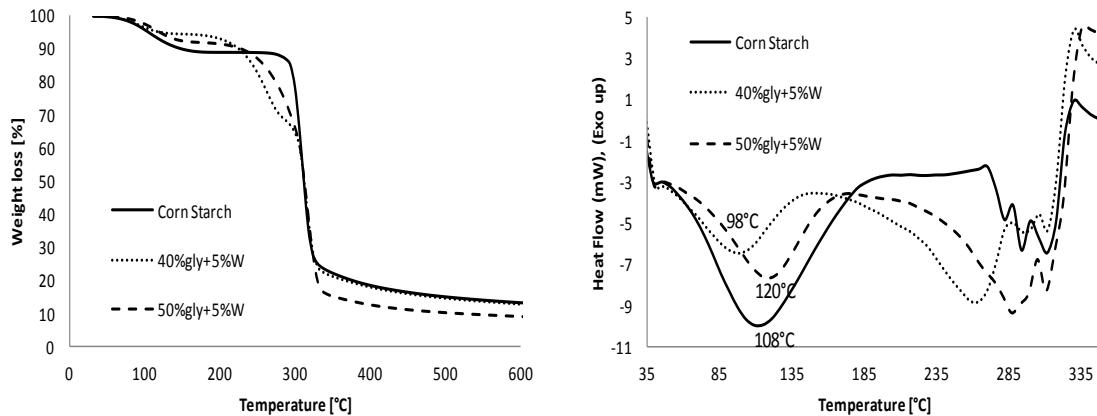


Slika 4.1-5: Torzijski momenti mešanice koruznega škroba, 50% glicerola in 5% vode z različnimi količinami dodatkov LDH (A), MFC (B) in HDNPS (C)

Slika 4.1-5 prikazuje krivuljo torzijskega momenta mešanice koruznega škroba, s 50% glicerolom in 5% vode z različnimi sestavami oziroma dodatki nanodelcev. Iz krivulj na slikah 4.1-5 je razvidno, da se torzijski moment mešanice dviguje z večanjem koncentracij nanodelcev. Razlog za naraščanje torzijskega momenta s količino nanodelcev je povečevanje trenja v sistemu. Prav tako lahko ugotovimo, da je viskoznost mešanice z nanodelci višja kot pa brez njih.

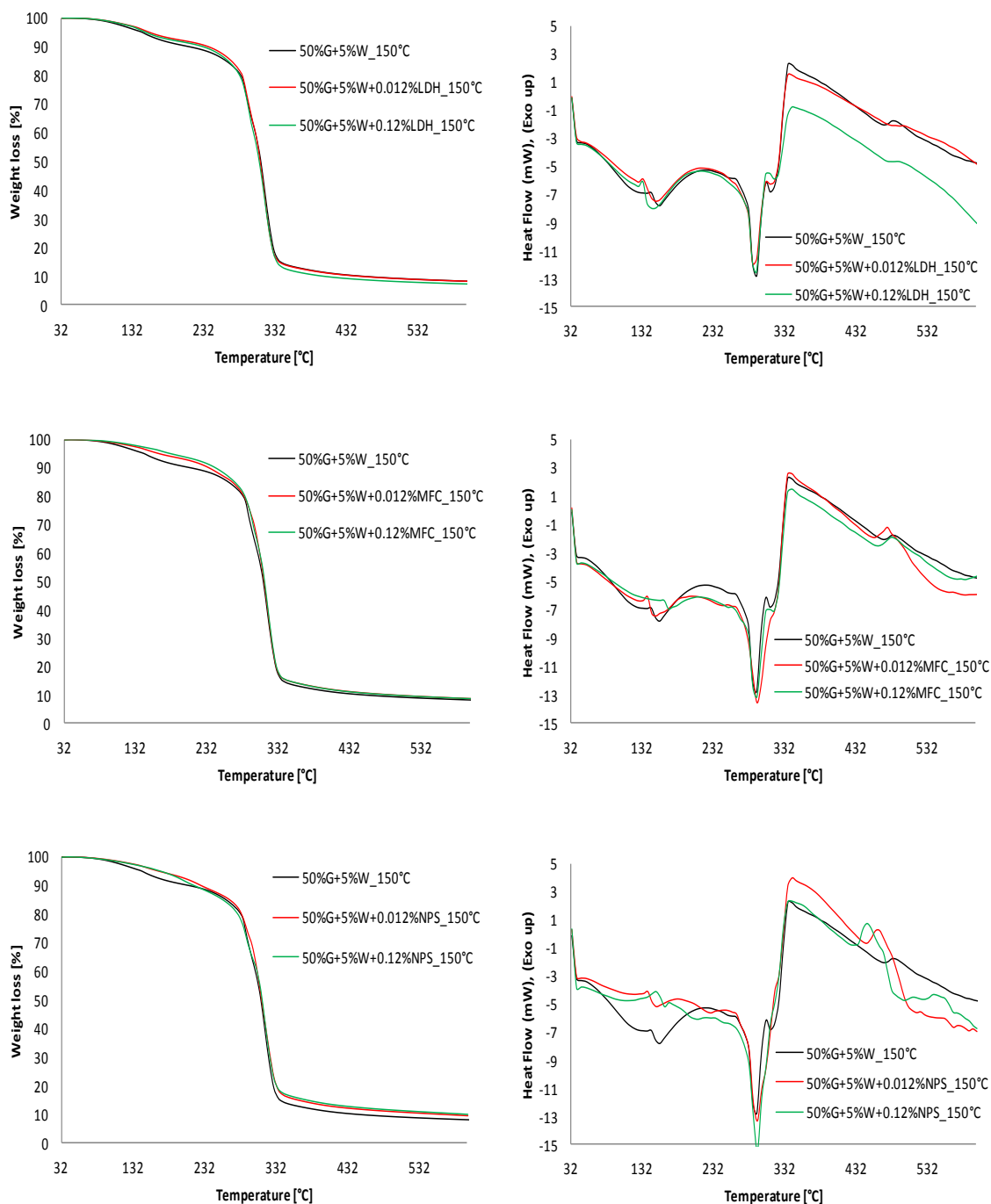
## 4.2 Diferenčna dinamična kalorimetrija (DSC) in termogravimetrična analiza (TGA) filmov

Termične lastnosti mešanic in končnih filmov smo določili z uporabo diferenčne dinamične kalorimetrije (DSC) in termogravimetrične analize (TGA).



Slika 4.2-1: Krivulja TGA in DSC za vzorce pripravljene iz mešanic koruznega škroba, glicerola in vode za neobdelan vzorec (brez predhodne temperaturne obdelave ali stiskanja)

Slika 4.2-1 prikazuje rezultate TGA in DSC analize vzorcev pripravljenih iz mešanice koruznega škroba, glicerola in vode ter samo koruznega škroba brez dodatkov. Endotermični vrh v območju med 60 in 190 °C lahko pripišemo izgubi vode in predstavlja potrebno energijo za uparjevanje prisotne vode v mešanici koruznega škroba. Iz DSC grafa je razvidno, da ima širok endotermični vrh za čisti škrob veliko večji vrh v primerjavi s škrobno mešanico glicerola in vode. Razliko pripisujemo izgubam vode. Iz analiz obeh grafov ugotovimo, da glicerol veže vodo nase s pomočjo vodikovih vezi in tako onemogoči precejšen del izparjevanja vode.[8]



Slika 4.2-2: Krivulje TGA in DSC za filme narejene iz mešanice koruznega škroba, glicerola in vode z dodatki nanodelcev pri gnetenju pri 150 °C, 80 rpm za 35min in stiskanje pri 150 °C, 150 bar za 3min

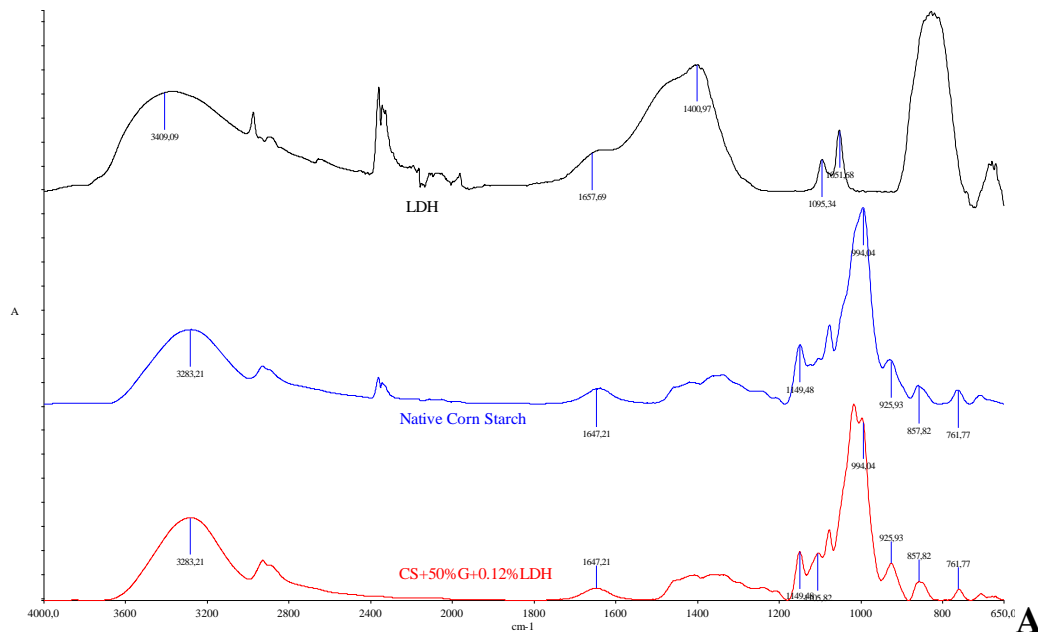
Slika 4.2-2 prikazuje rezultate TGA in DSC analize filmov narejenih iz mešanice koruznega škroba, glicerola in vode z različnimi dodatki nanodelcev koncentracije 0,012% in 0,12% po temperaturni obdelavi pri 150 °C za 35 min in stiskanju pod 150 bar pri 150 °C za 3 min. Vključitev nanodelcev LDH, MFC in HDNPS ni vplivala na lastnosti

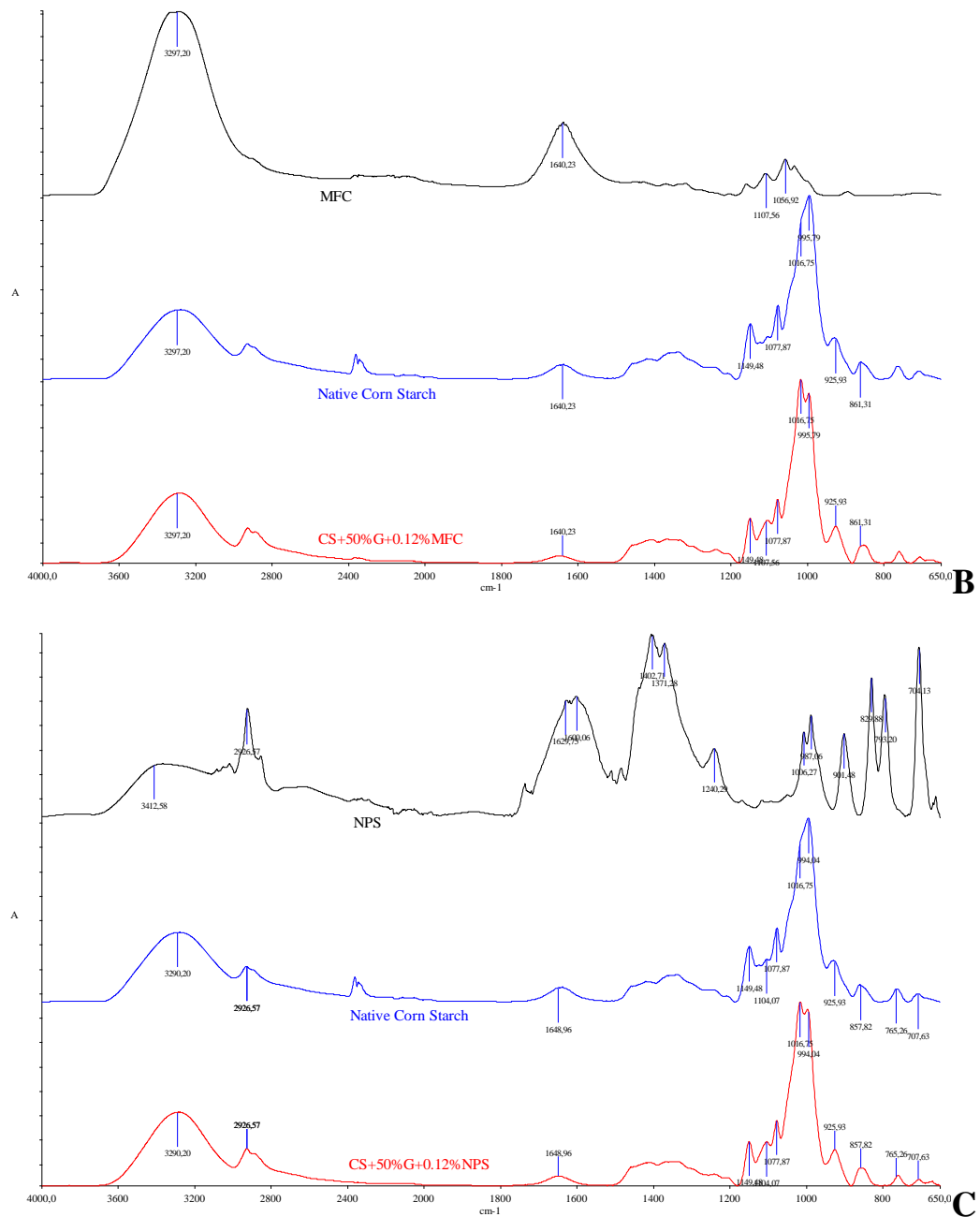
temperaturne degradacije, kot prikazuje krivulja TGA. Pojavile so se le majhne razlike za boljšo stabilizacijo materiala v primeru vključitve HDNPS nanodelcev pri DSC analizi, kjer vidimo zelo majhno endotermno odstopanje. Iz grafov je razviden tudi steklasti prehod, v katerem snov prehaja iz trdnega steklastega stanja v razmehčano stanje, ki pa ga v HDNPS primeru skorajda ni oziroma je zelo majhen. Posledica tega je manjša toplotna kapaciteta, mobilnost molekul ter manjša možnost rekristalizacije.



### 4.3 ATR-FTIR spektroskopija

ATR-FTIR spektroskopija je bila uporabljena za raziskavo sprememb v strukturi škroba na kratki molekularni razdalji in za identifikacijo potencialnih interakcij med škrobom, glicerolom in posameznimi nanodelci. Slika 4.3-1 prikazuje ATR-FTIR spektre čistega škroba, posameznih nanodelcev in stisnjenih škrobovih filmov z vsebnostjo nanodelcev (LDH, MFC in HDNPS). Koruzni škrob prikazuje vezi pri  $928$ ,  $990$ ,  $1077$  in  $1149$   $\text{cm}^{-1}$  (C-O vez),  $1640$   $\text{cm}^{-1}$  (vezana voda),  $2929$   $\text{cm}^{-1}$  (C-H vez),  $3385$   $\text{cm}^{-1}$  (-OH skupine). Glicerol je zaznan pri  $1459$   $\text{cm}^{-1}$ . Nekatere vezi pri nizkih valovnih številih ( $860$ ,  $763$  in  $708$   $\text{cm}^{-1}$ ) so posledica kompleksne vibracijske oblike zaradi skeletne oblike vibracij glukoznega obroča. Pri nanodelcih so bile zaznane drugačne karakteristične vezi. Koncentracija  $0,12\%$  nanodelcev je bila prenizka za detekcijo karakterističnih vezi v filmu mešanice škroba. Nadalje z ATR-FTIR spektrom ni zaznani nobenih interakcij med koruznim škrobom in posameznimi nanodelci.

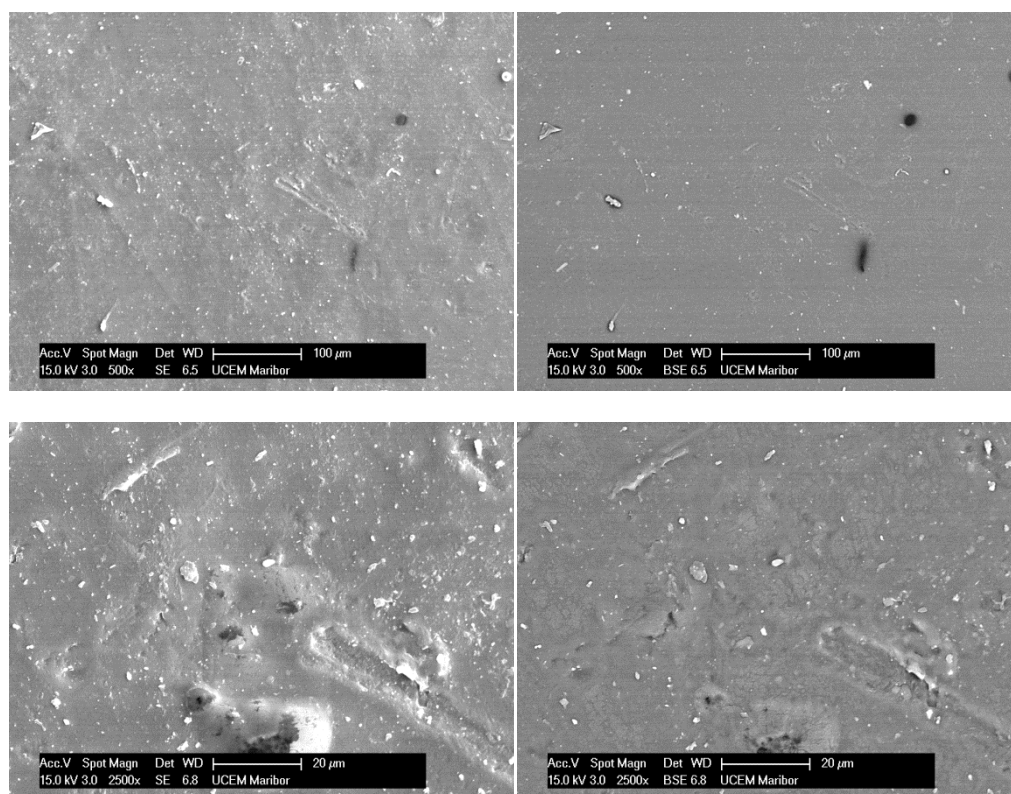




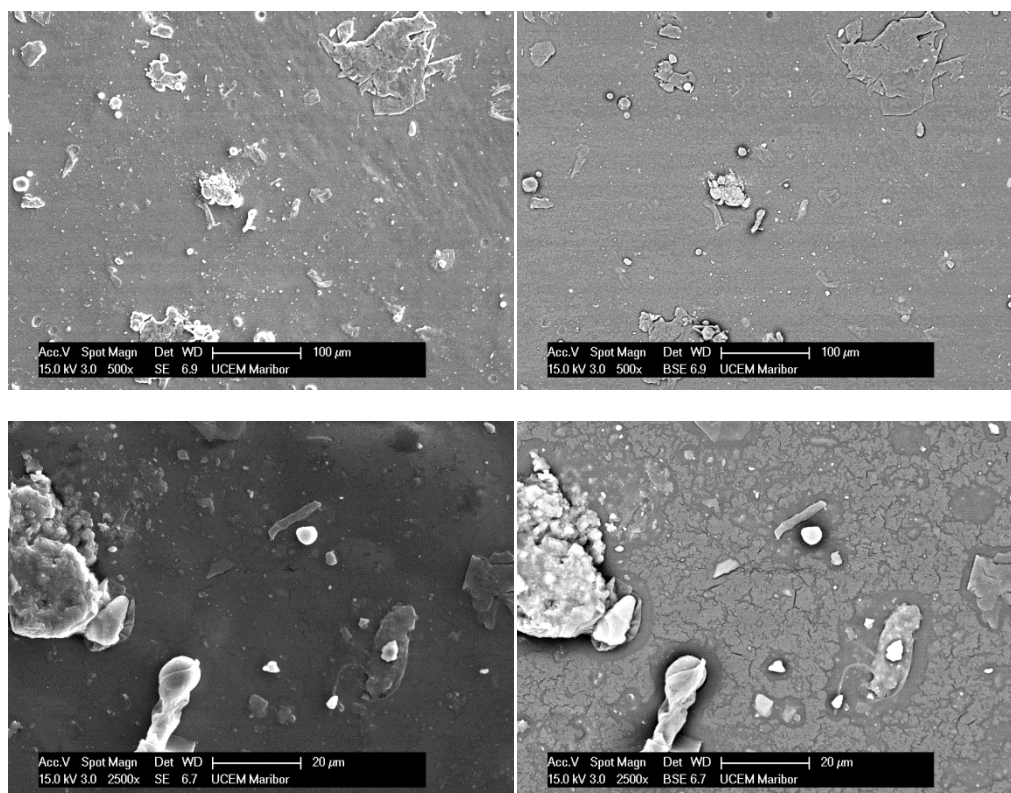
Slika 4.3-1: ATR-FTIR spekter čistega škroba, spekter čistih nanodelcev in spekter mešanice škroba z nanodelci LDH (A), MFC (B) in HDNPS (C) pri 150 °C obdelavi in 80 rpm za 35 min in stiskanju pri 150 °C in 150 bar za 3 min

#### 4.4 Vrstična elektronska mikroskopija

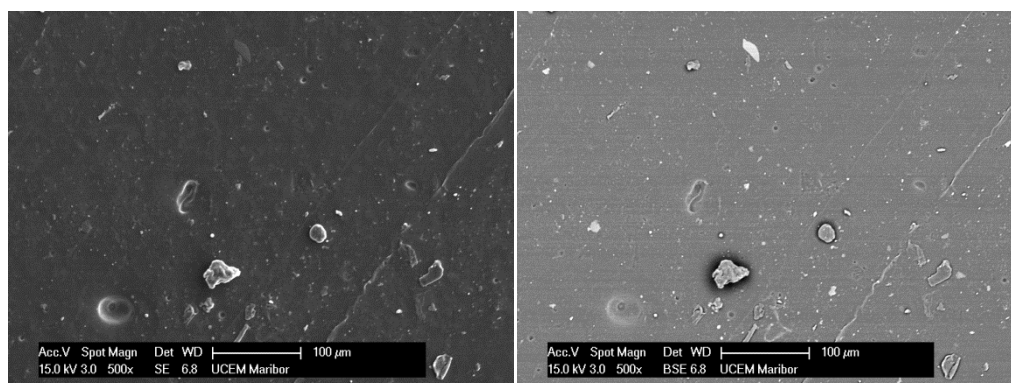
Vrstični elektronski mikroskop (SEM) smo uporabili za opazovanje morfološke mikrostrukture pripravljenih filmov. Vsi prikazani vzorci so bili narejeni pri enakih pogojih gnetenja in sicer pri temperaturi 150 °C za 35 min, pri 80 rpm ter enakih pogojih stiskanja (pri temperaturi 150 °C za 3 min pri 150 bar).

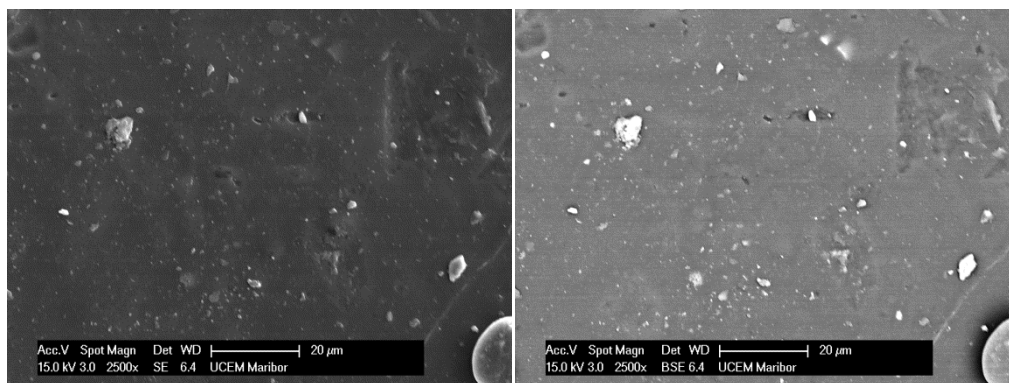


Slika 4.4-1: SEM posnetki filmov narejenih iz koruznega škroba, 50% glicerola in 5% vode (referenca). Levi posnetki so bili narejeni z uporabo sekundarnih elektronov (SE) in desni z uporabo odbitih elektronov (BSE). Zgornja posnetka sta narejena pri 500 kratni povečavi in spodnja pri 2500 kratni povečavi.

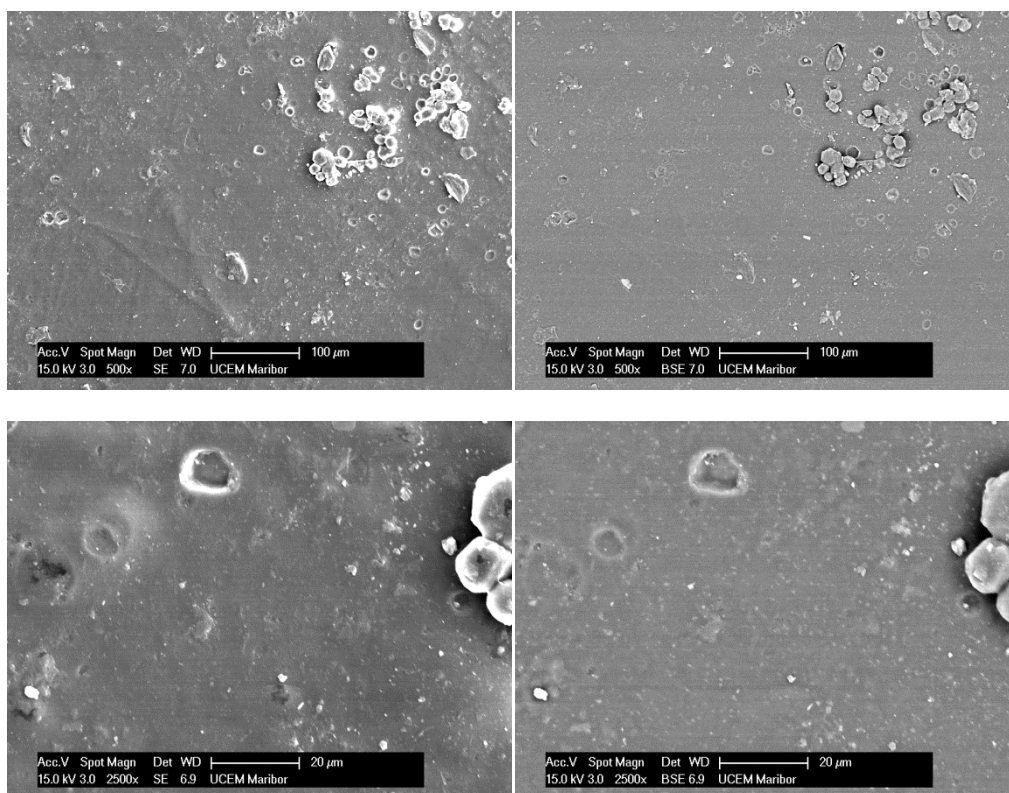


Slika 4.4-2: SEM posnetki filma narejenega iz koruznega škroba, 50% glicerola in 5% vode in 0,12% MFC. Levi posnetki so bili narejeni z uporabo sekundarnih elektronov (SE) in desni z uporabo odbitih elektronov (BSE). Zgornja posnetka sta narejena pri 500 kratni povečavi in spodnja pri 2500 kratni povečavi.



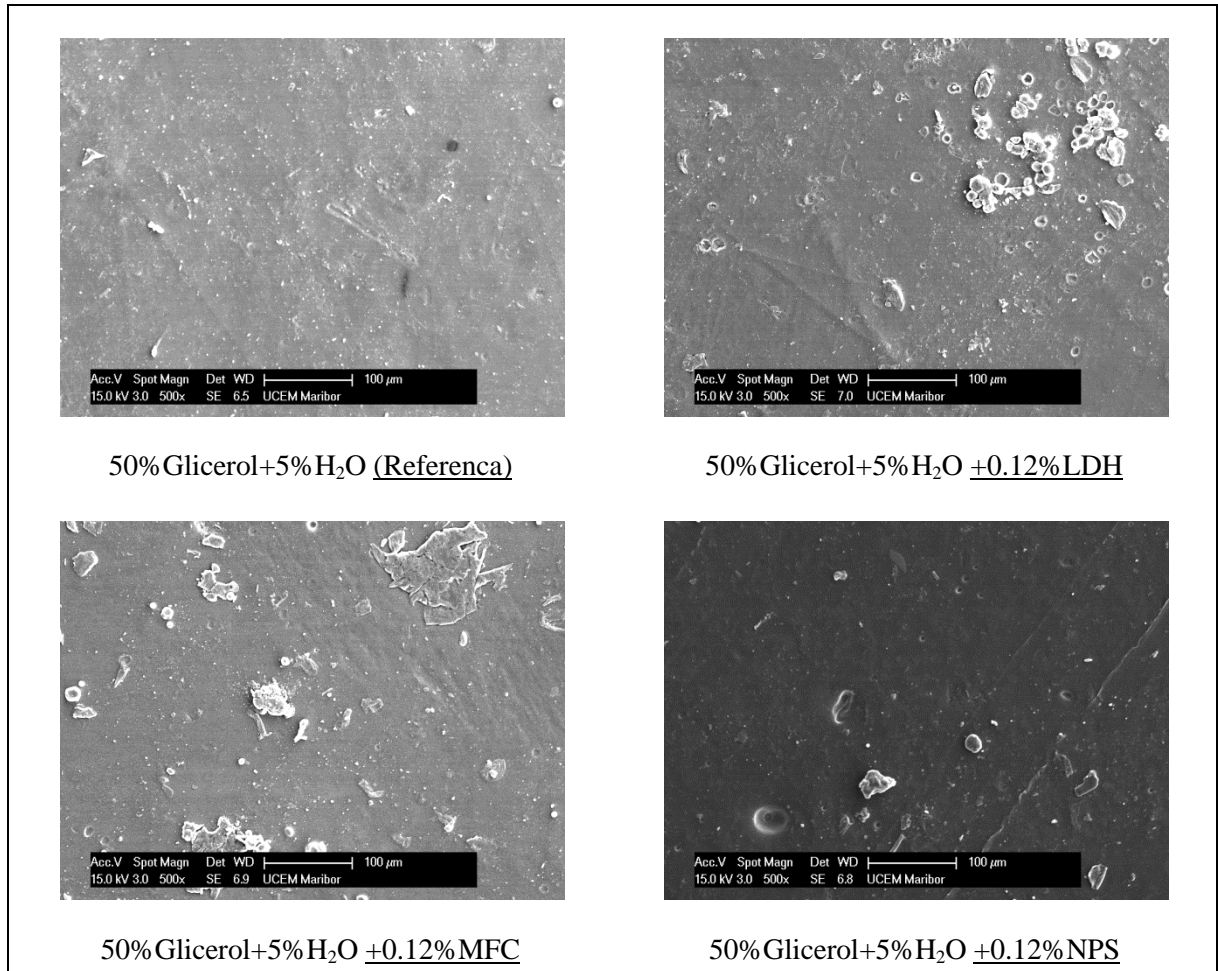


Slika 4.4-3: SEM posnetki filma narejenega iz koruznega škroba, 50% glicerola, 5% vode in 0.12% HDNPS. Levi posnetki so bili narejeni z uporabo sekundarnih elektronov (SE) in desni z uporabo odbitih elektronov (BSE). Zgornja posnetka sta narejena pri 500 kratni povečavi in spodnja pri 2500 kratni povečavi.



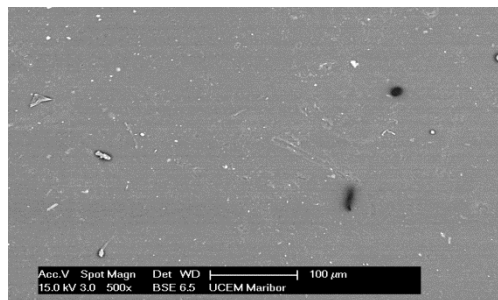
Slika 4.4-4: SEM posnetki filma narejenega iz koruznega škroba, 50% glicerola, 5% vode in 0.12% LDH. Levi posnetki so bili narejeni z uporabo sekundarnih elektronov (SE) in desni z uporabo odbitih elektronov (BSE). Zgornja posnetka sta narejena pri 500 kratni povečavi in spodnja pri 2500 kratni povečavi.

Na vseh SEM posnetkih lahko vidimo, da nismo dosegli željene homogenizacije, tako pri referenčnem materialu kot pri dodajanju nanodelcev, saj se tvorijo veliki agregati. Najbolj homogeniziran vzorec je referenčni film brez dodanih nanodelcev.

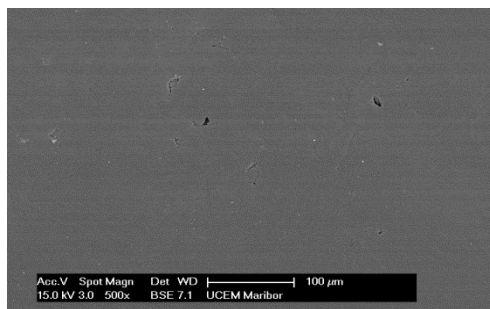


Slika 4.4-5: Primerjava SEM posnetkov referenčnega filma s filmi z dodatki različnih nanodelcev

Na sliki 4.4-5 so prikazani vzorci škrobnih filmov ob dodatku 0,12% nanodelcev. Razvidno je, da se homogenosti referenčnemu materialu še najbolj približajo nanodelci HDNPS, verjetno zaradi dobre dispergiraniosti v vodi. Najslabša homogenost je pri LDH filmu, saj so se nanodelci najtežje dispergirali v vodi in glicerolu. Z razliko od ostalih dveh se je MFC dispergiriral pod vplivom ultrazvoka. Vzrok slabi homogenizaciji lahko pripišemo tudi nizki kvaliteti oziroma omejenosti opreme za mešanje.



Koruzni škrob + 40% glicerol + 5% H<sub>2</sub>O



Koruzni škrob + 50% glicerol + 5% H<sub>2</sub>O

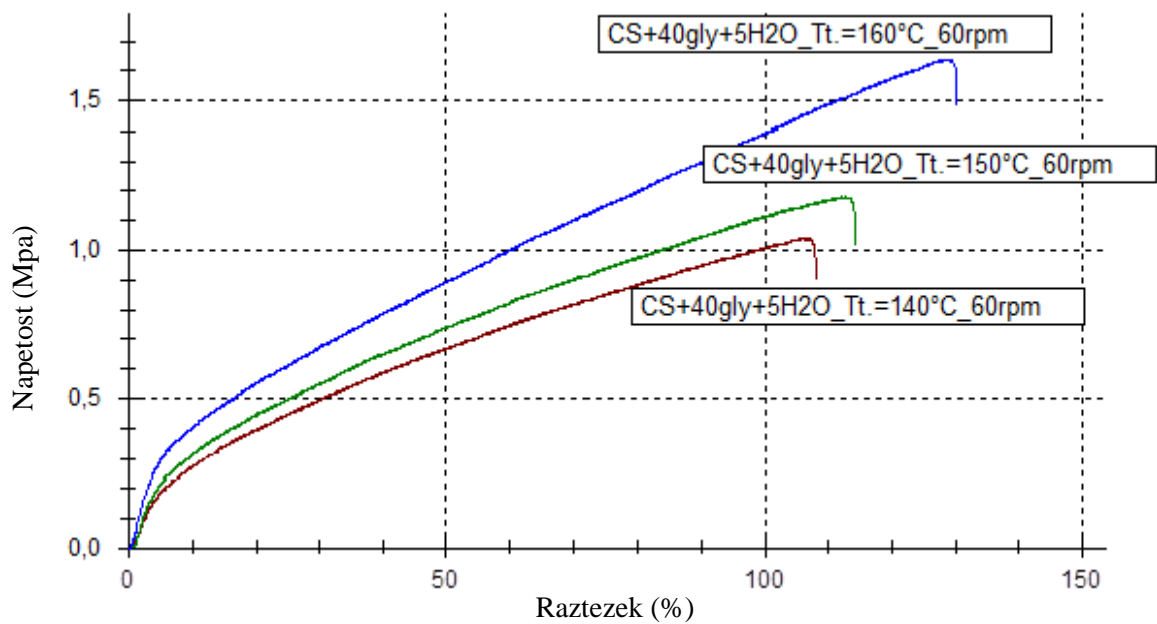
Slika 4.4-6: Posnetki filmov iz mešanice koruznega škroba, glicerola in vode gneteni pri 150 °C za 35 min in stisnjeni pri 150 °C za 3 min pri 150 bar

Slika 4.4-6 prikazuje SEM in fotografska posnetka filmov iz škroba s 40% in 50% glicerola, obdelana pod enakimi pogoji. Iz posnetkov je razvidno, da višja vsebnost glicerola zviša transparentnost oziroma prosojnost filma, vendar se zaradi velike vsebnosti glicerola znižajo mehanske lastnosti (glej poglavje 4.5).



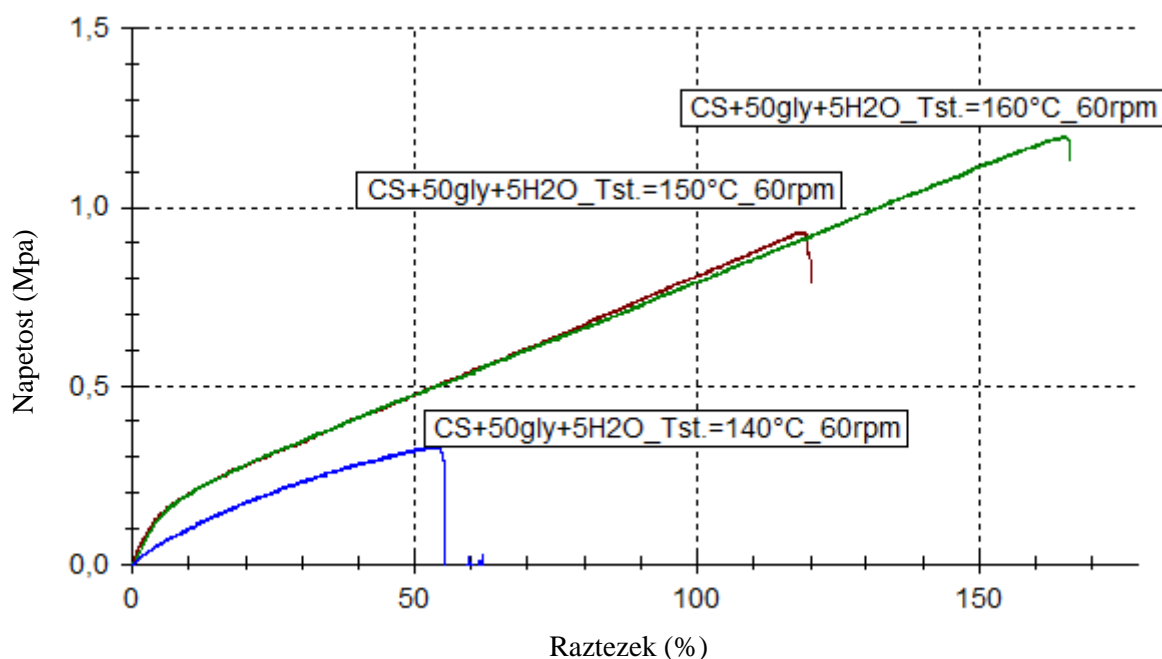
#### 4.5 Natezna trdnost in pretržni raztezek

Natezne lastnosti vzorcev filmov narejenih iz mešanice koruznega škroba in različne vsebnosti (40% in 50%) glicerola pri različnih temperaturah (140, 150 in 160 °C) gnetenja je prikazana na slikah 4.5-1 in 4.5-2. Vzorci so bili stiskani pri enakih temperaturah kot gneteni. V tabeli 4-2 je reprezentativna vrednost natezne trdnosti in pretržnega razteзка.



Slika 4.5-1: Natezne trdnosti filmov narejenih iz mešanice koruznega škroba z 40% glicerola in 5% vode, gnetenih 25 min pri 60 rpm in različnih temperaturah (140, 150 in 160 °C)



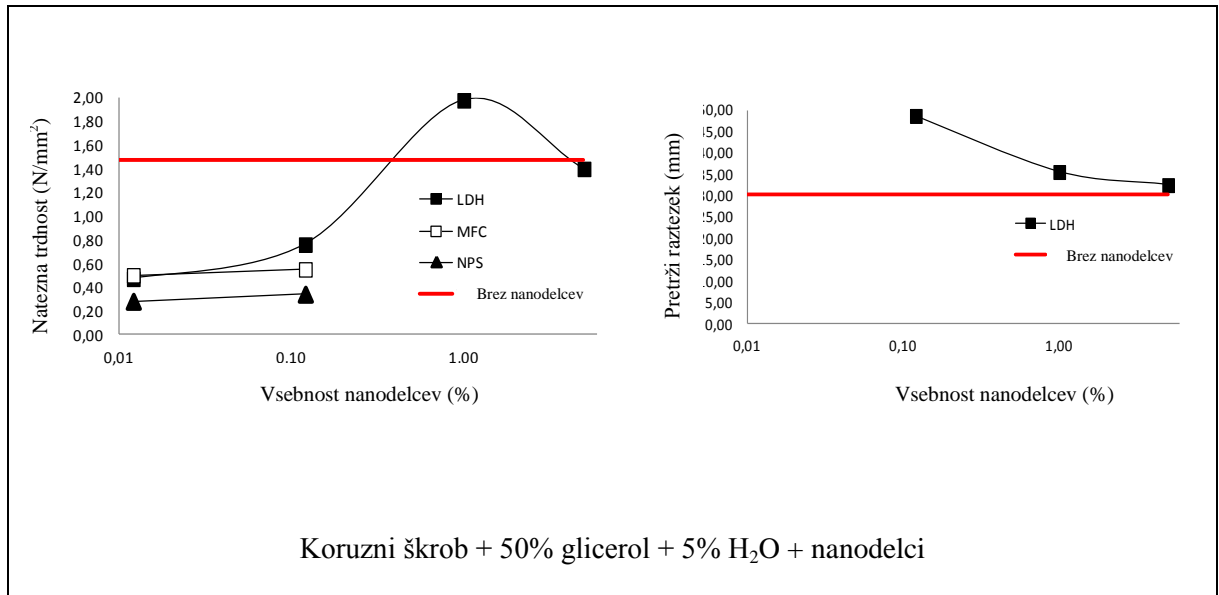


Slika 4.5-2: Natezne trdnosti filmov narejenih iz mešanice koruznega škroba s 50% glicerola in 5% vode, gnetenih 25 minut pri 60 rpm in različnih temperaturah (140, 150 in 160 °C)

Tabela 4-1: Natezne lastnosti filmov narejenih iz mešanice škroba in glicerola stisnjenih pri temperaturah 140, 150 in 160 °C. Rezultat predstavlja povprečno vrednost treh meritev.

Vzorec	Natezna trdnost (N/mm <sup>2</sup> )			Pretržni raztezek (%)		
	Stisnjen pri 140°C	Stisnjen pri 150°C	Stisnjen pri 160°C	Stisnjen pri 140°C	Stisnjen pri 150°C	Stisnjen pri 160°C
CS+40%G+5%H <sub>2</sub> O	1,04	1,18	1,64	108,04	114,29	130,25
CS+50%G+5%H <sub>2</sub> O	0,33	0,93	1,20	-	120,20	166,00

Iz slik 4.5-1 in 4.5-2 je razvidno, da z višanjem koncentracije glicerola trdnost filma pada medtem ko raztezek narašča. Prav tako je razvidno, da z višanjem temperature raste pretržna trdnost filma. Pri višjih temperaturah so filmi tako trdnejši kot tudi bolj raztezni. V tabeli 4-2 je prikazana primerjava natezne trdnosti in raztezka do pretrga med 40% in 50% vsebnostjo glicerola v filmu.

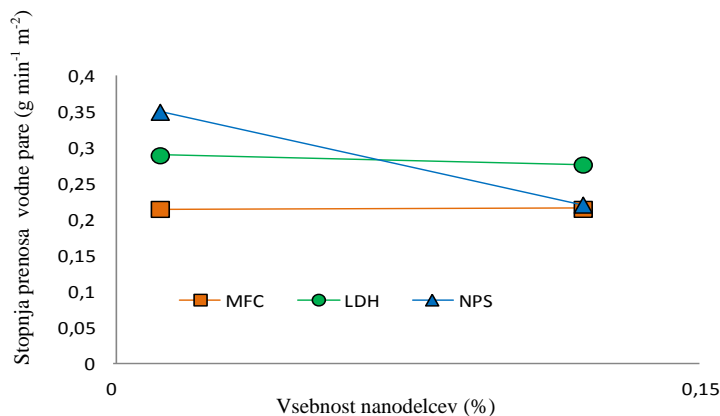


Slika 4.5-3: Primerjava natezne trdnosti in raztezka do pretrga za škrobove filme narejene s 50% glicerola, 5% vode in različno vsebnostjo nanodelcev

Mehanske lastnosti škrobovega filma brez in z vsebnostjo nanodelcev prikazuje slika 4.5-3. Nanodelci so bili zmešani s koruznim škrobom, 50% glicerola in 5% H<sub>2</sub>O. Vzorci so bili gneteni pri 150 °C za 30 min in stiskani pri 150 °C za 3 min pri 150 bar. Iz poteka krivulj je razvidno, da se natezna trdnost krepko zmanjša z dodatki nanodelcev. Rdeča črta predstavlja referenco brez dodatkov nanodelcev. V majhnih količinah se trdnost materiala zmanjša. V količini 0,12% se najbolj izkažejo LDH nanodelci, kateri dajo materialu večjo trdnost kot ostali nanodelci, čeprav je še vedno manjša od reference. Poskusili smo tudi z dodatkom 1% in 5% LDH, kjer se pri prvem natezna trdnost materiala poveča, pri drugem pa ostane na ravni reference. Ugotovili smo, da so slabe mehanske lastnosti lahko posledica nastanka velikih agregacij med obdelavo kot kažejo SEM posnetki v poglavju 4.4. V primeru pretržnega raztezka se z nanodelci znatno poveča, kar pomeni, da z dodatki nanodelcev trdnost materiala pada, medtem ko raztezek narašča.

#### 4.6 Stopnja prepustnosti vodne pare

Stopnje prepustnosti vodne pare za filme izdelane iz mešanice koruznega škroba s 40% oziroma 50% glicerola ni bilo mogoče določiti zaradi visoke občutljivosti koruznega škroba na vodo. Med testom so filmi škroba počili zaradi visoke razlike vlažnosti med zunanjo in notranjo plastjo testiranega filma. Prepustno vlažnost je bilo možno izmeriti samo pri filmih, ki so bili izdelani z dodatki nanodelcev.



Slika 4.6-1: Primerjava stopnje prepustnosti vodne pare za filme izdelane iz škroba z dodatki nanodelcev pri 50% relativni vlažnosti, atmosferski temperaturi 32 °C in približni debelini filmov 1,2 mm

Slika 4.6-2 prikazuje stopnjo prepustnosti vodne pare za filme izdelane iz škroba z različnimi nanodelci, ki so bili gneteni pri 150 °C za 30 min in stiskani pri 150 °C za 3 min pri 150 bar. Postopek testiranja je potekal pri relativni vlažnosti 50% in atmosferski temperaturi 32 °C. Debelina testiranih škrobovih filmov je bila približno 1,2 mm. Škrobovi filmi z dodatki nanodelcev postanejo bolj odporni na vodo, kot je pričakovano, zaradi močnih interakcij med OH- skupinami nanodelcev in škrobovih polimerov. Na sliki 4.6-2 je razvidno, da se s povečanjem vsebnosti ali deleža nanodelcev zmanjša stopnja prepustnosti vodne pare. Najboljši rezultati so bili doseženi z dodatkom MFC.

## 5 Zaključek

Namen diplomskega dela je bil doseči čim boljše mehanske lastnosti filma izdelanega iz koruznega škroba s spreminjanjem sestave in parametrov obdelave, ob čim manjši prepustnosti vodne pare skozi film. Med eksperimentalnim delom smo imeli na voljo pšenični in koruzni škrob, kjer smo ugotovili, da je koruzni škrob bolj trpežen pri višjih temperaturah stiskanja ter se veliko boljše gnete v gnetilniku. Nasplošno lahko trdimo, da po stiskanju nismo dobili čistih, homogenih vzorcev, kar lahko pripišemo omejenosti tehnoloških naprav.

Med eksperimentom smo spoznali, da se z večanjem vsebnosti plastifikatorja zmanjša trdnost materiala ter prav tako torzijski moment oziroma navor. Enako velja za viskoznost, ki se z dodajanjem plastifikatorja zmanjšuje. Iz rezultatov lahko trdimo, da se viskoznost zmanjšuje z večjim številom obratov. Torzijski moment in viskoznost z dodajanjem nanodelcev naraščata. Iz termičnih analiz je razvidno, da je čisti škrob brez dodatkov pri visokih temperaturah veliko bolj trpežen ter da dodajanje nanodelcev nima velikega vpliva na termično analizo. Pri ATR-FTIR spektroskopiji ni bilo zaznati vidnih interakcij med koruznim škrobom in posameznimi nanodelci. Z vrstičnim elektronskim mikroskopom smo pokazali vzorec pri različnih povečavah in dokazali, da so vzorci zelo nehomogeni. S poskusi natezne trdnosti smo ugotovili, da natezna trdnost in raztezek raste s povečevanjem temperature. Z dodatki nanodelcev ter glicerola trdnost materiala pada medtem ko raztezek narašča. Prepustnosti vodne pare za mešanice škroba brez nanodelcev nismo mogli izmeriti, saj je material preobčutljiv na razlike v vlažnosti in počti. Pri dodatkih nanodelcev je bilo ugotovljeno, da z večanjem koncentracije nanodelcev prepustnost vlage pada.

Z eksperimentalnim delom smo ugotovili obnašanje mehanskih lastnosti mešanic škroba. Rezultati filmov ne zadoščajo pogojem za namensko uporabo v industriji. Za nadaljnje delo svetujem, da se izbere drug biopolimer namesto škroba ali drugačna formulacija škrobne mešanice z nanodelci oziroma način njene priprave, ki bi bistveno bolj spremenila strukturo biopolimernega filma ter izvajanje dela na zmogljivejših tehnoloških napravah za boljše doseganje homogenosti.

## 6 Literatura

1. Cañigueral, N., et al., *Behavior of biocomposite materials from flax strands and starch-based biopolymer*. Chemical Engineering Science, 2009, **64**(11), p. 2651-2658.
2. Martin, O., et al., *Properties of Biodegradable Multilayer Films Based on Plasticized Wheat Starch*. Starch - Stärke, 2001, **53**(8), p. 372-380.
3. Avérous, L., C. Fringant, and L. Moro, *Plasticized starch-cellulose interactions in polysaccharide composites*. Polymer, 2001, **42**(15), p. 6565-6572.
4. Farahnaky, A., B. Saberi, and M. Majzoobi, *Effect of Glycerol on Physical and Mechanical Properties of Wheat Starch Edible Films*. Journal of Texture Studies, 2013, p. n/a-n/a.
5. Pelissari, F.M., et al., *Comparative study on the properties of flour and starch films of plantain bananas (Musa paradisiaca)*. Food Hydrocolloids, 2013, **30**(2), p. 681-690.
6. Chaplin, M., *Water structure and science*. <http://www.lsbu.ac.uk/water/hysta.html> (dostop 3.11.2013).
7. Liu, H., et al., *Thermal processing of starch-based polymers*. Progress in Polymer Science, 2009, **34**(12), p. 1348-1368.
8. Lescher, P.E., *Moulding of Water-Free Thermoplastic Starch Blends*. The University of Auckland, Faculty of Engineering, 2010.
9. Billmeyer, F.W., *Textbook of polymer science*. 2nd ed. New York: Wiley-Interscience, 1971.
10. Vieira, M.G.A., et al., *Natural-based plasticizers and biopolymer films: A review*. European Polymer Journal, 2011, **47**(3), p. 254-263.
11. Chang, Y.P., A. Abd Karim, and C.C. Seow, *Interactive plasticizing-antiplasticizing effects of water and glycerol on the tensile properties of tapioca starch films*. Food Hydrocolloids, 2006, **20**(1), p. 1-8.
12. *PLASTI-CORDER PLE 330*. Navodilo za upravljanje, 2799.
13. *MERILNA NAPRAVA ZA GNETENJE W 50 H*. Navodilo za upravljanje, 2788.
14. Vlasta Eles Ljubič, Tomaž Lazar, and I. Akrapovič, *Termoplastične mase*. Osnovne karakteristike materialov konstrukcijski in tehnološki napotki, Ljubljana: Plamas, 1971.
15. *Raztezanje plastike, projektno delo 2010/2011*. [http://projlab.fmf.uni-lj.si/arhiv/2010\\_11/naloge/izdelki/plastenka/teorija.html](http://projlab.fmf.uni-lj.si/arhiv/2010_11/naloge/izdelki/plastenka/teorija.html) (dostop 3.11.2013).
16. Lin, S.-Y. and S.-L. Wang, *Advances in simultaneous DSC-FTIR microspectroscopy for rapid solid-state chemical stability studies: Some dipeptide drugs as examples*. Advanced Drug Delivery Reviews, 2012, **64**(5), p. 461-478.
17. Ford, J.L. and T.E. Mann, *Fast-Scan DSC and its role in pharmaceutical physical form characterisation and selection*. Advanced Drug Delivery Reviews, 2012, **64**(5), p. 422-430.
18. *Introduction to DTA and DSC (2)*. <http://www.anasys.co.uk/library/dsc2.htm> (dostop 3.11.2013).
19. Wepasnick, K.A., *Thermogravimetry (TG) or Thermogravimetric Analysis (TGA) or Thermal Gravimetric Analysis*. <http://www.andersonmaterials.com/tga.html> (dostop 3.11.2013).
20. Liao, W., et al., *FTIR-ATR detection of proteins and small molecules through DNA conjugation*. Sensors and Actuators B: Chemical, 2006, **114**(1), p. 445-450.
21. Mistry, J., *ATR-IR Spectroscopy for the Coatings Industry*. <http://coatings.mst.edu/v6i1/v6i3/> (dostop 3.11.2013).

22. Sheryl R. Kane, Paul D. Ashby, and L.A. Pruitt, *ATR-FTIR as a Thickness Measurement Technique for Hydrated Polymer-on-Polymer Coatings*. *Appl Biomater* 91B, 2009, p. 613–620.
23. Bettina, V. and S. Eleni-Chrysanthi, *Electron Microscopy: The Basics* <http://www.mansic.eu/documents/PAM1/Giannakopoulos1.pdf> (dostop 3.11.2013).
24. J.E. Goodrich and R.S. Porter, *A rheological interpretation of torque-rheometer data*. *Polymer Engineering and Science* 7 (1) (1967), p. 45-51.
25. Yilmaz, H., *Tensile strength testing of thin spray-on liner products (TSLs) and shotcrete*. *The journal of The Southern African Institute of Mining and Metallurg*, 2010, **110**, p. 559-569.
26. E96-95, A.S.T.M., *Standard test methods for water vapour transmission of materials*. Standards Designations: E96-95. *Annual Book of ASTM Standards*. American Society for Testing and Materials, Philadelphia, PA (1995), pp. 785–792.

## 7 Življenjepis



Curriculum vitae

**OSEBNI PODATKI** **Rajbar Tilen**

Smederevska ulica 9, SI-2000 Maribor (Slovenija)

Spol Moški | Datum rojstva 28. novembra 1990 | Državljanstvo slovensko

**IZOBRAŽEVANJE IN  
USPOSABLJANJE**

1997–2005

Osnovna šola Ludvika Pliberška,

2005–2009

III. gimnazija Maribor,

2009

Univerza v Mariboru, Fakulteta za kemijo in kemijsko tehnologijo,

**KOMPETENCE**

**Materni jezik** slovenščina

**Drugi jeziki**

	RAZUMEVANJE		GOVORJENJE		PISNO SPOROČANJE
	Slušno razumevanje	Bralno razumevanje	Govorno sporazumevanje	Govorno sporočanje	
angleščina	B2	B2	B1	B1	B1
nemščina	A2	A2	A1	A1	A1

Stopnja: A1/A2: Osnovni uporabnik - B1/B2: Samostojni uporabnik - C1/C2: Usposobljeni uporabnik  
Skupni evropski jezikovni okvir

**Računalniške kompetence** Microsoft Excel, Microsoft Word

**Vozniško dovoljenje** AM, B1, B