

BIONANOKOMPOZITI NA BAZI POLIHIDROKSIALKANOATA ZA ODRŽIVO PAKIRANJE HRANE POLYHYDROXYALKANOATES-BASED BIONANOCOMPOSITES FOR SUSTAINABLE FOOD PACKAGING

Ema Čemerika¹, Jasmina Ranilović², Dajana Kučić Grgić¹, Anita Štrkalj³, Vesna Ocelić Buatović¹
¹Sveučilište u Zagrebu Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Trg Marka Marulića 19, 10000 Zagreb
²Podravka d.d., Ante Starčevića 32, 48 000 Koprivnica
³Sveučilište u Zagrebu Metalurški fakultet, Aleja narodnih heroja 3, 44 00 Sisak



SAŽETAK

U ovom radu ispitana su svojstva nanokompozita na bazi poli(3-hidroksibutirat-ko-3-hidroksivalerata) s 1, 3, 5, 7 i 10 mas. % titanijeva dioksida (TiO₂), kako bi se ocijenila njihova prikladnost za korištenje u industriji pakiranja hrane. Toplinska svojstva ispitana su diferencijalnom pretražnom kalorimetrijom (DSC) i termogravimetrijskom analizom (TGA). Morfologija prijelomnih površina nanokompozita istražena je pretražnim elektronskim mikroskopom i energodisperzivnim detektorom X-zraka (SEM/EDX). Površinske karakteristike nanokompozita određene su mjerenjem kontaktnog kuta. Uvid u mehanička svojstva materijala, prekidnu čvrstoću, prekidno istežanje i Youngov modul dobivena su ispitivanjem na mehaničkoj kidalici te analizom krivulja naprežanje/istežanje. Propusnost vodene pare ispitana je Herfeldovom metodom. Rezultati ovih ispitivanja daju uvid u poboljšana svojstva PHBV/TiO₂ nanokompozita te njihovu potencijalnu primjenu u industriji pakiranja hrane kao održiva ambalaža.

EKSPERIMENTALNI UVJETI

MATERIJALI

PHBV – ENMAT™ Y1000P
nTiO₂ – Sigma-Aldrich, SAD



PRIPREMA NANOKOMPOZITA PHBV/TiO₂ (1, 3, 5, 7 i 10 mas. %)

Umješavanje na Brabender gnjetalici – 182°C; 50 okr/min; 10 min
Prešanje i hlađenje na hidrauličkoj preši (Fontune Holland)
• 180°C; 3 min (pločice)/5 min (tanki filmovi), pod tlakom, uz predgrijavanje

❖ Diferencijalna pretražna kalorimetrija, DSC

(Mettler Toledo DSC 3+ Star[®] System)

Dva ciklusa zagrijavanja i jedan ciklus hlađenja;

1. 25-200°C; 2. 200- -50°C; 3. 25-200°C

(10°C/min; protok N₂ 60 ml/min)

❖ Termogravimetrijska analiza, TGA

(Mettler Toledo TGA/DSC 3+ Star[®] System)

• 25-700°C (10°C/min)

❖ Skenirajuća elektronska mikroskopija (SEM VEGA3 TESCAN)

❖ Slobodna energija površine (DataPhysics OCA 20 Instruments)

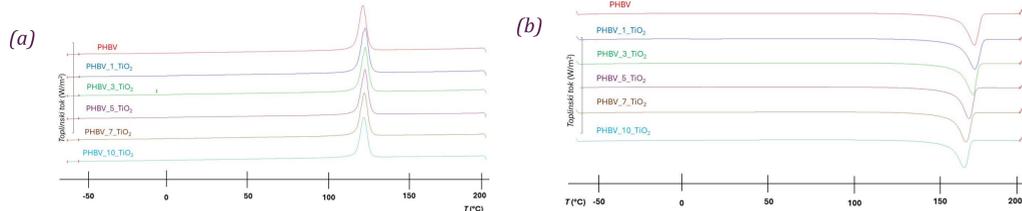
• T=23°C, 60% RH

• testne kapljevine: voda, formamid, dijudmetan

❖ Propusnost vodene pare – po Herfeldu

❖ Mehanička svojstva (AllroundLine Zwick)

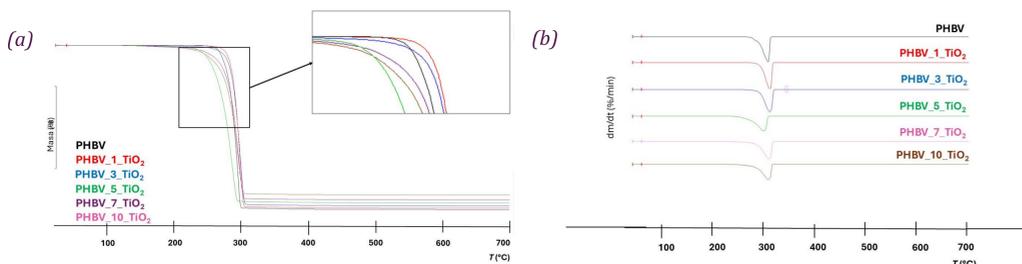
• Istežanje: 10 mm/min, razmak čeljusti: 50 mm, T=25°C



DSC termogrami ciklusa (a) zagrijavanja i (b) hlađenja

Rezultati dobiveni DSC analizom za PHBV matricu i PHBV/TiO₂ nanokompozite

Uzorci	T _m	ΔH _m	T _c	ΔH _c	χ _c
	°C	J/g	°C	J/g	%
PHBV	171,8	92,0	124,8	87,5	63,0
PHBV_1_TiO ₂	172,0	95,8	125,9	89,2	65,6
PHBV_3_TiO ₂	171,1	94,6	123,0	86,1	64,8
PHBV_5_TiO ₂	168,7	93,8	125,8	86,8	64,2
PHBV_7_TiO ₂	166,7	91,8	125,4	84,2	62,9
PHBV_10_TiO ₂	166,0	85,5	125,0	77,7	58,6

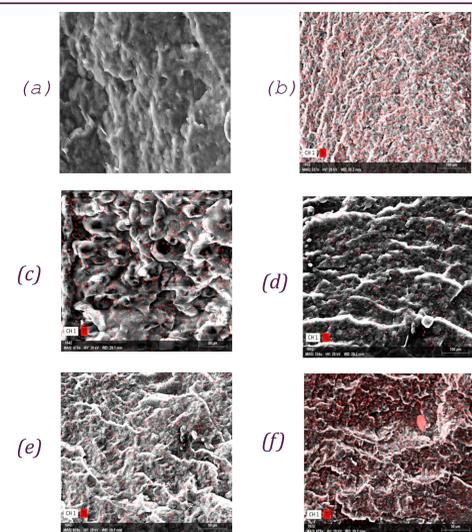


(a)TG i (b) DTG krivulje

Rezultati dobiveni TG analizom za PHBV matricu i PHBV/TiO₂ nanokompozite

Uzorci	TG				DTG
	T _{poč}	T _{kraj}	Δm	R _{700°C}	T _{max}
	°C	°C	%	%	°C
PHBV	240,0	290,0	98,7	1,3	286,6
PHBV_1_TiO ₂	260,0	310,0	98,4	1,4	297,5
PHBV_3_TiO ₂	260,0	310,0	97,0	2,7	297,2
PHBV_5_TiO ₂	250,0	295,0	94,9	4,7	285,6
PHBV_7_TiO ₂	245,0	305,0	92,7	6,4	295,3
PHBV_10_TiO ₂	240,0	305,0	89,6	9,3	294,6

REZULTATI

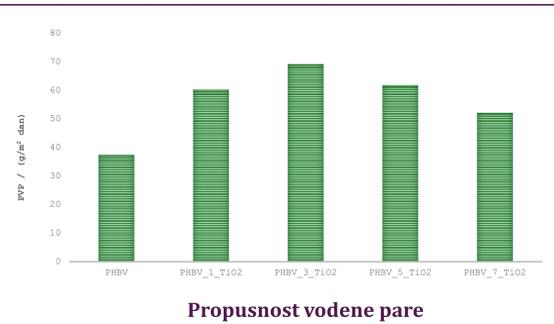


SEM mikrografije PHBV-a (a) i PHBV/TiO₂ nanokompozita s 1 (b), 3 (c), 5 (d), 7 (e) i 10 mas. % TiO₂ (f)

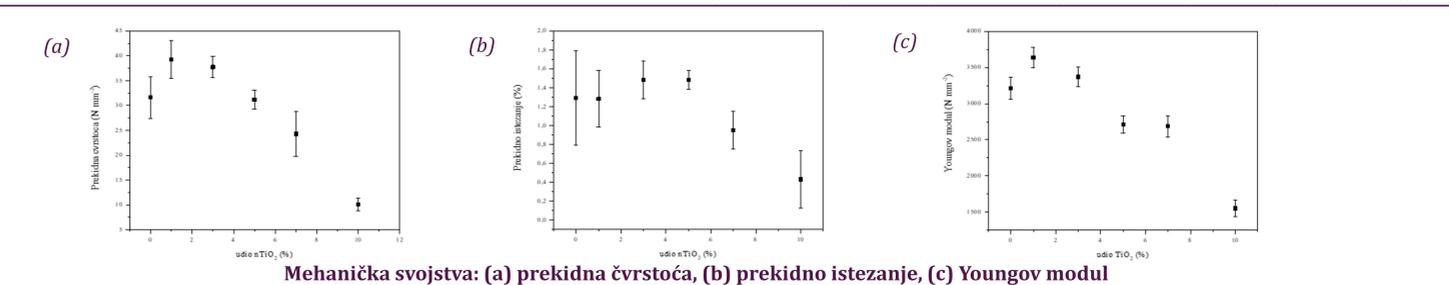
Vrijednosti disperzijskih i polarnih komponenta te ukupne slobodne energije površine PHBV matrice i PHBV/TiO₂ nanokompozita

Uzorci	Slobodna energija površine (mJ/m ²)					
	OWRK model*			Wu model		
	γ ^d	γ ^p	γ	γ ^d	γ ^p	γ
PHBV	34,7	8,9	43,6	34,6	12,5	47,1
PHBV_1_TiO ₂	35,5	7,5	43,0	35,2	11,3	46,5
PHBV_3_TiO ₂	31,4	10,3	42,0	31,8	13,4	45,3
PHBV_5_TiO ₂	29,4	8,4	37,8	30,3	11,4	41,7
PHBV_7_TiO ₂	30,8	9,0	39,8	31,8	11,6	43,4
PHBV_10_TiO ₂	36,7	9,1	45,8	36,4	12,7	49,2

*Owens, Went, Rabel i Kaelbl model



Propusnost vodene pare



Mehanička svojstva: (a) prekidna čvrstoća, (b) prekidno istežanje, (c) Youngov modul

ZAKLJUČAK

Nanočestice TiO₂ utječu na faze prijelaze PHBV matrice te pokazuju nukleacijski učinak. Dodatak nTiO₂ povećava toplinsku stabilnost PHBV matrice. SEM mikrografije pokazuju dobru raspodjelu TiO₂ u PHBV matrici, uz manje vidljive aglomerate u PHBV₁₀TiO₂ nanokompozitu. TiO₂ utječe na povećanje propusnosti vodene pare, dok povećanjem udjela dolazi do smanjenja vrijednosti propusnosti vodene pare i slobodne energije površine. Dodatak 3 i 5 mas. % nTiO₂ u PHBV matricu poboljšava mehanička svojstva PHBV matrice.

