

FAKULTETA ZA TEHNOLOGIJO POLIMEROV

Nina AVGUŠTIN

**PRIPRAVA MEŠANICE POLIMLEČNE KISLINE
IN ŠKROBA MODIFICIRANEGA Z MLEČNO
KISLINO**

Diplomsko delo

Slovenj Gradec, september 2022

FAKULTETA ZA TEHNOLOGIJO POLIMEROV

**PRIPRAVA MEŠANICE POLIMLEČNE KISLINE
IN ŠKROBA MODIFICIRANEGA Z MLEČNO
KISLINO**

Diplomsko delo

Študentka: Nina AVGUŠTIN
Študijski program: Tehnologija polimerov
Mentor: pred. Maja TURIČNIK
Somentor: izr. prof. dr. Irena PULKO

Slovenj Gradec, september 2022

ZAHVALA

Zahvalila bi se mentorici pred. Maji Turičnik in somentorici izr. prof. dr. Ireni Pulko za pomoč pri izvedbi in pisanju diplomskega dela ter asistentkam Teji Pešl, Tamari Rozman, Rebeki Lorber in viš. pred. Silvestru Bolki za pomoč pri izvedbi karakterizacije vzorcev. Posebna zahvala gre moji družini in Aljažu za veliko podporo v celotnem času študija.

IZJAVA

Podpisana Nina Avguštin izjavljam, da:

- je bilo predloženo diplomsko delo opravljeno samostojno pod mentorstvom;
- predloženo diplomsko delo v celoti ali v delih ni bilo predloženo za pridobitev kakršnekoli izobrazbe na drugi fakulteti ali univerzi;
- soglašam z javno dostopnostjo diplomskega dela v knjižnici Fakultete za tehnologijo polimerov v Slovenj Gradcu. Na Fakulteto za tehnologijo polimerov neodplačno, neizključno, prostorsko in časovno neomejeno prenašam pravico shranitve diplomskega dela v elektronski obliki, pravico reproduciranja ter pravico ponuditi diplomsko delo javnosti na svetovnem spletu preko repozitorija DiRROS.

Slovenj Gradec, _____

Podpis: _____

POVZETEK

Priprava mešanice polimlečne kisline in škroba modificiranega z mlečno kislino

V diplomskem delu smo izvedli kemijsko modifikacijo škroba pod vplivom različnih reakcijskih pogojev (temperatura in čas reakcije sinteze, vpliv katalizatorja). V drugem delu smo pripravili mešanico polimlečne kisline in modificiranega škroba (10 %, 20 % in 30 %) in jih analizirali z infrardečo Fourierjevo transformacijsko spektroskopijo (FT-IR), termogravimetrično analizo (TGA) in optično mikroskopijo. Ugotovili smo, da čas reakcije vpliva na grafitiranje mlečne kisline na škrob in da smo uspeli pripraviti biopolimer modificiran škrob-polimlečna kislina. Ugotovili smo tudi, da s povečevanjem vsebnosti škrob-g-mlečna kislina v polimlečni kislini doprinesemo k manjši poroznosti končnega produkta. Najboljši produkt sinteze je bil izveden pod pogoji zadrževanja 2 uri na 80 °C in 2 uri na 90 °C ob prisotnosti katalizatorja H₂SO₄ (sinteza 2). Karakterizacija biopolimerov škrob-polimlečna kislina je pokazala, da so najboljši produkti tisti, ki so bili izvedeni s sintezo 2. TGA analiza je pokazala, da so višji vrhovi razpadov pri sintezi 2, kar je vplivalo tudi na končne produkte.

Ključne besede:

Škrob, grafitiranje, polimlečna kislina, mlečna kislina, infrardeča Fourierjeva transformacija (FT-IR), termogravimetrična analiza (TGA), optična mikroskopija.

SUMMARY

Preparation of mixture of polylactic acid and starch modified with lactic acid

In the diploma work we carried out the chemical modification of starch under the influence of different reaction conditions (temperature and time of the synthesis reaction, influence of the catalyst). In the second part, we prepared a mixture of polylactic acid and modified starch (10%, 20% and 30%), and analysed them with Fourier-transform infrared spectroscopy (FT-IR), thermogravimetric analysis (TGA) and optical microscopy. We found out that the reaction time affects the graphitization of lactic acid on starch and that we succeeded in obtaining a bioplastic modified starch-polylactic acid. We also found that by increasing the content of starch-g-lactic acid in polylactic acid, we contribute to a lower porosity of the final product. The best synthesis product was performed under the conditions of holding for 2 hours at 80 °C and 2 hours at 90 °C in the presence of the H₂SO₄ catalyst (synthesis 2). Characteristic analyses of starch-polylactic acid bioplastics showed us that the best products are those that were made with synthesis 2. TGA analysis showed us that there are higher decay peaks in synthesis 2, which also affected the final products.

Keywords:

Starch, graphitization, polylactic acid, lactic acid, Fourier-transform infrared spectroscopy (FT-IR), thermogravimetric analysis (TGA), optical microscopy.

KAZALO

| | |
|---|-----------|
| 1 UVOD | 1 |
| 1.1 Cilji in teze | 1 |
| 1.1.1 Uporabljene metode | 1 |
| 2 TEORETIČNI DEL | 2 |
| 2.1 Biopolimeri | 2 |
| 2.1.1 Razvrstitev biopolimerov | 2 |
| 2.2 Škrob | 3 |
| 2.3 Modifikacija škroba | 3 |
| 2.3.1 Kemijska modifikacija | 3 |
| 2.4 Mlečna kislina | 4 |
| 2.5 Polimlečna kislina | 5 |
| 3 EKSPERIMENTALNI DEL | 7 |
| 3.1 Uporabljene kemikalije | 7 |
| 3.2 Priprava vzorcev modificiranega škroba | 7 |
| 3.3 Grafitiranje mlečne kisline na škrob | 9 |
| 3.3.1 Izbira topila za homogenizacijo vzorcev | 12 |
| 3.3.2 Hidravlična stiskalnica | 12 |
| 3.4 Karakterizacija | 13 |
| 3.4.1 Spektroskopija FT-IR | 13 |
| 3.4.2 Termogravimetrična analiza | 14 |
| 3.4.3 Digitalni mikroskop | 15 |
| 4 REZULTATI IN DISKUSIJA | 16 |
| 4.1 Priprava mešanice | 16 |
| 4.2 Dobljeni produkti | 18 |
| 4.3 Spektroskopija FTIR | 21 |
| 4.4 Termogravimetrična analiza | 24 |
| 4.5 Digitalni mikroskop | 26 |
| 5 SKLEP | 32 |
| SEZNAM LITERATURE IN VIROV | 33 |
| SEZNAM SLIK | 35 |
| SEZNAM TABEL | 37 |
| SEZNAM UPORABLJENIH KRATIC | 38 |
| PRILOGE | 39 |
| Priloga 1: FTIR grafi | 39 |
| Priloga 2: TGA grafi | 43 |

1 UVOD

Plastični embalažni materiali imajo zaradi svoje visoke vzdržljivosti in fleksibilnosti pomembno vlogo v živilski industriji, ki jo drugi materiali kot je keramika ali kovine ne morejo zagotoviti. Biorazgradljivi polimeri so definirani kot polimeri, ki jih je mogoče s procesom razgradnje pretvoriti v ogljikov dioksid, vodo, metan in druge produkte z nizko molekulsko maso. Kemični proces biorazgradnje je niz reakcij, ki potekajo v prisotnosti živih organizmov, na primer bakterij, gliv, kvasovk, alg in žuželk, pri točno določenih pogojih svetlobe, temperature in kisika (anaerobni in aerobni pogoji). Privlačna alternativa pri razvoju biopolimerov je uporaba naravnih surovin, kot so na primer škrob, lignin, kolagen, celuloza. Poleg tega nam škrob zagotavlja veliko možnosti za to, da proizvedemo okolju prijazne materiale. Škrob je polisaharid, ki ga najdemo v gomoljih, koreninah in zrnih. Tradicionalno je imel škrob pomembno vlogo kot živilska sestavina, vendar se vedno več uporablja v drugih aplikacijah, kot so papir, farmacevtski izdelki in tekstil. Naravni škrob ima visoko stopnjo razgradnje in slabe mehanske lastnosti ter težave pri obdelavi. Znanstveniki so preučili postopke plastificiranja, fizikalne, kemijske, encimske in genetske modifikacije in so ugotovili, da je najboljši način izboljšave mehanskih in termičnih lastnosti čistega škroba priprava mešanice škrob/biorazgradljivih polimerov [1].

Naši biopolimeri so bili pripravljene iz PLA, 10 % modificiranega škroba + 90 % PLA, 20 % modificiranega škroba + 80 % PLA ter 30 % modificiranega škroba + 70 % PLA.

1.1 Cilji in teze

Glavni cilj diplomskega dela je sintetizirati modificiran škrob z mlečno kislino in te vzorce kompavndirati v polimlečno kislino, da dobimo produkt škrob-g-PLA. Predpostavljamo, da bomo uspešno modificirali škrob, a bodo nastale težave homogenizacije pri kompavndiranju modificiranega škroba v polimlečno kislino. Najboljše produkte bomo dobili pri reakcijskih pogojih zadrževanja 2 uri pri temperaturi 80 °C in nato še 4 ure pri 90 °C s katalizatorjem H₂SO₄.

1.1.1 Uporabljene metode

Pri naši karakterizaciji bomo uporabili metode FTIR spektroskopije, termogravimetrične analize in digitalne mikroskopije.

2 TEORETIČNI DEL

2.1 Biopolimeri

Biopolimeri so eni bistvenih proizvodov biotehnologije, katera uporablja žive organizme in iz njih izdelane produkte za namen spremembe materialov. Umetni polimeri, ki se pridobivajo iz neobnovljivih virov, niso biorazgradljivi in pogosto vsebujejo toksične komponente. Zaradi tega so jih danes biopolimeri izpodrinili, saj se s kemijsko in encimsko predelavo pridobivajo novi, obnovljivi, biokompatibilni in biorazgradljivi materiali [2].

2.1.1 Razvrstitev biopolimerov

Biorazgradljive polimere lahko razvrstimo po različnih lestvicah. Te razvrstitve temeljijo na izvoru biopolimerov, številu monomernih enot na podlagi razgradljivosti, njihovi toplotni odzivnosti itd. Ena izmed razvrstitev je razvrstitev glede na vrsto osnove:

- Polimeri na osnovi sladkorja, torej škrob ali saharoza, ki se uporabljata kot vhodna materiala za proizvodnjo biopolimerov. Polimere mlečne kisline dobimo z uporabo laktoze iz krompirja ali koruze.
- Polimeri na osnovi škroba, pri čemer je škrob naravni polimer, sestavljen iz glukoze.
- Biopolimeri na osnovi celuloze. Tak biopolimer je sestavljen iz glukoze in se uporablja za pakiranje.
- Sintetični materiali. Razgradljive polimere lahko proizvedemo iz sintetičnih materialov, pridobljenih iz nafte.

Naslednja razvrstitev je razvrstitev na podlagi izvora:

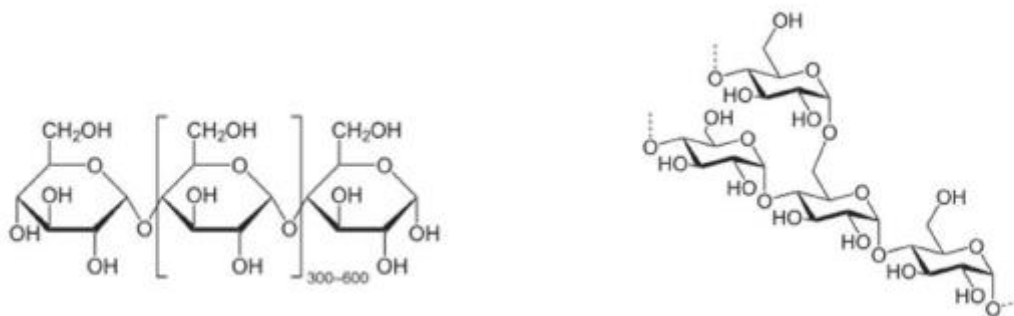
- Naravni biopolimeri. To so naravni biopolimeri, ki jih biosintetizirajo z uporabo živih organizmov.
- Sintetični biopolimeri. To so polimeri, sestavljeni iz obnovljivih materialov, kot je polimlečna kislina.
- Mikrobni polimeri. To so biopolimeri, ki jih proizvajajo z uporabo mikroorganizmov.

Razvrščamo jih tudi glede na osnovo monomernih enot:

- Polisaharidi. To so verige ogljikovih hidratov, ki so lahko razvejane ali linearne, na primer škrob, celuloza.
- Beljakovine. To so polimeri, ki so sestavljeni iz aminokislin, na primer kolagen, fibrin.
- Polinukleotidi. To pa so nukleinske kisline, ki so dolge polimerne verige, sestavljene iz 13 ali več monomernih enot, na primer DNA, RNA [3].

2.2 Škrob

Škrob je glukozni polimer, katerega osnovna gradbena enota je glukoza. Pridobimo ga lahko iz krompirja, riža, koruze in je netopen v hladni vodi in alkoholu. Škrob je sestavljen iz linearne amiloze (25 %) in razvejanega amilopektina (75 %). Od položaja -OH skupine na prvem ogljikovem atomu glukozne verige je odvisna konfiguracija vezave α ali β , in sicer α -1,4 glikozidno vez najdemo v škrobu, β -1,4 glikozidno vez pa v celulozi. Amiloza vsebuje α -1,4 glikozidne vezi, medtem ko amilopektin vsebuje α -1,6 glikozidne vezi, kar je prikazano na sliki 1. Pri segrevanju škroba v vodi ta postane topen, saj zrnca nabreknejo in počijo, manjše molekule amiloze se izlužijo in tvorijo mrežo, ki ujame molekule vode. S tem se poveča viskoznost. S segrevanjem škroba povzročimo razpad vodikovih vezi in s tem nastanek želatine. Da bi glukozne verige podaljšali in močnejše povezali med seboj, uporabimo ustrezen plastifikator. Razpad škroba se začne pri temperaturi 150 °C, pri čemer razpadejo glikozidne vezi v škrobu. Hitrost hidrolize se poveča ob prisotnosti kisline ali ustreznih encimov [4, 5, 6].



Slika 1: Amiloza (levo) in amilopektin (desno) [4]

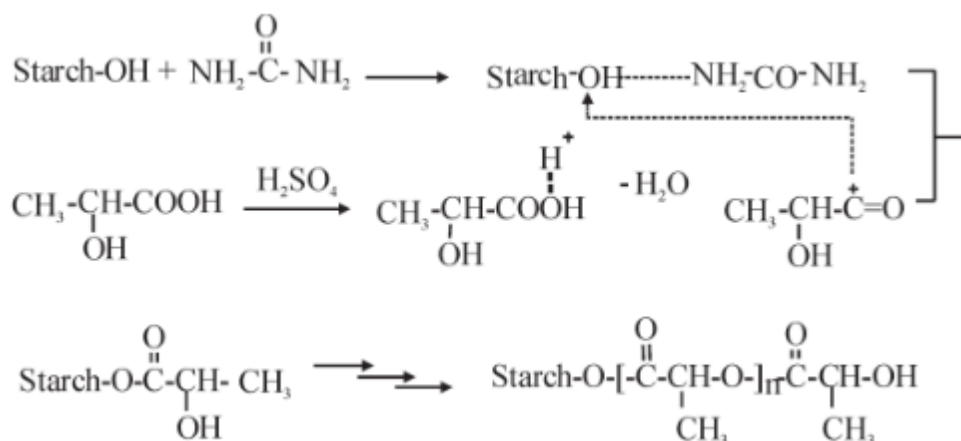
2.3 Modifikacija škroba

Zaradi tehnološkega razvoja je področje uporabe škroba vedno bolj razširjeno. Uporabljajo se različne tehnike za modifikacijo škroba, da bi nadgradili pomanjkljivosti, kot so slaba predelovalnost in topnost v običajnih organskih topilih, nizka odpornost na strižne napetosti in toplotna razgradnja [7, 8].

2.3.1 Kemijska modifikacija

Prisotnost hidroksilnih skupin na polimeru na osnovi škroba zagotavlja aktivna mesta za kemijsko modifikacijo. Kemijska modifikacija škroba je uvedba funkcionalnih skupin, kot so karboksil, acetil, hidroksipropil, amin, amid ali katerega koli drugega škrobnega polimera. Nove funkcionalne skupine dajejo posebne lastnosti škroba za izboljšanje njegovih funkcionalnih lastnosti. Različne metode kemijske modifikacije se dosežejo z razgradnjo, kot je kislinska hidroliza in oksidacija ali z derivatizacijo, kot so eterifikacija, zaesterifikacija, zamreženje in dvojna modifikacija. Hitrost in

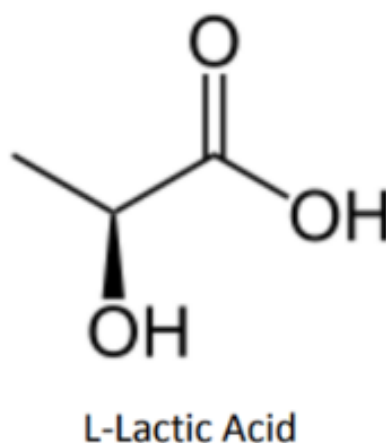
učinkovitost postopka kemijske modifikacije sta odvisna od vrste reagenta, botaničnega vira ter njegove velikosti in strukture zrn. Fizikalno-kemijske lastnosti kemijsko modificiranega škroba so odvisne od vira škroba, reakcijskih pogojev, števila zamenjav/substitucij in število le-teh. Na sliki 2 so prikazani reaktivni postopki sinteze kopolimera škrob-mlečna kislina [7, 9].



Slika 2: Reaktivni postopki sinteze kopolimera škrob-g-mlečna kislina [9]

2.4 Mlečna kislina

Mlečna kislina ali LA je najbolj razširjena hidrosikarboksilna kislina. Odkril jo je švedski kemik Scheele leta 1780. Mlečna kislina je organska kislina, ki lahko nastane s fermentacijo ali kemično sintezo. Najdemo jo v številnih živilih, zlasti v mlečnih izdelkih, ker je tam prisoten naravno ali kot produkt mikrobne fermentacije, kot na primer v jogurtu. Mlečna kislina je tudi glavni presnovni intermediant pri večini živih organizmov, od anaerobnih prokariotov do sesalcev, kot smo ljudje. Njena skeletna formula in glavne kemične lastnosti so navedene v tabeli 1. Mlečna kislina obstaja v dveh optično aktivnih oblikah, od katerih je pogostejša L-mlečna kislina, kot mlečna kislina, pridobljena s fermentacijo, sestavljena iz 99,5 % L-izomera. Znano je, da je toplotna, mehanska in biodegradibilna karakterizacija mlečne kisline odvisna od koncentracije stereizomer v začetni zmesi, uporabljeni za polimerizacijo. Uporaba L- ali D-izomera visoke čistosti povzroči stereo regularne izotaktične polimere z boljšimi lastnostmi v primerjavi s polimeri, proizvedeni iz mlečne kisline mezo ali nižje izomerne čistosti [10, 11, 12].



Slika 3: Skeletna formula mlečne kisline

Tabela 1: Glavne kemične lastnosti mlečne kisline [10]

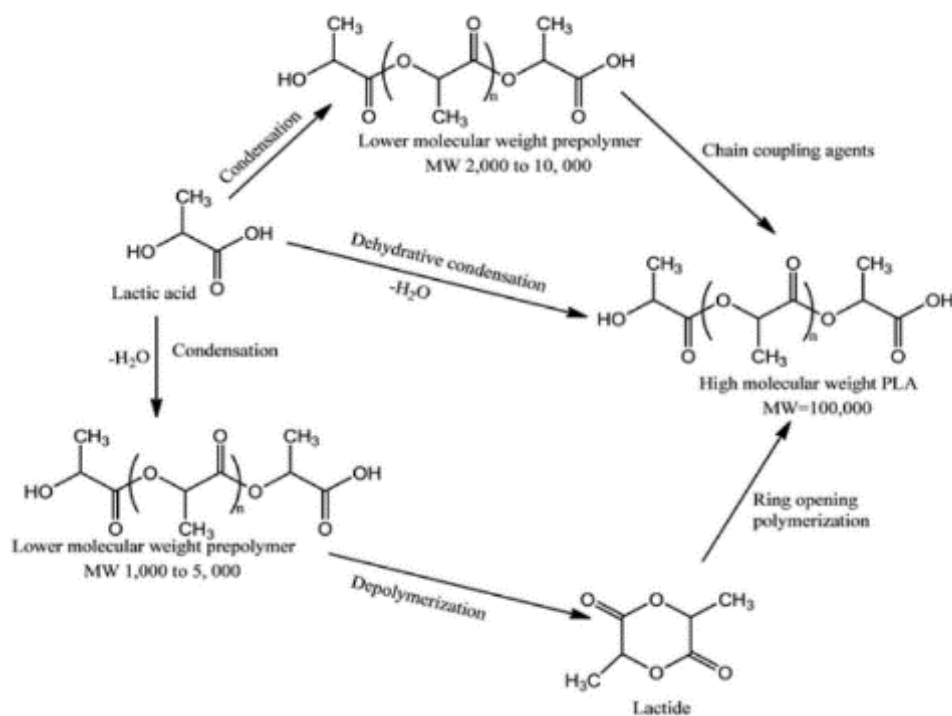
| | |
|----------------------|--|
| Molekulska formula | C ₃ H ₆ O ₃ |
| Molska masa | 90,08 g/mol |
| Gostota | 1,209 g/mL |
| Taliina temperatura | L: 53 °C D: 53 °C D/L: 16,8 °C |
| Temperatura vrelišča | 122 °C (0,02 MPa) |

2.5 Polimlečna kislina

Polimlečna kislina ali PLA je zelo vsestranski, biološko razgradljivi alifatski poliester, ki ga je mogoče pridobiti iz 100-odstotno obnovljivih virov, kot sta na primer kuzuza in sladkorna pesa. Polimlečna kislina se je izkazala za obetavno alternativo za polimere na osnovi nafte, saj so njegove lastnosti enakovredne polimerom, kot so PET, PVC itd. Vendar je proizvodnja polimlečne kisline še vedno omejena zaradi visokih stroškov v primerjavi s polimeri na osnovi nafte. Uporaba in omejitve fosilnih goriv postajajo vedno večja težava, zato se industrija vedno bolj nagiba k obnovljivim virom energije. Prav zaradi tega velja polimlečna kislina za eno izmed najboljših alternativ [10].

Polimlečna kislina se lahko proizvaja na različne načine. V splošnem se običajno uporabljajo tri metode za proizvodnjo polimlečne kisline z visoko molekulsko maso približno 100000 daltonov. Prva metoda je neposredna kondenzacijska polimerizacija. Pri tej metodi dobimo polimere z nizko molekulsko maso, ki se nato pretvorijo do polimerov z višjo molekulsko maso. Druga metoda je azeotropna

dehidrativna kondenzacija, pri kateri se v reakcijsko zmes vnesejo organska topila za lažje odstranjevanje vode in tako nastane produkt z večjo molekulsko maso. Tretja metoda je reakcija z odpiranjem obroča, kjer polimlečna kislina nastane s tvorbo laktidnega monomera ob prisotnosti katalizatorja, ki se nato pretvori v končni produkt. Metoda omogoča proizvodnjo polimlečne kisline z nadzorovano molekulsko maso in z nadzorovanjem razmerja začetne koncentracije izomerov D- in L-mlečne kisline. Shematski prikaz omenjenih metod je prikazan na sliki 4 [10, 11].



Slika 4: Shematski prikaz metod sinteze PLA [10]

3 EKSPERIMENTALNI DEL

3.1 Uporabljene kemikalije

Za izvedbo sintez smo uporabili naslednje kemikalije:

- krompirjev škrob ($(C_6H_{10}O_5)_n$, Sigma Aldrich);
- mlečno kislino (DL – Lactic Acid, 90 %, Fluka Analytical);
- žveplovo (VI) kislino (H_2SO_4 , 95–97 %, LabExpert);
- natrijev hidroksid (NaOH, Fisher Scientific) v granulah;
- sečnino (CH_4N_2O , 99,5 %, Fisher Scientific);
- aceton (C_3H_6O , 99,9 %, Sigma Aldrich);
- diklorometan (CH_2Cl_2 , Sigma Aldrich);
- dimetil sulfoksid (CH_3SO , Fluka Analytical).

3.2 Priprava vzorcev modificiranega škroba

Pripravili smo raztopini NaOH in H_2SO_4 s koncentracijo 5 mol/L ter 9-odstotno raztopino sečnine. V bučko smo zatehtali 25 g škroba in dodali 150 mL raztopine sečnine. Mešanico smo na magnetnem mešalu v vakuumu segrevali do temperature 80 °C (sinteza 2, 3 in 4) oziroma 90 °C (sinteza 1 in 5) in mešali 2 uri. Nato smo dodali 25 mL katalizatorja NaOH oziroma H_2SO_4 in 105 mL mlečne kisline. Temperaturo smo povečali na 90 °C (sinteza 2, 3 in 4) oz. 100 °C (sinteza 1 in 5). Sintezo smo izvajali pod vakuumom še dve oziroma štiri ure. Na sliki 5 je prikazana sinteza.



Slika 5: Sinteza pod vakuumom

Po končani sintezi smo vzorce ohladili ter jih očistili z acetonom v centrifugi proizvajalca HETTICH Univerzal 320 pri 15000 obratih v času 45 minut.

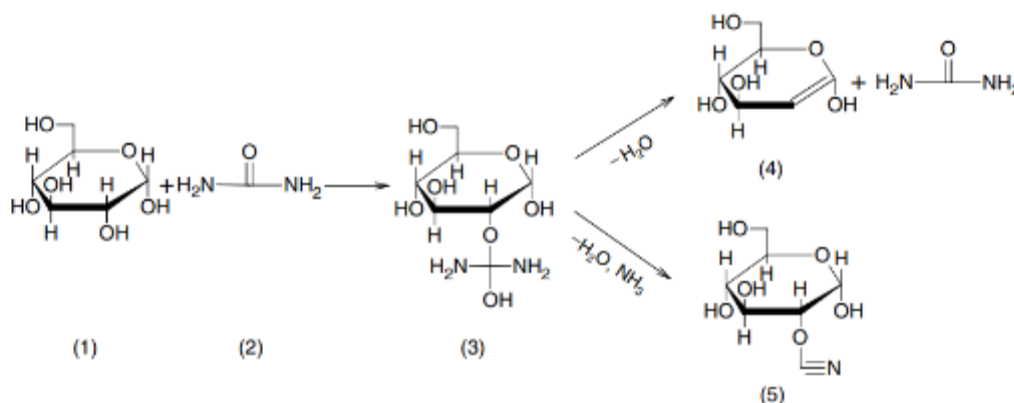
Vzorce smo nato sušili v sušilniku na temperaturi 80 °C 24 ur. V tabeli 2 so prikazana imena vzorcev, vrsta dodanega katalizatorja, temperatura in čas reakcije.

Tabela 2: Prikaz vzorcev in reakcijskih pogojev sinteze

| Vzorec | Ime vzorca | Dodani katalizator | Reakcijski čas (h) | Temperatura |
|--------|------------------|--------------------------------|--------------------|--------------|
| S1 | 822_2022_0135_S1 | NaOH | 2/2 | 90 °C/100 °C |
| S2 | 822_2022_0135_S2 | H ₂ SO ₄ | 2/2 | 80 °C/90 °C |
| S3 | 822_2022_0135_S3 | H ₂ SO ₄ | 2/4 | 80 °C/90 °C |
| S4 | 822_2022_0135_S4 | NaOH | 2/2 | 80 °C/90 °C |
| S5 | 822_2022_0135_S5 | H ₂ SO ₄ | 2/2 | 90 °C/100 °C |

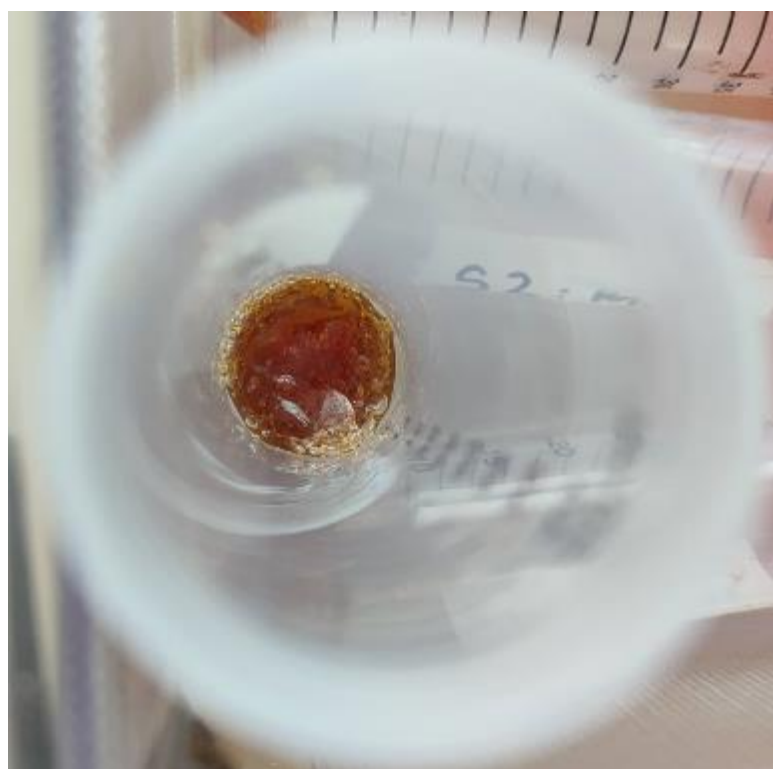
3.3 Graftiranje mlečne kisline na škrob

Postopek smo začeli z želiranjem, pri čemer škrob s pomočjo sečnine kot aktivacijskega reagenta pridobi zelo visoko afiniteto do vode, kar povzroči nabrekanje in želatinizacijo škroba. Shema reakcije je prikazana na sliki 6.

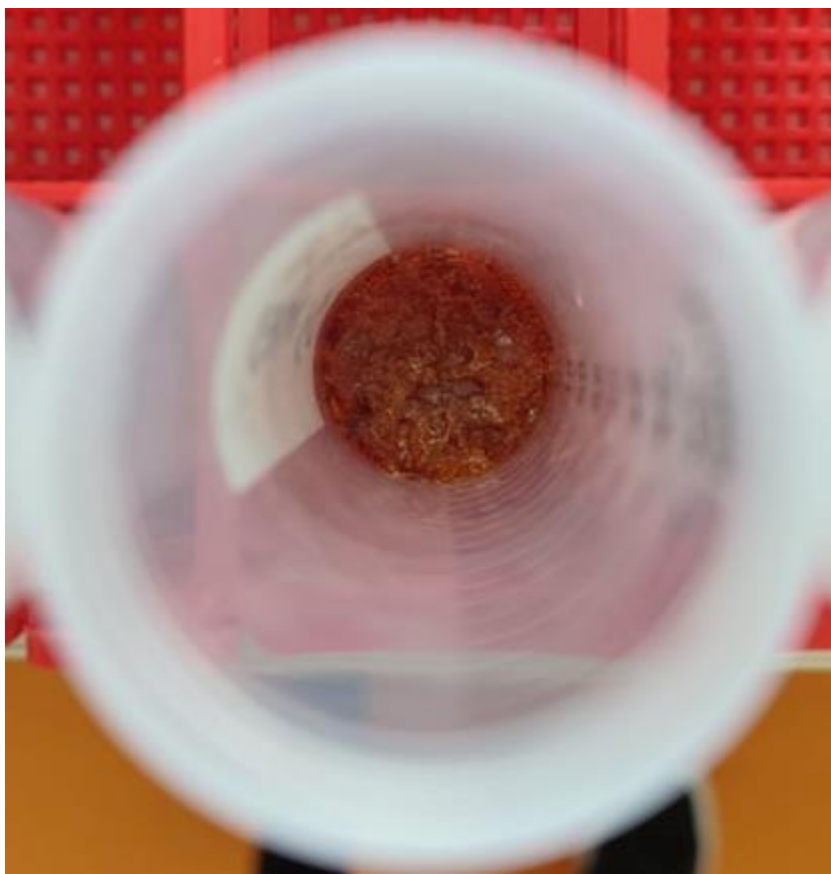


Slika 6: Shema reakcije škroba s sečnino

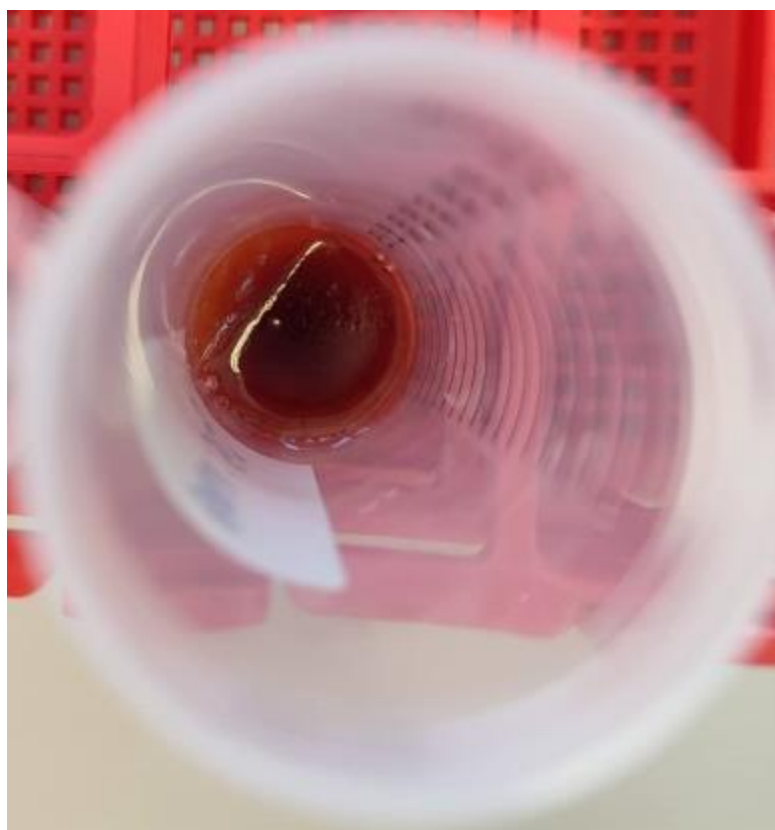
Nato smo izvedli postopek graftiranja mlečne kisline ob prisotnosti kislega ali bazičnega katalizatorja. Na slikah 7, 8 in 9 so prikazani vzorci modificiranega škroba ob prisotnosti katalizatorja H₂SO₄, na slikah 10 in 11 pa vzorci ob prisotnosti NaOH.



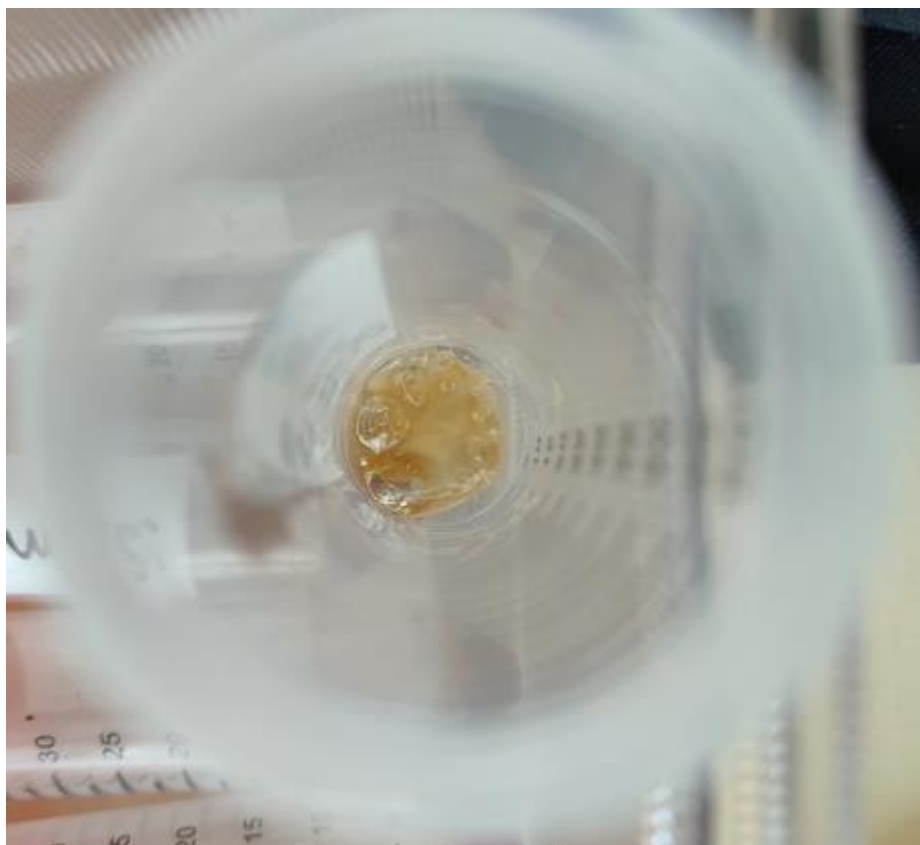
Slika 7: S2 (katalizator H₂SO₄, 2h 80 °C, 2h 90 °C)



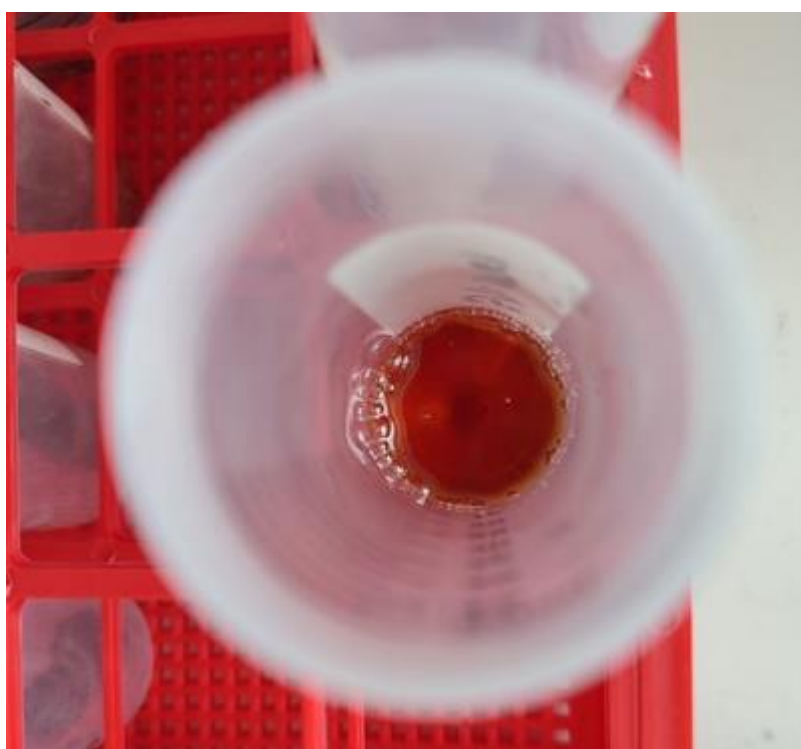
Slika 8: S3 (katalizator H_2SO_4 , 2h 80 °C, 4h 90 °C)



Slika 9: S5 (katalizator H_2SO_4 , 2h 90 °C, 2h 100 °C)



Slika 10: S4 (katalizator NaOH, 2h 80 °C, 2h 90 °C)



Slika 11: S1 (katalizator NaOH, 2h 90 °C, 2h 100 °C)

Po končanih sintezah smo se odločili, da bomo vzorce modificiranega škroba ob prisotnosti bazičnega katalizatorja NaOH izločili, saj je baza v nadaljevanju reagirala

s polimlečno kislino, kar je povzročilo nastanek soli. Katalizator H_2SO_4 učinkuje na želatinizacijo škrobne paste tako, da postane mehkejša, elastična in manj kohezivna. Do tega pride, ker vnos kisline zniža temperaturo, pri kateri škrobna pasta želatinira in zmanjša celotno entalpijo škrobne paste med reakcijo želatinizacije.

3.3.1 Izbira topila za homogenizacijo vzorcev

Zaradi reakcije med katalizatorjem NaOH in polimlečno kislino smo se odločili, da bomo uporabili le vzorce z vsebnostjo katalizatorja H_2SO_4 , torej sintezi 2 in 3. Vzorce pridobljene pri sintezi 5 smo izločili, saj smo jo izvedli pod temperaturnimi pogoji 2 uri pri 90 °C in 2 uri pri 100 °C, medtem ko sta bili sintezi 2 in 3 izvedeni pod temperaturnimi pogoji zadrževanja 2 uri pri 80 °C in 2 oziroma 4 ure pri 90 °C, ker smo jih lažje primerjali med seboj. Zaradi slabe mešljivosti polimlečne kisline in škroba smo uporabili različna topila, da bi pripravili mešanico.

V čašo smo zatehtali polimlečno kislino in diklorometan ter raztopino mešali z „overhead“ mešalom ob rahlem segrevanju do temperature 30 °C. Ko se je polimlečna kislina raztopila v diklorometanu (DCM), smo dodali modificiran škrob, predhodno precentrifugiran z nekaj mililitri dimetil sulfoksida, ki se je izkazal za najbolj ustrezno in kompatibilno topilo. V tabeli 3 so prikazani uporabljeni vzorci in zatehte polimlečne kisline, modificiranega škroba in diklorometana. Raztopino smo mešali dokler se škrob ni popolnoma raztopil. Nato smo nastalo gosto raztopino nanesli v kalup in posušili v vakuumskem sušilcu v 24 urah pri temperaturi 105 °C

Tabela 3: Prikaz vzorcev in količin dodanega modificiranega škroba, PLA in DCM

| Vzorec | Ime vzorca | Polimlečna kislina (g) | Modificiran škrob (g) | DCM (mL) |
|--------|----------------------|------------------------|-----------------------|----------|
| 1 | 822_2022_0135_S2_10% | 5,4 | 0,6 | 30 |
| 2 | 822_2022_0135_S2_20% | 4,8 | 1,2 | 30 |
| 3 | 822_2022_0135_S2_30% | 4,2 | 1,8 | 30 |
| 4 | 822_2022_0135_S3_10% | 5,4 | 0,6 | 30 |
| 5 | 822_2022_0135_S3_20% | 4,8 | 1,2 | 30 |
| 6 | 822_2022_0135_S3_30% | 4,2 | 1,8 | 30 |

3.3.2 Hidravlična stiskalnica

Stiskalnica ima dve vzporedni plošči, ki opravljata funkcijo stiskanja in imata možnost segrevanja in ohlajanja. Vzorce smo dali na železno ploščo, nanjo položili folijo in na vzorec položili železno ploščo ter v predhodno segreto laboratorijsko stiskalnico (BAOPIN BP-8170-B) na 180 °C stisnili vzorec, pri tlaku 180 MPa, in ohlajali do 60 °C. Vzorec smo vzeli iz stiskalnice in ga odstranili iz plastičnih folij. Na sliki 12 je prikazana uporabljena hidravlična stiskalnica.



Slika 12: Hidravlična stiskalnica (BAOPIN BP-8170-B)

3.4 Karakterizacija

3.4.1 Spektroskopija FT-IR

Infrardeča Fourierjeva transformacija (FTIR) je ena pomembnih analitičnih tehnik. To vrsto analize je mogoče uporabiti za karakterizacijo vzorcev v oblikah tekočine, raztopine, pastah, praških, filmih, vlaknih in plinih. Ta karakterizacijska analiza je precej hitra, dobra, natančna in precej občutljiva. Pri postopku analize so vzorci izpostavljeni infrardečemu (IR) sevanju. IR sevanja imajo torej vpliv na atomske vibracije molekule v vzorcu, kar povzroči specifično absorpcijo in/ali prenos energije. Zaradi tega je FTIR uporaben za določanje specifične molekularne vibracije, ki jih vsebuje vzorec. Vzorce smo testirali z ATR tehniko v območju od 600 cm^{-1} do 4000 cm^{-1} , z resolucijo 4 cm^{-1} . Na sliki 13 je prikazan FTIR spektrometer (Perkin Elmer, Spectrum 65), ki smo ga uporabili za analizo produktov [13].



Slika 13: FTIR spektrometer (Perkin Elmer, Spectrum 65)

3.4.2 Termogravimetrična analiza

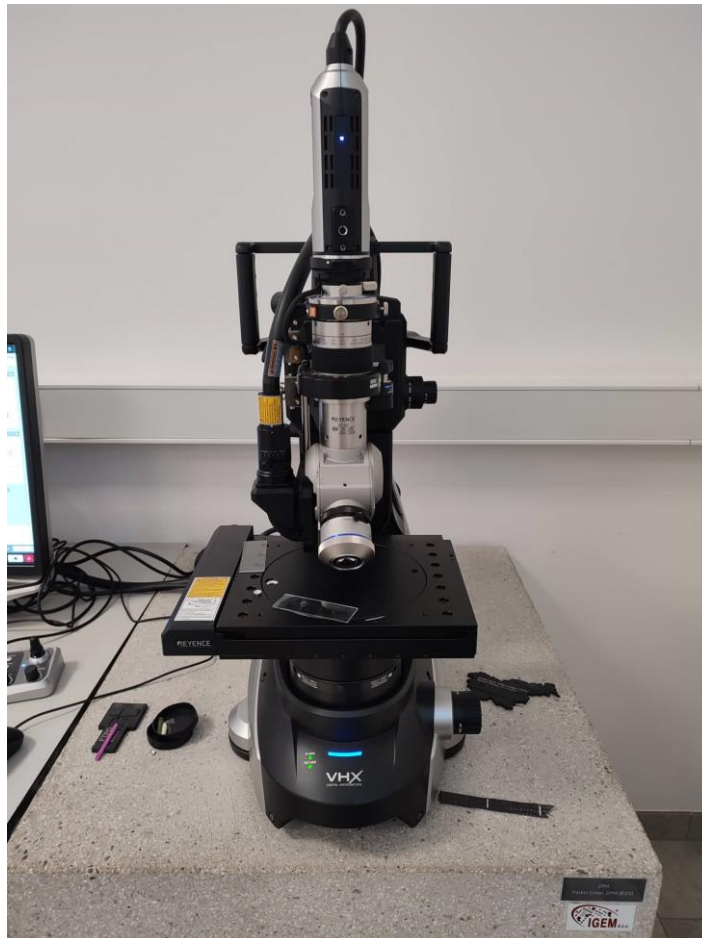
Termogravimetrična analiza ali TGA je analizna tehnika, pri kateri spremljamo maso snovi v odvisnosti od temperature ali časa. Vzorec je izpostavljen točno določeni nadzorovani temperaturni atmosferi. Vzorce smo analizirali po metodi, poimenovani 822_2021_0116, in jih segrevali od 40 °C do 700 °C v dušikovi atmosferi s pretokom 20 mL/min. Pri temperaturi 700 °C smo preklopili na kisikovo atmosfero in tam zadrževali 10 min. Na sliki 14 je prikazan TGA analizator (Perkin Elmer, TGA 4000), ki smo ga uporabili za analizo naših produktov [14].



Slika 14: TGA analizator (Perkin Elmer, TGA 4000)

3.4.3 Digitalni mikroskop

Digitalni mikroskop je sodoben mikroskop, ki nima okularja, kar je velika razlika glede na tradicionalni optični mikroskop. Ti mikroskopi imajo digitalen fotoaparati, ki je detektor in naprava za prenos slike na računalnik. Vir svetlobe je LED svetloba v primerjavi z optičnim mikroskopom, katerega svetlobni vir je dostopen iz zunanje strani mikroskopa skozi okular. Na sliki 15 je prikazan digitalni mikroskop (Keyence VHX 7000), ki smo ga uporabili za analizo vzorcev. Ta mikroskop nam s pomočjo leče VH-ZST omogoča povečave od 20x do 2000x in ima motorizirane x, y in z osi, omogoča pa nam tudi nagib leče ter različne možnosti osvetlitve [15].



Slika 15: Digitalni mikroskop (Keyence VHX 7000)

4 REZULTATI IN DISKUSIJA

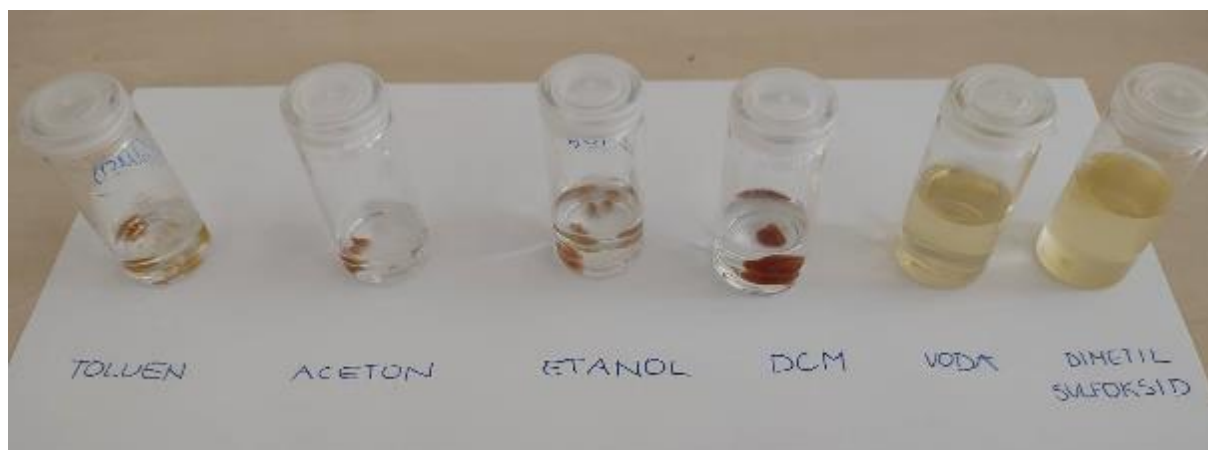
4.1 Priprava mešanice

Po pripravi prvega vzorca smo ugotovili, da škroba v laboratoriju ne moremo enostavno umešati v polimlečno kislino, kar je prikazano na sliki 16. Zaradi neuspelega poskusa smo pričeli s poskusom izbire primerne topila za modificiran škrob.



Slika 16: Neuspešen poskus kompavndiranja modificiranega škroba v polimlečno kislino

V šest čaš smo dali modificiran škrob in vsakega prelili z različnimi organskimi topili (acetone, etanol, diklorometan, dimetil sulfoksid, toluen, voda) in jih dobro premešali. Na sliki 17 je prikazana topnost modificiranega škroba v različnih topilih.



Slika 17: Izbira primerne topila za modificiran škrob

Zaradi diklorometana, s katerim smo raztapljali polimlečno kislino, smo morali izbrati topilo, ki je z njim kompatibilno. Diklorometan je z vodo nemešljiv, saj gre za nepolarno topilo, ki pa se z vodo ne meša, saj je voda polarno topilo. Ko nepolarne snovi vstopijo v vodno raztopino, se obnašajo hidrofobno tako, da se združijo in izločijo molekule vode.

Tako smo izbrali topilo dimetil sulfoksida. Gre za organsko žveplovo topilo, ki raztaplja tako polarne kot tudi nepolarne spojine in se meša s širokim spektrom organskih topil ter z vodo. Na slikah 18 in 19 so prikazani produkti umešanja modificiranega škroba sintez 2 in 3 z uporabo topila dimetil sulfoksida in polimlečne kisline, predhodno raztopljene v diklorometanu.



Slika 18: Mešanice škroba modificiranega z LA (sinteze 2) in PLA (10 % škroba – levo, 20 % škroba – sredina, 30 % škroba – desno)



Slika 19: Mešanice modificiranega škroba z LA (sinteze 3) in PLA (10 % škroba – desno, 20 % škroba – sredina, 30 % škroba – levo)

4.2 Dobljeni produkti

Na slikah 20, 21, 22, 23, 24, 25 in 26 so prikazani dobljeni produkti. Na sliki 20 je prikazan produkt čistega PLA. Opazimo lahko, da z dodajanjem večjega deleža škroba tudi barva dobljenega produkta postaja vedno manj prozorna.



Slika 20: PLA



Slika 21: Vzorec 1 (10 % modificiran škrob – sinteza 2 + 90 % PLA)



Slika 22: Vzorec 2 (20 % modificiran škrob – sinteza 2 + 80 % PLA)



Slika 23: Vzorec 3 (30 % modificiran škrob – sinteza 2 + 70 % PLA)



Slika 24: Vzorec 4 (10 % modificiran škrob – sinteza 3 + 90 % PLA)



Slika 25: Vzorec 5 (20 % modificiran škrob – sinteza 3 + 80 % PLA)



Slika 26: Vzorec 6 (30 % modificiran škrob – sinteza 3 + 70 % PLA)

4.3 Spektroskopija FTIR

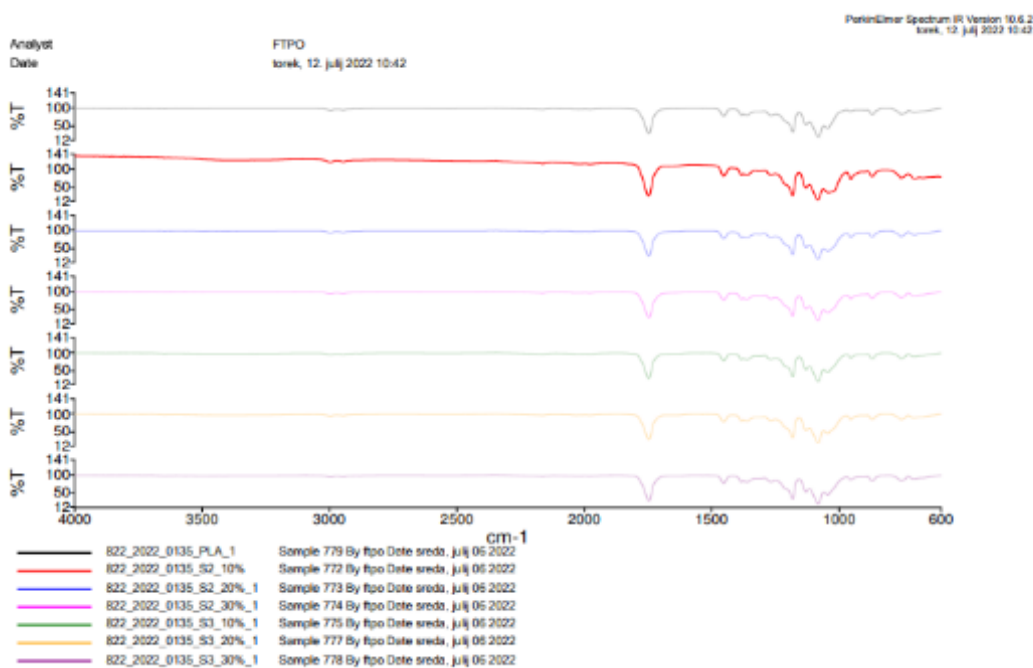
S pomočjo FTIR spektroskopije smo določili prisotnost funkcionalnih skupin, značilnih za modificiran škrob, polimlečno kislino in dobljeno bioplastiko.

Pri določevanju spektrov obstajajo različni vrhovi. V grobem delimo IR spekter na naslednja področja:

- Prva skupina se giblje od 4000 do 2500 cm^{-1} in predstavlja spekter, ki nakazujejo oziroma potrjujejo prisotnost enojne vezi (N-H, C-H, OH).
- Druga skupina se giblje od 2500 do 2000 cm^{-1} in ustreza absorpciji, ki jo povzročajo trojne vezi.
- Tretja se giblje od 2000 do 1500 cm^{-1} in jo povzročajo dvojne vezi, kot so C=O, C=N in C=C.

- Četrta skupina pa se giblje od 1500 do 400 cm^{-1} , kar predstavlja območje prstnih odtisov IR spektra in vsebuje veliko število absorpcijskih vrhov, ki predstavljajo veliko različnih enojnih vezi.

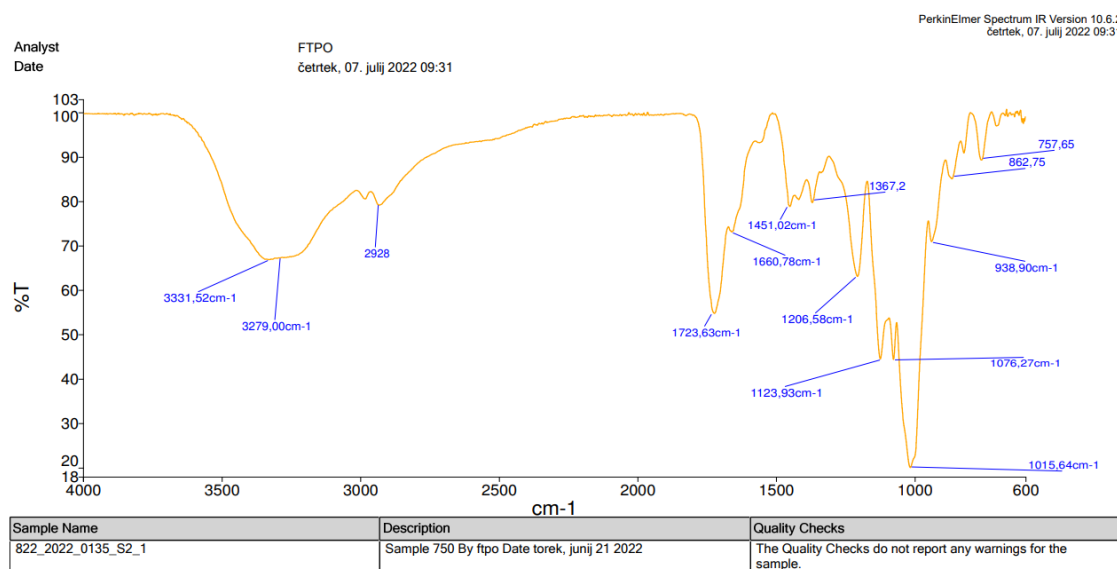
Iz slike 27 lahko razberemo prisotne signale za polimlečno kislino. IR spektri PLA so pokazali značilne absorpcijske vrhove estra ($1746,76\text{ cm}^{-1}$ in $1180,65\text{ cm}^{-1}$ za $-\text{COO}-$ oziroma $-\text{CO}-$) in CH_3 raztezne skupine ($2996,3\text{ cm}^{-1}$). Na sliki 27 so prikazane tudi slike IR spektrov bioplastike škrob-PLA. Širok in močan absorpcijski vrh okoli 3500 cm^{-1} je pripisan razteznim nihanjem $-\text{OH}$ skupine, ki ni močno viden pri vseh vzorcih. Vrh pri 2930 cm^{-1} , 1648 cm^{-1} so pripisali vibracijski absorpciji C-H vezi, intramolekulske vodikove vezi v škrobu. Produkt modificiran škrob-PLA je pokazal nove močne vrhove pri 1737 cm^{-1} in 2982 cm^{-1} , ki jih lahko pripišemo karbonilu estra in C-H vezi v verigi poli(mlečne kisline), drugi absorpcijski vrhovi ustrezajo vrhom škroba, kar kaže, da je bil modificiran škrob-PLA produkt z ogrodjem iz škroba, grafitiranega z mlečno kislino. V prilogi 1 so prikazani IR spektri posameznih vzorcev PLA in bioplastike.



Slika 27: FTIR spekter PLA in bioplastike

Iz tabele 4 lahko razberemo karakteristične signale funkcionalnih skupin za krompirjev škrob in signale naših vzorcev modificiranega škroba. Na sliki 28 je prikazan FTIR spekter sintez 2 in 3. Širok in močan absorpcijski vrh v območju $3279\text{--}3332\text{ cm}^{-1}$ pripisujemo razteznim vibracijam OH skupin, vrhovi pri 2928 cm^{-1} , 1661 cm^{-1} in $1123\text{--}1015\text{ cm}^{-1}$ pa so pripisani vibracijski absorpciji CH vezi, intramolekularne vezi in vezi CO v škrobu. V primerjavi z IR spektrom škroba iz literature je IR spekter škrob-g-mlečna kislina prikazal dva nova absorpcijska vrha, ki sta značilna vrha za karbonilne skupine, ki se razteza pri 1724 cm^{-1} in raztezne vibracije vezi CH v verigi polimlečne kisline pri 2928 cm^{-1} . Vsi ostali absorpcijski

vrhovi ustrezajo vrhom škroba, razen da se nekateri vrhovi premaknejo za nekaj valovnih števil zaradi električnega učinka estrske skupine, na podlagi česar lahko sklepamo, da smo uspešno sintetizirali kopolimer škrob-g-mlečna kislina. V tabeli 5 so prikazane značilne funkcionalne skupine, vrednosti teh iz literature in vrednosti naših vzorcev bioplastike. V prilogi 1 so prikazani IR spektri posameznih vzorcev sinteze 2 in 3.



Slika 28: FTIR spekter sinteze 2

Tabela 4: Karakteristični signali funkcionalnih skupin

| Funkcionalna skupina | Valovna dolžina signalov iz literature (cm ⁻¹) | Valovna dolžina vzorca nemodificiranega krompirjevega škroba | Valovna dolžina vzorca modificiranega škroba (sinteza 2) | Valovna dolžina vzorca modificiranega škroba (sinteza 3) |
|--|--|--|--|--|
| C=O=C | 2350 | 2352 | 2928 | 2328,02 |
| -CO- | 1200–800 | 1076–991 | 1206,58–938,90 | 1214,8–750 |
| -C-O-C- | 1149 | 1148 | 1123,93 | 1058,92 |
| -C-H – simetrično upogibanje | 1358–1375 | 1396–1337 | 1367,2 | / |
| CH ₂ simetrično striženje | 1415 | 1415 | 1367,2 | 1419,8 |
| CH ₂ simetrična deformacija | 1458 | 1461 | 1451,02 | / |
| C-O upogibanje povezano z OH skupino | 1637 | 1617 | 1723,63 | 1714 |
| C-H raztezanje | 2931 | 2931 | 2928 | / |
| O-H raztezanje | 3600–3300 | 3287 | 3279 | / |

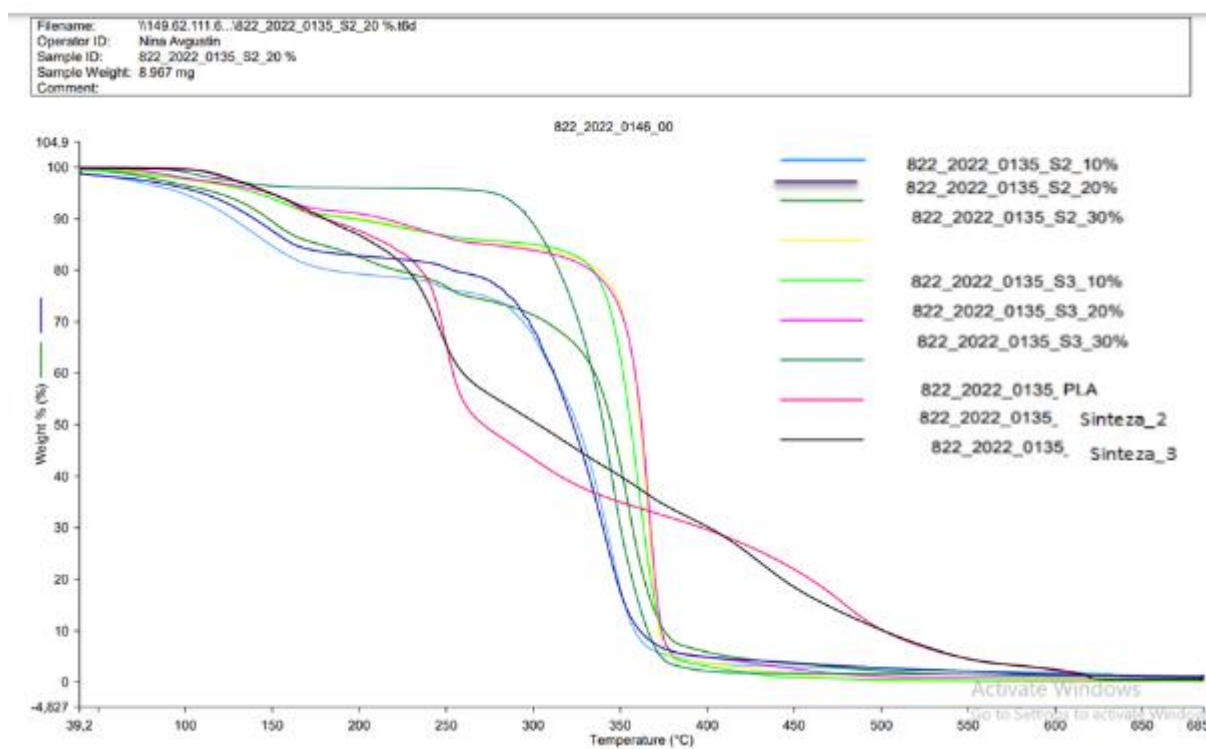
Tabela 5: Značilne funkcionalne skupine, valovne dolžine in naše vrednosti

| Funkcionalne skupine | Standardne valovne dolžine iz literature (cm ⁻¹) | Standardne valovne dolžine za nemodificiran krompirjev škrob | Standardne valovne dolžine za vzorec 1 (cm ⁻¹) | Standardne valovne dolžine za vzorec 2 (cm ⁻¹) | Standardne valovne dolžine za vzorec 3 (cm ⁻¹) | Standardne valovne dolžine za vzorec 4 (cm ⁻¹) | Standardne valovne dolžine za vzorec 5 (cm ⁻¹) | Standardne valovne dolžine za vzorec 6 (cm ⁻¹) |
|--------------------------|--|--|--|--|--|--|--|--|
| -OH | 3500 | 3300 | 3480 | 3470 | 3450 | 3450 | 3400 | / |
| C-H | 2930 1648 | 2930 1650 | 2930 | 2943,7 | 2943,7 | 2949 | 2949,7 | 2943,7 |
| Karbonil estra C-H | 1737 2982 | / 2930 | 1747,54 3001,5 | 1746,89 2996,3 | 1746,64 2996,3 | 1747,16 2996,3 | 1746,82 2996,3 | 1746,65 2996,3 |

4.4 Termogravimetrična analiza

Na sliki 29 so prikazani grafi obeh sintez, polimlečne kisline in vseh biopolimerov. V prilogi 2 so priložene slike grafov meritev TGA za vsak vzorec posebej. Iz slike lahko razberemo značilen razpad, ki je razpad mlečne kisline in se pojavi pri temperaturi 344,42 °C z 94,809 % razpadom. 3,927 % razpad pripisujemo vodi in se zgodi pri 107,20 °C. Grafi vzorcev 1, 2 in 3 imajo podobne vrhove razpada, in sicer glavne vrhe, ki so pri približno 350 °C jih pripisujemo razpadu mlečne kisline v približno 75 %. Vrhove pri približno 150 °C pripisujemo razpadu dimetil sulfoksida (približno 20 %) in vrh pri približno 250 °C pripisujemo razpadu škroba (približno 4 %). Grafi vzorcev

4, 5 in 6 imajo za nekaj 10 stopinj Celzija višji razpad in enak pomen vrhov razpadov kot grafi vzorcev 1, 2 in 3. Krivulja sinteze 2 ima glavni vrh pri temperaturi 249,42 °C (9,845 % razpad), ki jih pripisujemo razpadu škroba, ko zaradi toplotne kondenzacije med hidroksilnimi skupinami škrobnih verig začnejo nastajati fragmenti etra in tako pride do sproščanja molekul vode. Vrh pri 617,32 °C pa lahko pripišemo razpadu kisline H₂SO₄. Enake vrhove lahko vidimo tudi pri sintezi 3 z nekoliko nižjimi vrednostmi.



Slika 29: TGA graf za vse naše vzorce

Tabela 6 prikazuje razpade vseh naših vzorcev.

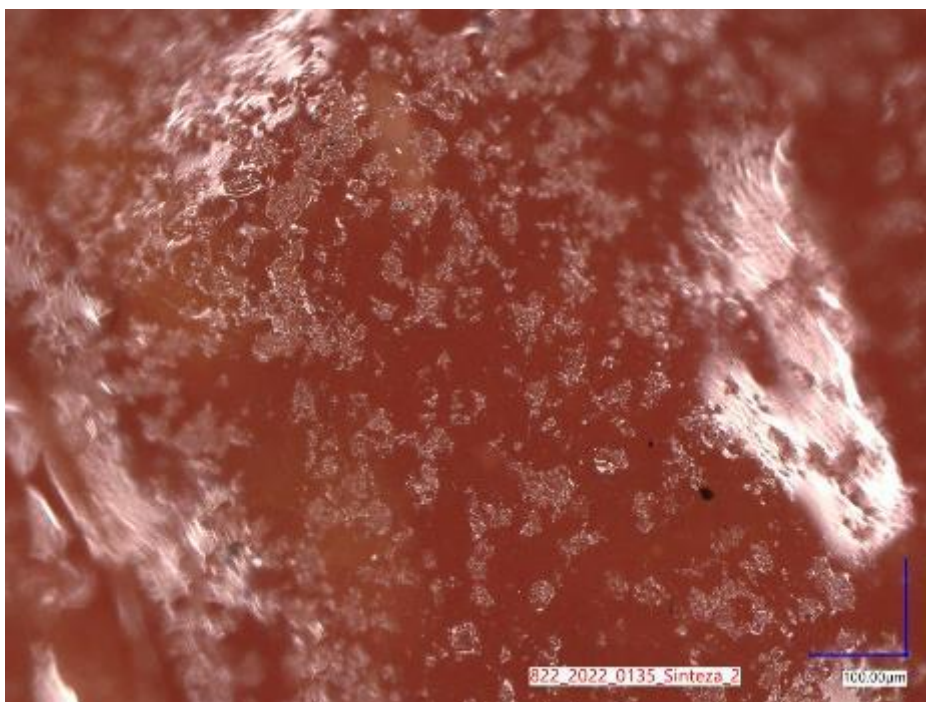
Tabela 6: Razpadi vseh vzorcev

| Vzorec | T_{d1} [°C] | Razpad 1 [%] | T_{d2} [°C] | Razpad 2 [%] | T_{d3} [°C] | Razpad 3 [%] | T_{d4} [°C] | Razpad 4 [%] | Ostanek [%] |
|--------|------------------|--------------|------------------|--------------|------------------|--------------|------------------|--------------|-------------|
| PLA | 107,2 | 3,93 | 344,4 | 94,81 | / | / | / | / | / |
| 1 | 141,9 | 19,49 | 244,5 | 3,34 | 345,1 | 74,79 | / | / | 2,39 |
| 2 | 150,1 | 16,28 | 249,8 | 3,39 | 343,2 | 78,39 | / | / | 1,94 |
| 3 | 150,1 | 14,45 | 203,3 | 5,82 | 250,8 | 5,04 | 355,4 | 73,14 | 1,55 |
| 4 | 92,4 | 1,97 | 157,5 | 6,80 | 247,4 | 4,51 | 365,2 | 85,66 | 0,97 |
| 5 | 72,3 | 1,30 | 159,2 | 7,71 | 221,9 | 4,48 | 359,8 | 85,83 | 0,68 |
| 6 | 91,5 | 3,44 | 159,2 | 4,92 | 249,5 | 6,68 | 366,1 | 84,05 | 0,92 |

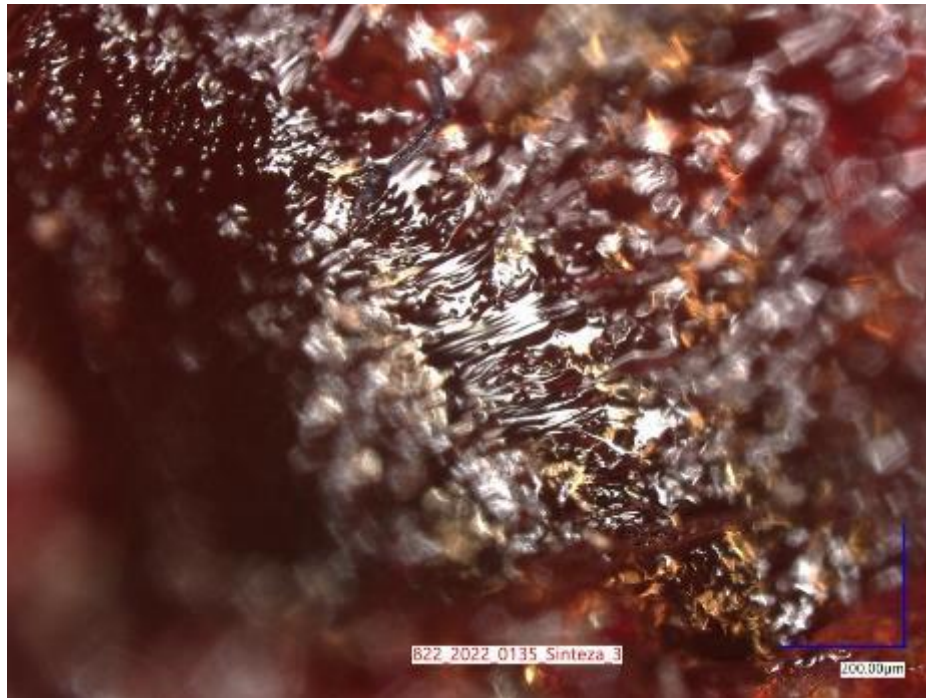
| Vzorec | T_{d1} [°C] | Razpad 1 [%] | T_{d2} [°C] | Razpad 2 [%] | T_{d3} [°C] | Razpad 3 [%] | T_{d4} [°C] | Razpad 4 [%] | Ostanek [%] |
|-----------|---------------|--------------|---------------|--------------|---------------|--------------|---------------|--------------|-------------|
| Sinteza 2 | 161,9 | 9,85 | 249,4 | 57,23 | 305,2 | 25,80 | 477,9 | 6,50 | 0,63 |
| Sinteza 3 | 174,2 | 9,26 | 246,3 | 48,58 | 316,3 | 10,48 | 426,5 | 12,88 | 0,65 |

4.5 Digitalni mikroskop

Na sliki 30 je prikazan produkt sinteze 2 pod digitalnim mikroskopom. Iz slik 30 in 31 lahko razberemo, da je produkt sinteze 2 bolj porozen, kot pa produkt sinteze 3.

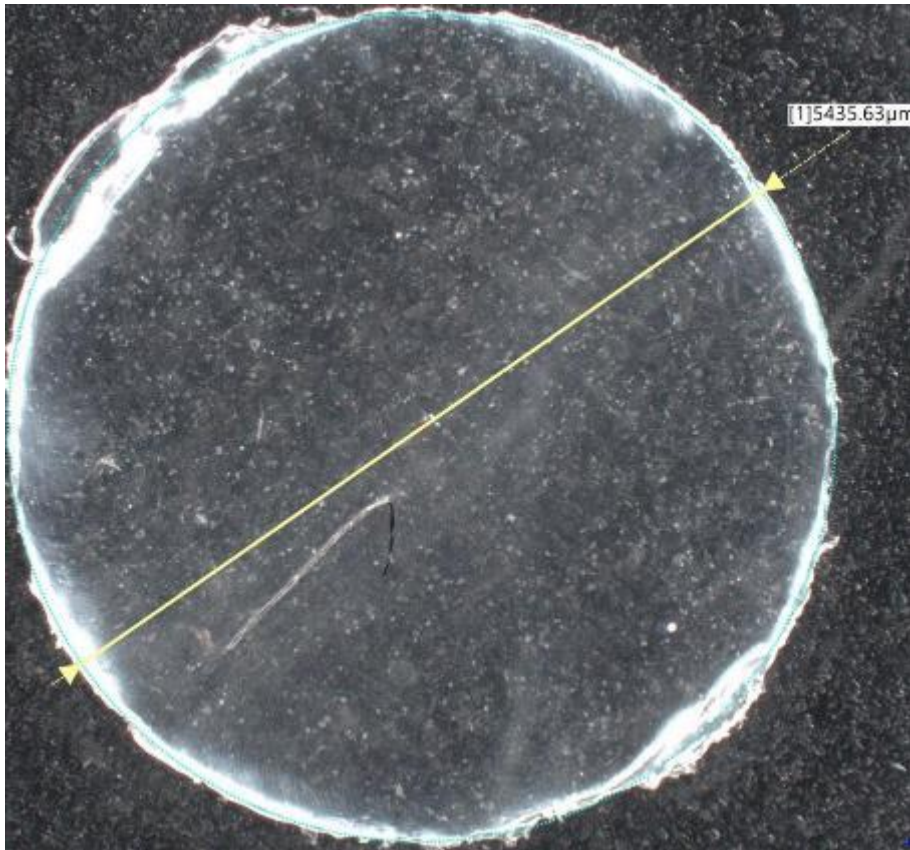


Slika 30: Posnetek vzorca S2 z digitalnim mikroskopom

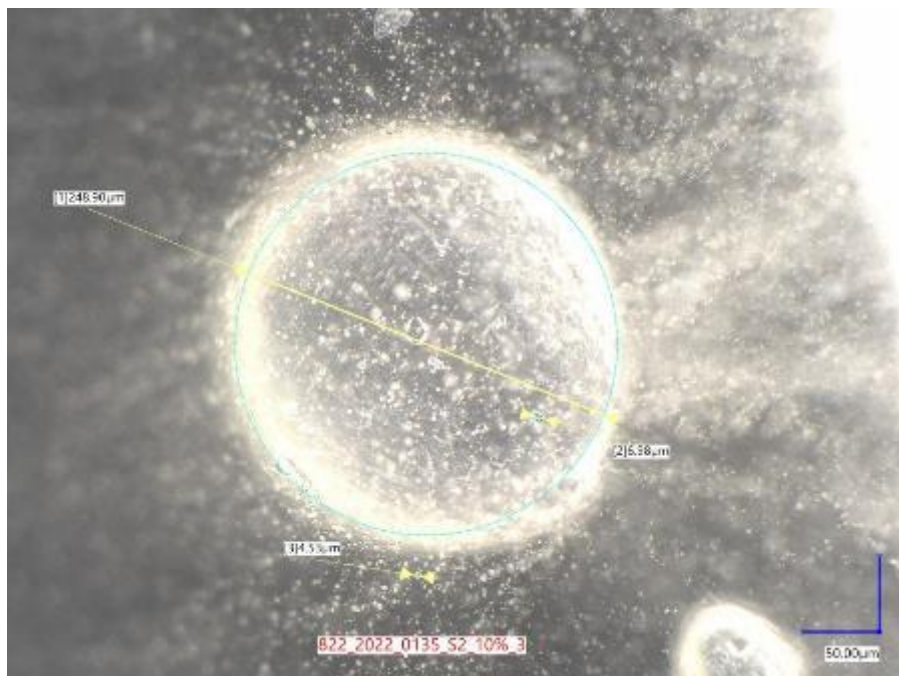


Slika 31: Posnetek vzorca S3 z digitalnim mikroskopom

Slika 32 prikazuje PLA pod digitalnim mikroskopom. Slike 33, 34 in 35 prikazujejo vzorce 1, 2 in 3. Iz slik lahko vidimo, da se s povečanjem deleža modificiranega škroba v PLA tudi strukturi vedno bolj povečuje hrapavost v primerjavi s čistim PLA, ki pa, kot lahko vidimo na sliki 32, ni pretirane hrapavosti. Enako opažanje lahko vidimo na slikah 36, 37 in 38, ki prikazujejo vzorce 4, 5 in 6.



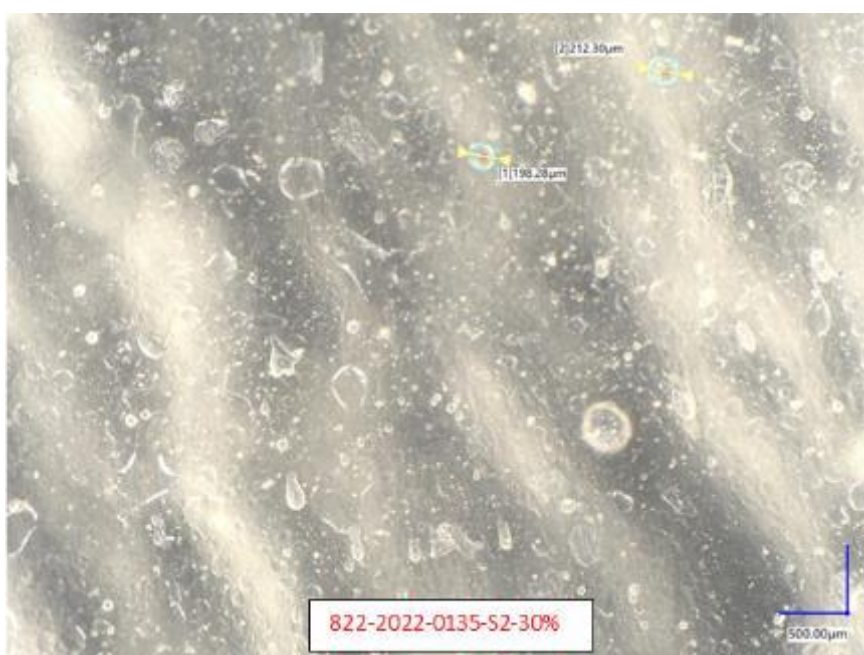
Slika 32: Posnetek vzorca PLA z digitalnim mikroskopom



Slika 33: Posnetek vzorca 1 z digitalnim mikroskopom



Slika 34: Posnetek vzorca 2 z digitalnim mikroskopom



Slika 35: Posnetek vzorca 3 z digitalnim mikroskopom



Slika 36: Posnetek vzorca 4 z digitalnim mikroskopom



Slika 37: Posnetek vzorca 5 z digitalnim mikroskopom



Slika 38: Posnetek vzorca 6 z digitalnim mikroskopom

5 SKLEP

Kombinacija PLA in škroba za pridobivanje biološko razgradljivih materialov predstavlja alternativo za zmanjševanje plastičnih odpadkov, kar seveda velja za specifične aplikacije. Z mešanjem teh polimerov z 10 %, 20 % in 30 % vsebnosti modificiranega škroba doprinesemo k boljši toplotni stabilnosti polimera. Po končanih sintezah smo izločili vzorce, pripravljene z NaOH, saj je baza reagirala z mlečno kislino in nastala je sol. Vzorec S5 smo prav tako izločili, saj smo ga pripravili pod drugačnimi pogoji kot ostala dva vzorca, pripravljena s katalizatorjem H₂SO₄. Po prvem umešavanju modificiranega škroba v PLA smo ugotovili, da imamo težave z raztapljanjem. To problematiko smo rešili z uporabo topila dimetil sulfoksida, ki raztaplja tako škrob kot tudi PLA. Uspešnost izvedenih sintez in pripravo bioplastike smo potrdili s FTIR spektroskopijo, TGA analizo in z optično mikroskopijo.

Začetno hipotezo smo ovrgli, saj smo ugotovili, da smo dobili najboljši produkt pri sintezi 2. To nam je potrdila TGA analiza, saj so vrhovi razpadov pri sintezi 3 nižji kot pri sintezi 2, kar nam pove, da je graftiranje mlečne kisline na škrob pri pogojih 2 uri zadrževanja na 80 °C in nato 2 uri zadrževanja na 90 °C dalo škrobu boljšo toplotno stabilnost kot pri zadrževanju 2 uri na 80 °C in nato 4 ure na 90 °C.

Z uporabo digitalnega mikroskopa smo si dobro pogledali morfologijo naših vzorcev.

S FTIR spektroskopijo smo ugotovili, da produkti sinteze vsebujejo močne absorpcijske vrhove razteznih vibracijah OH skupin in vrhove, pripisane vibracijski absorpciji CH vezi in vezi CO v škrobu. Nova absorpcijska vrhova sta značilna za karbonilne skupine in raztezne vibracije vezi CH v verigi polimlečne kisline. Ti podatki nam povedo, da smo uspešno sintetizirali škrob-g-mlečna kislina. Dodatne raziskave bi bilo potrebno opraviti z dinamično mehansko analizo (DMA), saj s to metodo lahko določamo mehanske lastnosti vzorca v odvisnosti od temperature in frekvence.

SEZNAM LITERATURE IN VIROV

- [1] K.; Encalada, M. Aldás, ; Belén, E.; Proaño, V. Valle, An overview of starch-based biopolymers and their biodegradability Una revisión sobre biopolímeros con base en almidón y su biodegradabilidad, *Cienc. e Ing.* 39 (2018) 245–258. <http://www.redalyc.org/articulo.oa?id=507557607005>.
- [2] J. Navodnik, Srečanje plastičarjev 2008 Lipica, 30. in 31. maj 2008, (2008). http://www.navodnik.si/old/images/stories/pdf_datoteke/novostimateriali_ozs_lipica_jun08.pdf.
- [3] Biopolymers - Definition, Types, Examples and Applications, (De-Qiang Dou, Mohamed Hassan). https://www.vedantu.com/chemistry/biopolymers?fbclid=IwAR1yeIQn64uwQUQEhebS_kv6liO5uW-gZIWNRNUESy1KU57TV0dJIOYT6tQM (accessed August 11, 2022).
- [4] Z. Keuc, Bioplastika iz škroba kot optični senzor za prisotnost amonijaka v mesu, (2016).
- [5] M.I. Khalil, S. Farag, A.A. Aly, A. Hebeish, Some studies on starch-urea-acid reaction mechanism, *Carbohydr. Polym.* 48 (2002) 255–261. [https://doi.org/10.1016/S0144-8617\(01\)00256-9](https://doi.org/10.1016/S0144-8617(01)00256-9).
- [6] P. Siemion, J. Jabłońska, J. Kapuśniak, J.J. Koziół, Solid state reactions of potato starch with urea and biuret, *J. Polym. Environ.* 12 (2004) 247–255. <https://doi.org/10.1007/s10924-004-8152-2>.
- [7] J. Meimoun, V. Wiatz, R. Saint-loup, J. Parcq, F. Bonnet, P. Zinck, J. Meimoun, V. Wiatz, R. Saint-loup, J. Parcq, A. Favrelle, Modification of starch by graft copolymerization To cite this version : HAL Id : hal-01779872, (2021).
- [8] S. Pilla, Handbook of Bioplastics and Biocomposites Engineering Applications, *Handb. Bioplastics Biocomposites Eng. Appl.* (2011). <https://doi.org/10.1002/9781118203699>.
- [9] Y.F. Chen, L. Kaur, J. Singh, Chemical Modification of Starch, Elsevier Ltd, 2018. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-100868-3.00007-X>.
- [10] SYNTHESIS OF POLYLACTIC ACID, (S, Erik G. Søgaard and Sergey V. Kucheryavskiy, 30.6.2017).
- [11] J. Muller, C. González-Martínez, A. Chiralt, Combination Of Poly(lactic) acid and starch for biodegradable food packaging, *Materials (Basel)*. 10 (2017) 1–22. <https://doi.org/10.3390/ma10080952>.
- [12] Q. Wang, Y. Hu, J. Zhu, Y. Liu, X. Yang, J. Bian, Convenient synthetic method of starch/lactic acid graft copolymer catalyzed with sodium hydroxide, *Bull. Mater. Sci.* 35 (2012) 415–418. <https://doi.org/10.1007/S12034-012-0295-5>.
- [13] A.B.D. Nandiyanto, R. Oktiani, R. Ragadhita, How to read and interpret FTIR spectroscopy of organic material, *Indones. J. Sci. Technol.* 4 (2019) 97–118. <https://doi.org/10.17509/ijost.v4i1.15806>.

- [14] B. Rittenhouse, X. Mi, C. Allen, Beginner's Guide to Twitter Data, Program. Hist. (2019). <https://doi.org/10.46430/phen0083>.
- [15] Digital Microscope - Definition, Principle, Parts, Types, Examples, Uses, (DT Grubb, Cornell University). <https://microbenotes.com/digital-microscope/> (accessed August 10, 2022).

SEZNAM SLIK

| | |
|--|----|
| Slika 1: Amiloza (levo) in amilopektin (desno) [4] | 3 |
| Slika 2: Reaktivni postopki sinteze kopolimera škrob-g-mlečna kislina [9] | 4 |
| Slika 3: Skeletna formula mlečne kisline | 5 |
| Slika 4: Shematski prikaz metod sinteze PLA [10] | 6 |
| Slika 5: Sinteza pod vakuumom | 8 |
| Slika 6: Shema reakcije škroba s sečnino | 9 |
| Slika 7: S2 (katalizator H ₂ SO ₄ , 2h 80 °C, 2h 90 °C) | 9 |
| Slika 8: S3 (katalizator H ₂ SO ₄ , 2h 80 °C, 4h 90 °C) | 10 |
| Slika 9: S5 (katalizator H ₂ SO ₄ , 2h 90 °C, 2h 100 °C) | 10 |
| Slika 10: S4 (katalizator NaOH, 2h 80 °C, 2h 90 °C)..... | 11 |
| Slika 11: S1 (katalizator NaOH, 2h 90 °C, 2h 100 °C)..... | 11 |
| Slika 12: Hidravlična stiskalnica (BAOPIN BP-8170-B) | 13 |
| Slika 13: FTIR spektrometer (Perkin Elmer, Spectrum 65)..... | 14 |
| Slika 14: TGA analizator (Perkin Elmer, TGA 4000)..... | 14 |
| Slika 15: Digitalni mikroskop (Keyence VHX 7000) | 15 |
| Slika 16: Neuspešen poskus kompavndiranja modificiranega škroba v polimlečno kislino | 16 |
| Slika 17: Izbira primerne topila za modificiran škrob | 17 |
| Slika 18: Mešanice škroba modificiranega z LA (sinteze 2) in PLA (10 % škroba – levo, 20 % škroba – sredina, 30 % škroba – desno) | 17 |
| Slika 19: Mešanice modificiranega škroba z LA (sinteze 3) in PLA (10 % škroba – desno, 20 % škroba – sredina, 30 % škroba – levo) | 18 |
| Slika 20: PLA..... | 18 |
| Slika 21: Vzorec 1 (10 % modificiran škrob – sinteza 2 + 90 % PLA)..... | 19 |
| Slika 22: Vzorec 2 (20 % modificiran škrob – sinteza 2 + 80 % PLA)..... | 19 |
| Slika 23: Vzorec 3 (30 % modificiran škrob – sinteza 2 + 70 % PLA)..... | 20 |
| Slika 24: Vzorec 4 (10 % modificiran škrob – sinteza 3 + 90 % PLA)..... | 20 |
| Slika 25: Vzorec 5 (20 % modificiran škrob – sinteza 3 + 80 % PLA)..... | 21 |
| Slika 26: Vzorec 6 (30 % modificiran škrob – sinteza 3 + 70 % PLA)..... | 21 |
| Slika 27: FTIR spekter PLA in bioplastike | 22 |
| Slika 28: FTIR spekter sinteze 2..... | 23 |
| Slika 29: TGA graf za vse naše vzorce | 25 |
| Slika 30: Posnetek vzorca S2 z digitalnim mikroskopom..... | 26 |
| Slika 31: Posnetek vzorca S3 z digitalnim mikroskopom..... | 27 |
| Slika 32: Posnetek vzorca PLA z digitalnim mikroskopom | 28 |
| Slika 33: Posnetek vzorca 1 z digitalnim mikroskopom | 28 |
| Slika 34: Posnetek vzorca 2 z digitalnim mikroskopom | 29 |
| Slika 35: Posnetek vzorca 3 z digitalnim mikroskopom | 29 |
| Slika 36: Posnetek vzorca 4 z digitalnim mikroskopom | 30 |
| Slika 37: Posnetek vzorca 5 z digitalnim mikroskopom | 30 |
| Slika 38: Posnetek vzorca 6 z digitalnim mikroskopom | 31 |
| Slika 39: FTIR graf za vzorec 822_2022_0135_S2 | 39 |

| | |
|--|----|
| Slika 40: FTIR graf za vzorec 822_2022_0135_S3 | 39 |
| Slika 41: FTIR graf za vzorec 822_2022_0135_PLA | 40 |
| Slika 42: FTIR graf za vzorec 822_2022_0135_S2_10% | 40 |
| Slika 43: FTIR graf za vzorec 822_2022_0135_S2_20% | 41 |
| Slika 44: FTIR graf za vzorec 822_2022_0135_S2_30% | 41 |
| Slika 45: FTIR graf za vzorec 822_2022_0135_S3_10% | 42 |
| Slika 46: FTIR graf za vzorec 822_2022_0135_S3_20% | 42 |
| Slika 47: FTIR graf za vzorec 822_2022_0135_S3_30% | 43 |
| Slika 48: TGA graf za vzorec 822_2022_0135_S2 | 43 |
| Slika 49: TGA graf za vzorec 822_2022_0135_S3 | 44 |
| Slika 50: TGA graf za vzorec 822_2022_0135_PLA | 44 |
| Slika 51: TGA graf za vzorec 822_2022_0135_S2_10% | 45 |
| Slika 52: TGA graf za vzorec 822_2022_0135_S2_20% | 45 |
| Slika 53: TGA graf za vzorec 822_2022_0135_S2_30% | 46 |
| Slika 54: TGA graf za vzorec 822_2022_0135_S3_10% | 46 |
| Slika 55: TGA graf za vzorec 822_2022_0135_S3_20% | 47 |
| Slika 56: TGA graf za vzorec 822_2022_0135_S3_30% | 47 |

SEZNAM TABEL

| | |
|---|----|
| Tabela 1: Glavne kemične lastnosti mlečne kisline [10] | 5 |
| Tabela 2: Prikaz vzorcev in reakcijskih pogojev sinteze | 8 |
| Tabela 3: Prikaz vzorcev in količin dodanega modificiranega škroba, PLA in DCM .. | 12 |
| Tabela 4: Karakteristični signali funkcionalnih skupin..... | 24 |
| Tabela 5: Značilne funkcionalne skupine, valovne dolžine in naše vrednosti | 24 |
| Tabela 6: Razpadi vseh vzorcev | 25 |

SEZNAM UPORABLJENIH KRATIC

PLA - polimlečna kislina

LA - mlečna kislina

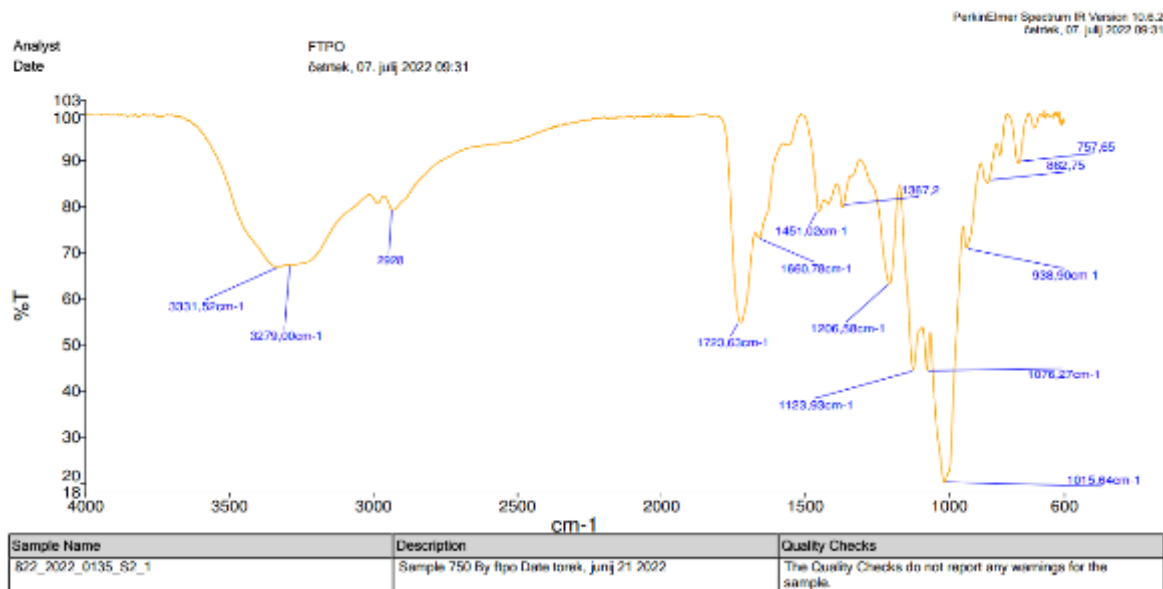
TGA - termogravimetrična analiza

DCM - diklorometan

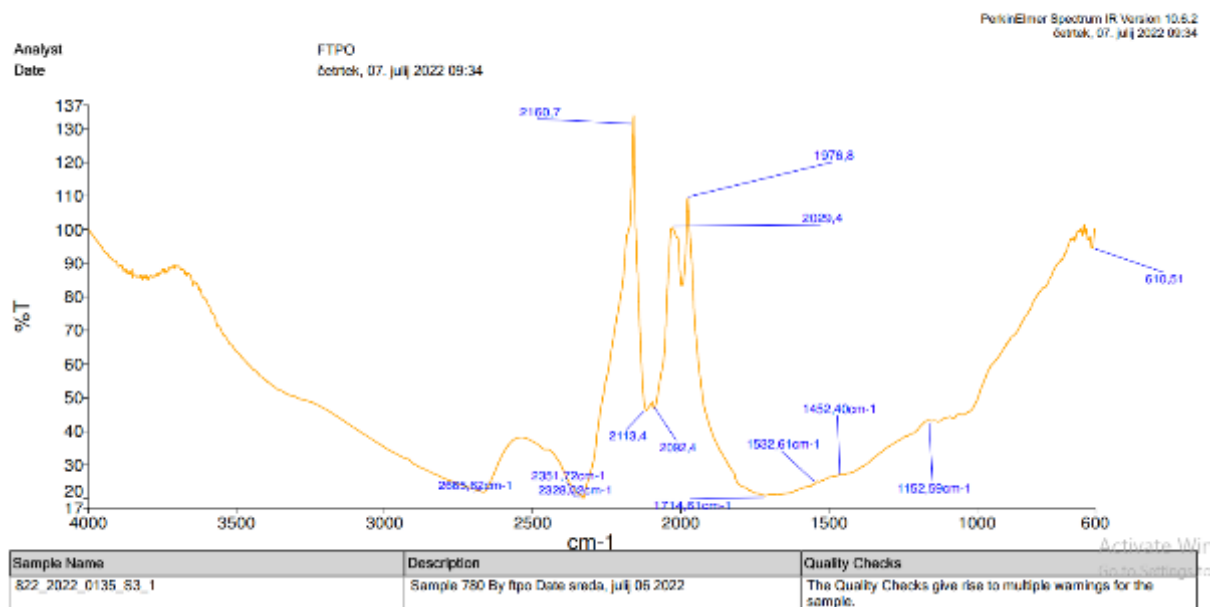
FTIR - infrardeča spektroskopija s Fourierjevo transformacijo

PRILOGE

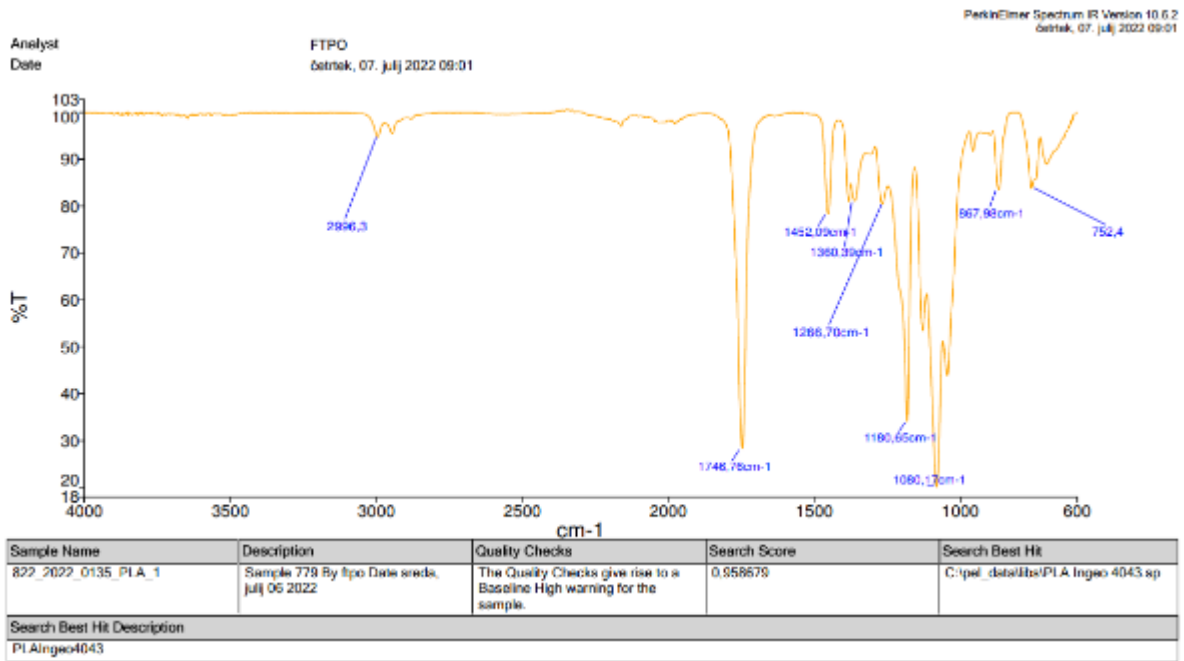
Priloga 1: FTIR grafi



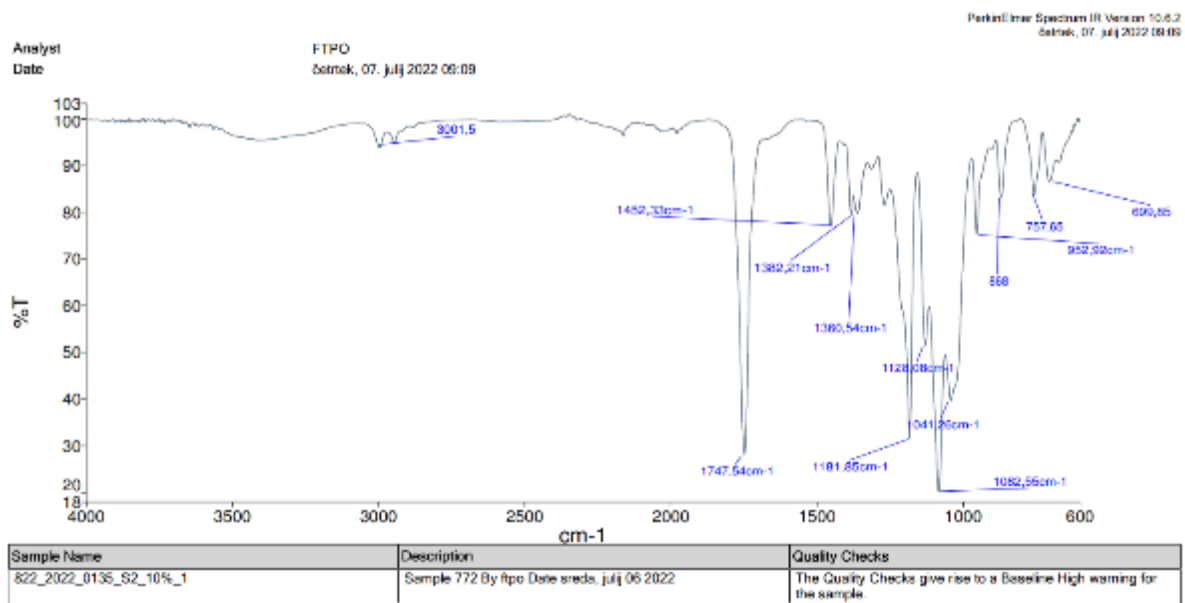
Slika 39: FTIR graf za vzorec 822_2022_0135_S2



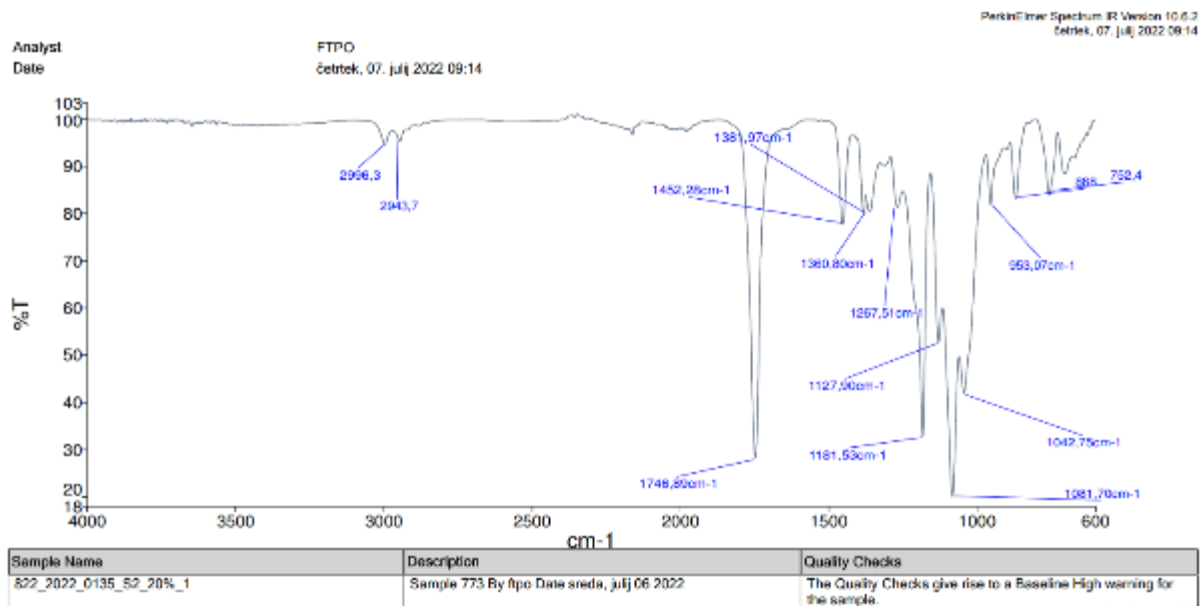
Slika 40: FTIR graf za vzorec 822_2022_0135_S3



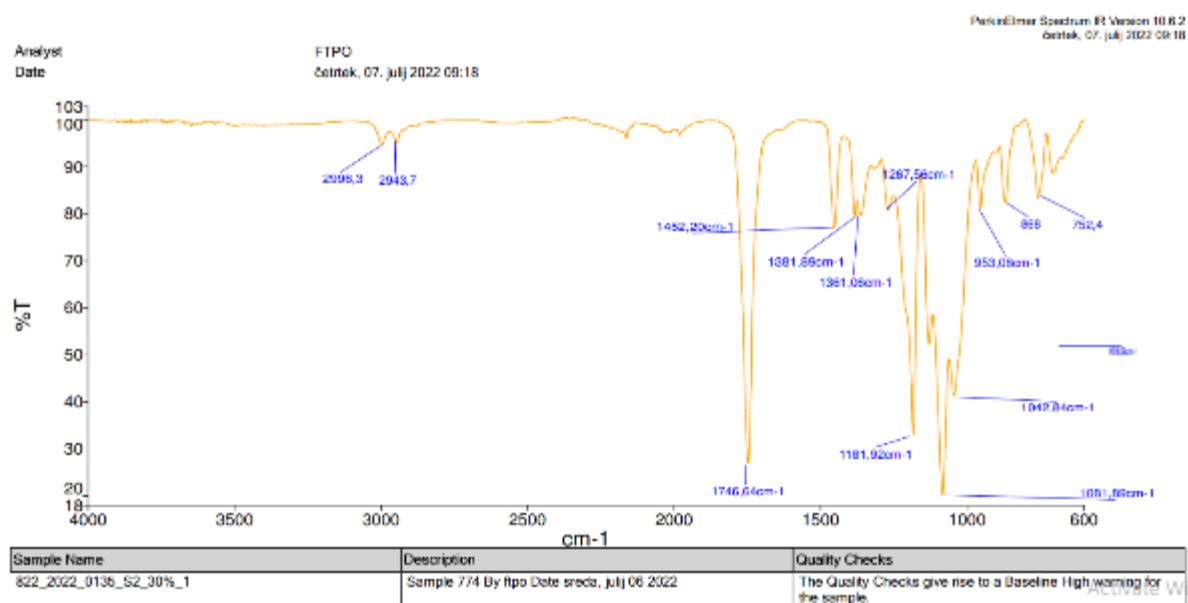
Slika 41: FTIR graf za vzorec 822_2022_0135_PLA



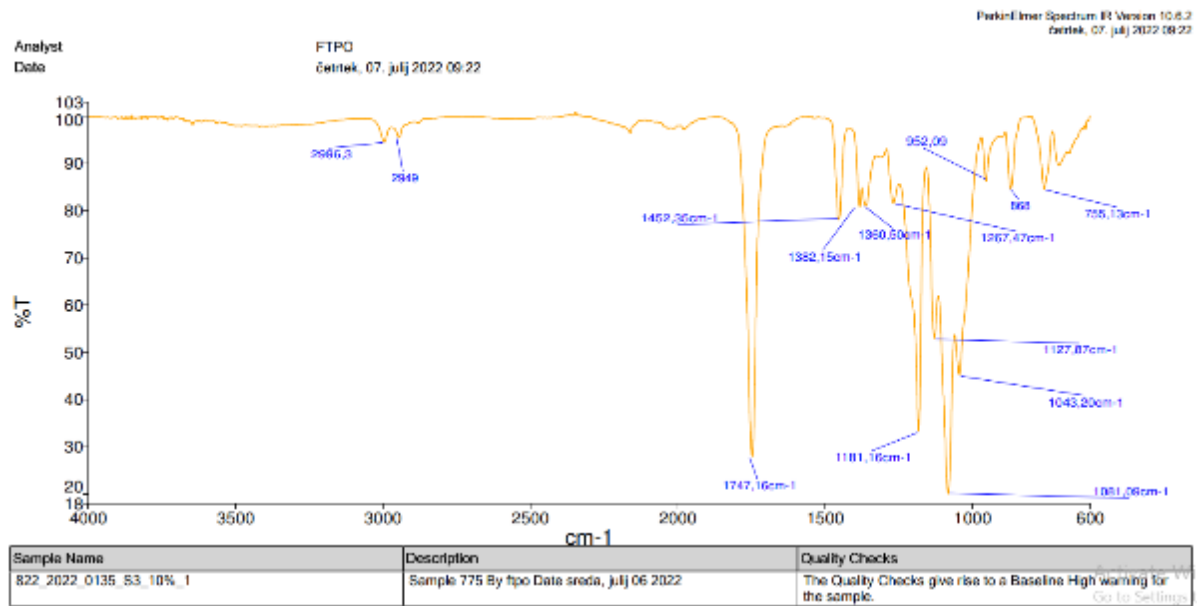
Slika 42: FTIR graf za vzorec 822_2022_0135_S2_10%



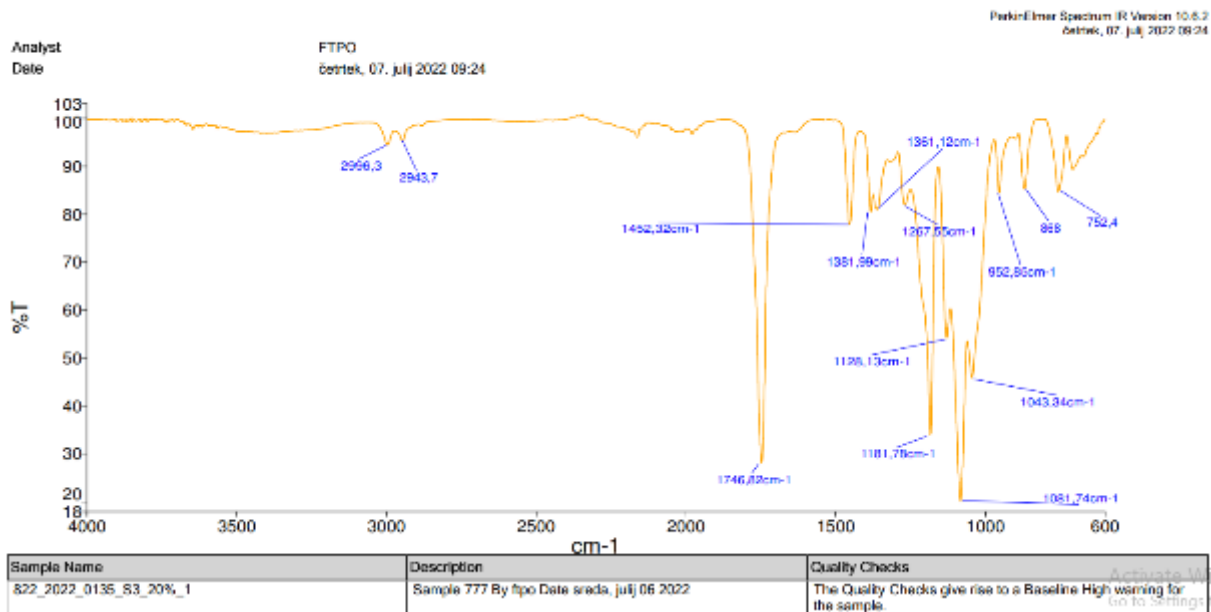
Slika 43: FTIR graf za vzorec 822_2022_0135_S2_20%



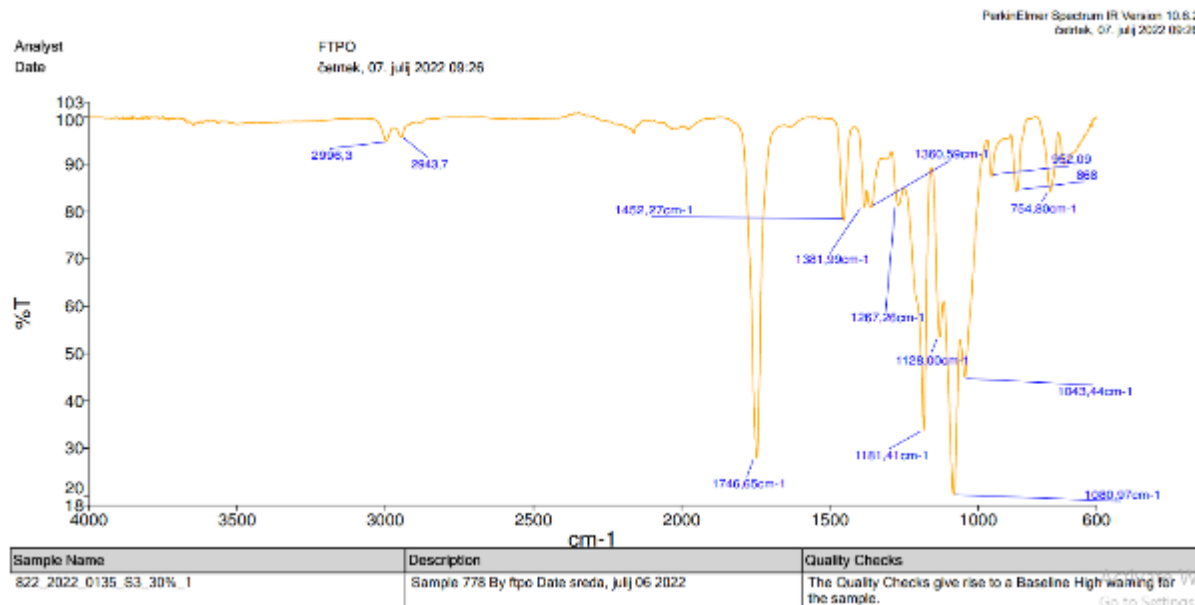
Slika 44: FTIR graf za vzorec 822_2022_0135_S2_30%



Slika 45: FTIR graf za vzorec 822_2022_0135_S3_10%

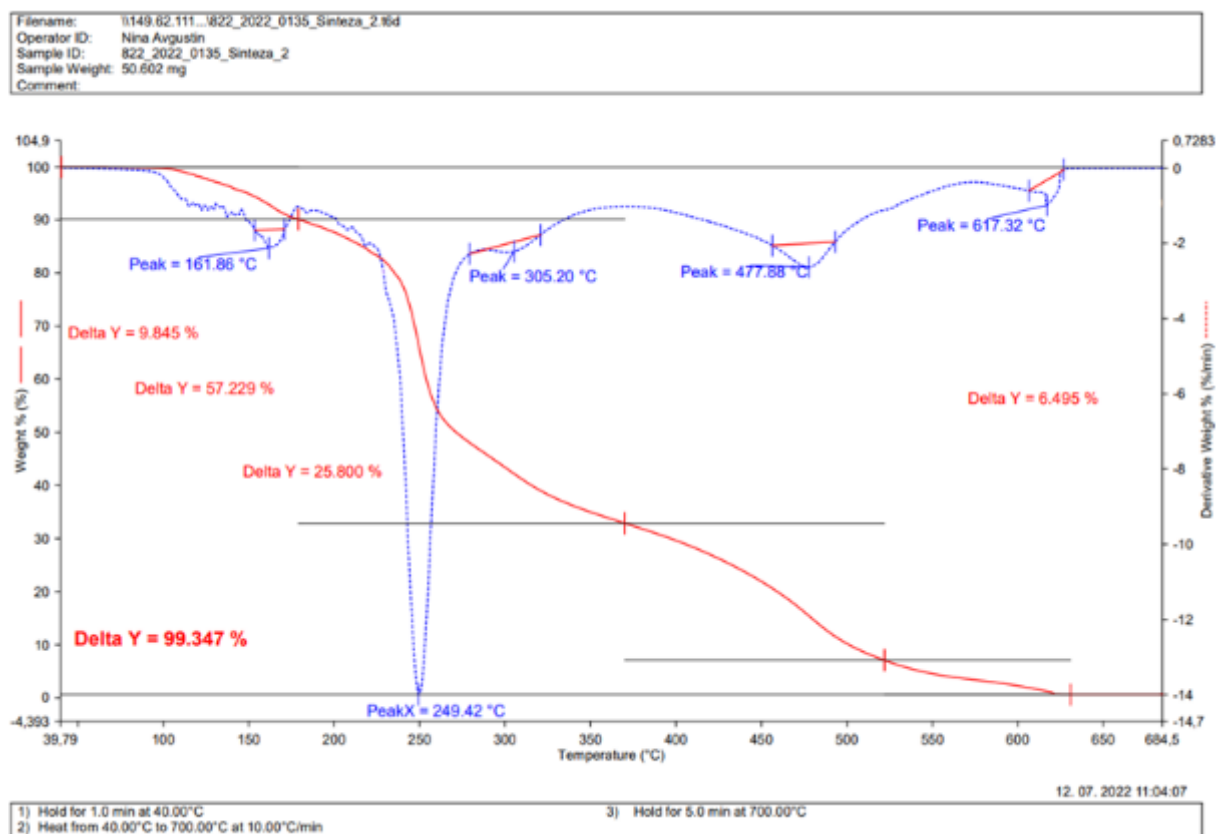


Slika 46: FTIR graf za vzorec 822_2022_0135_S3_20%

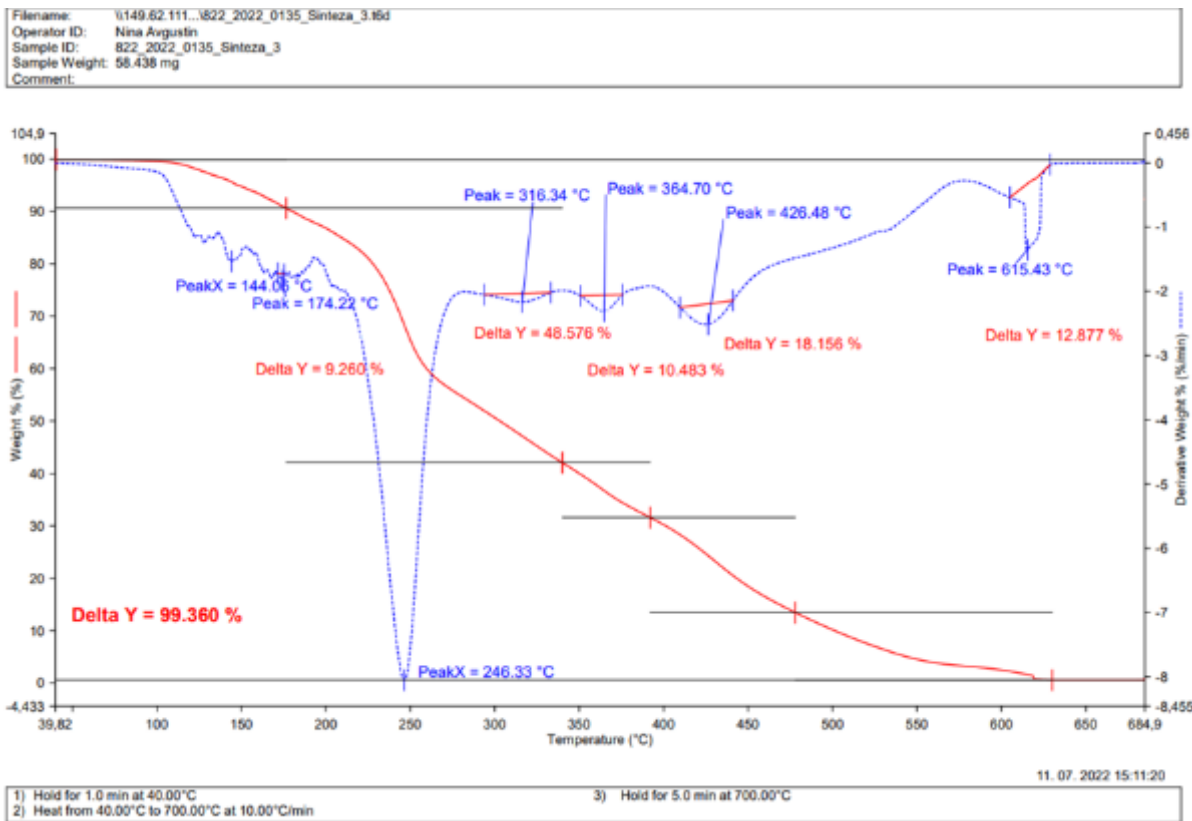


Slika 47: FTIR graf za vzorec 822_2022_0135_S3_30%

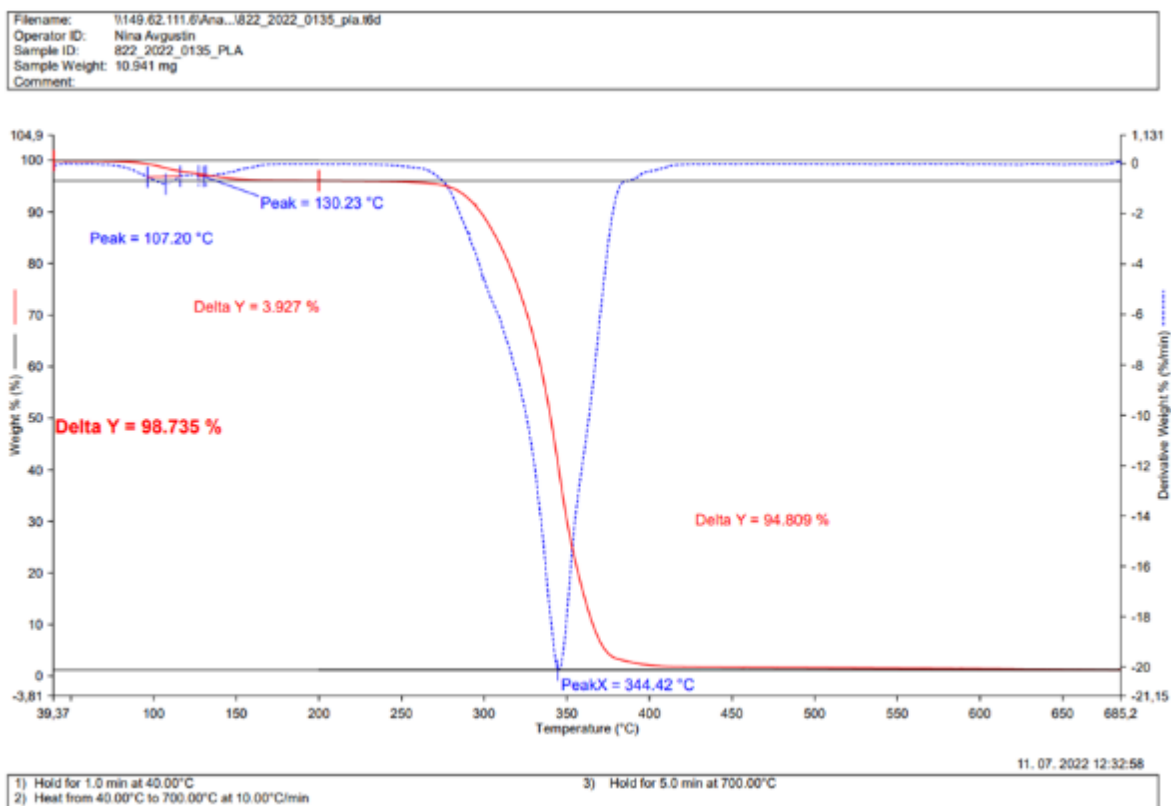
Priloga 2: TGA grafi



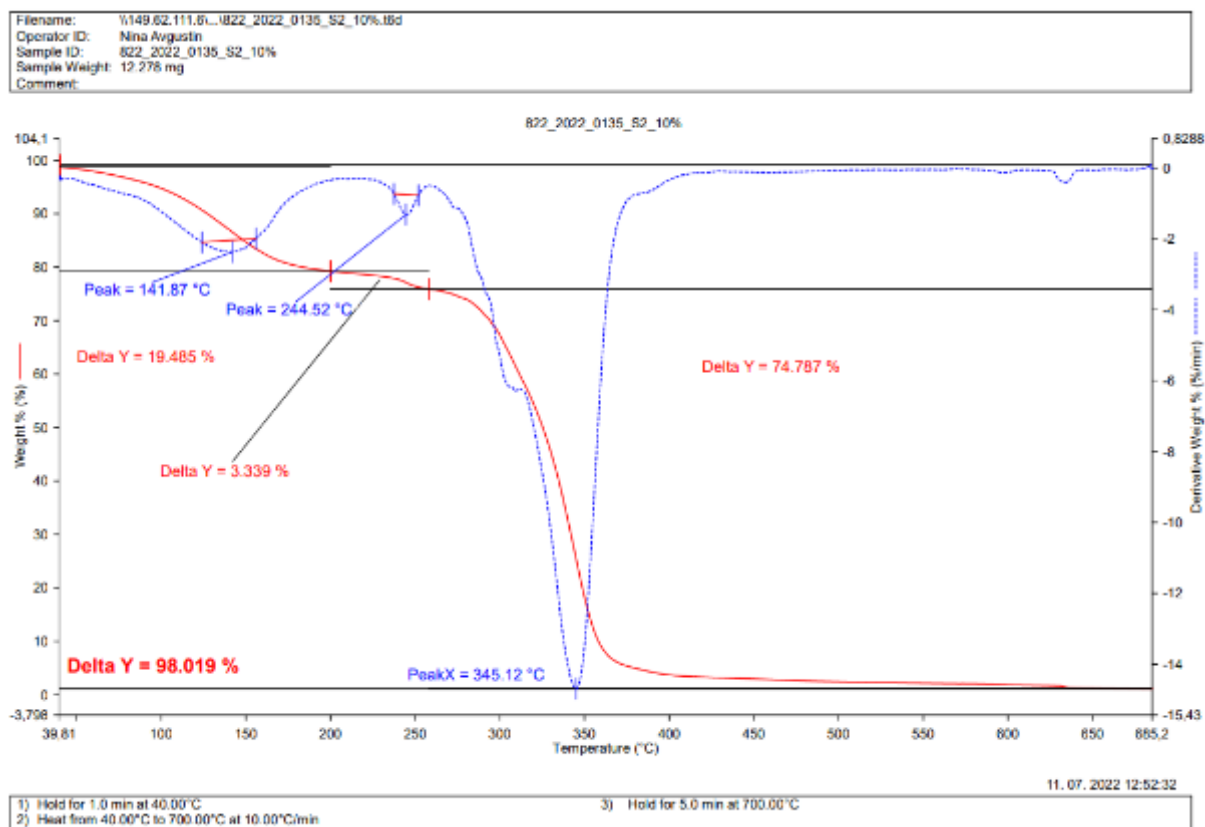
Slika 48: TGA graf za vzorec 822_2022_0135_S2



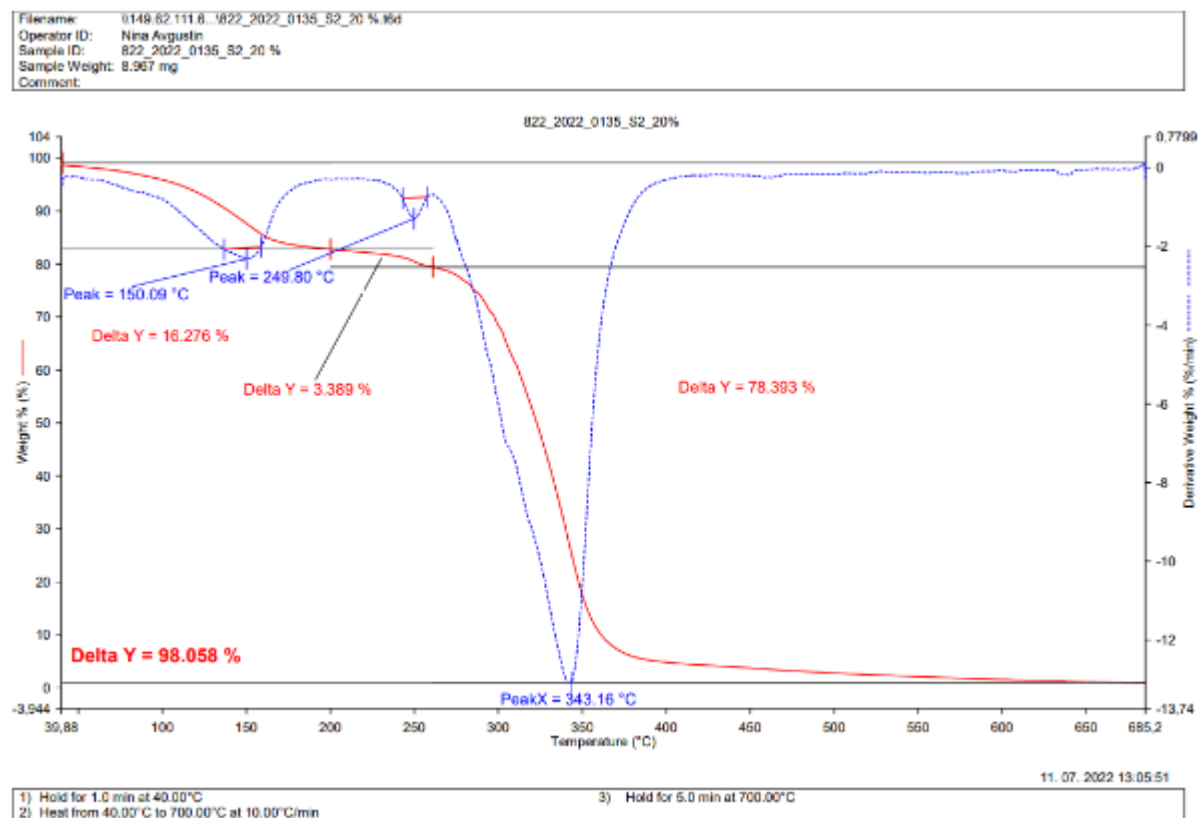
Slika 49: TGA graf za vzorec 822_2022_0135_S3



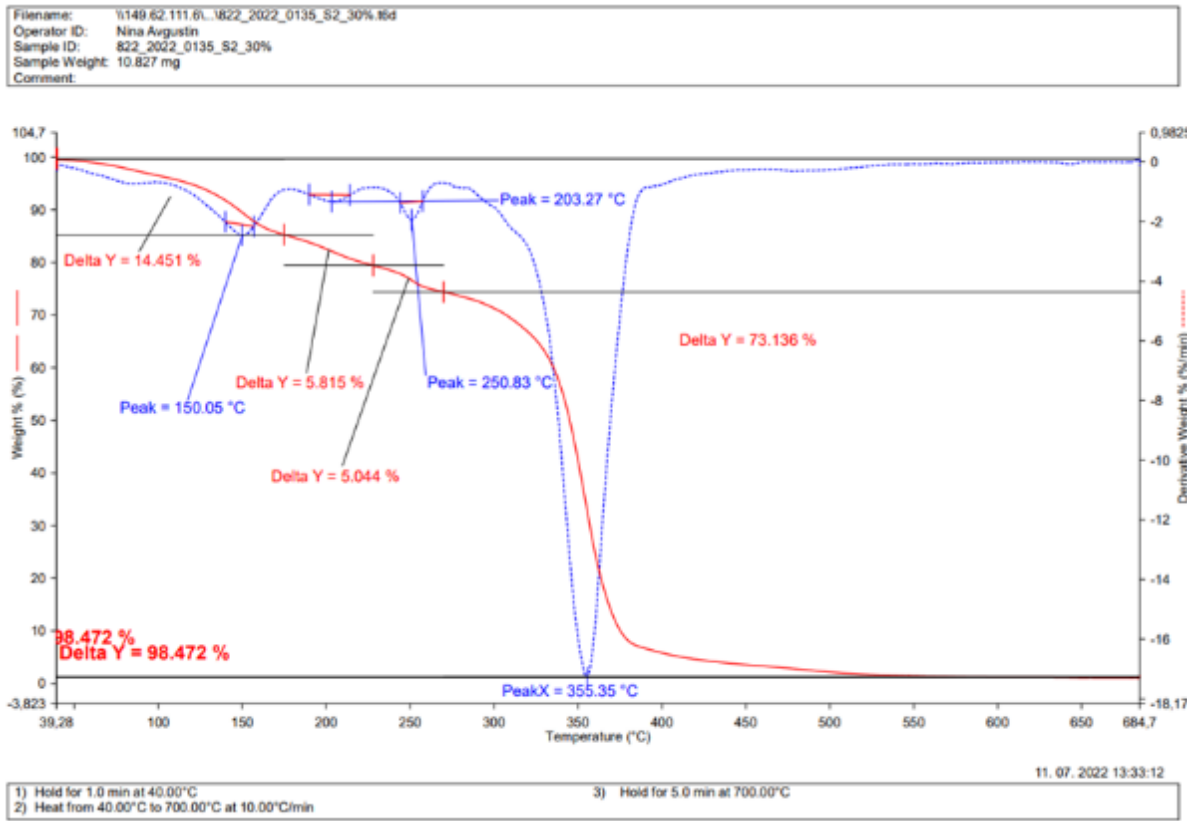
Slika 50: TGA graf za vzorec 822_2022_0135_PLA



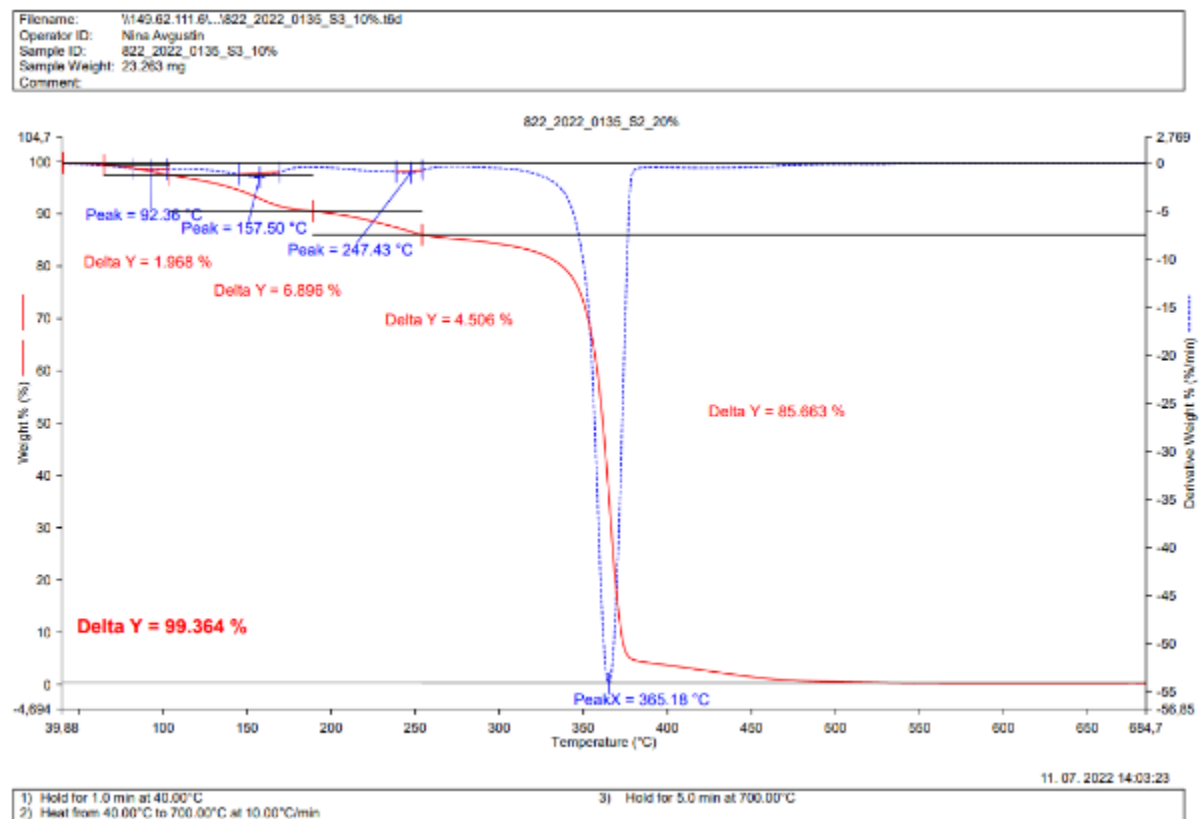
Slika 51: TGA graf za vzorec 822_2022_0135_S2_10%



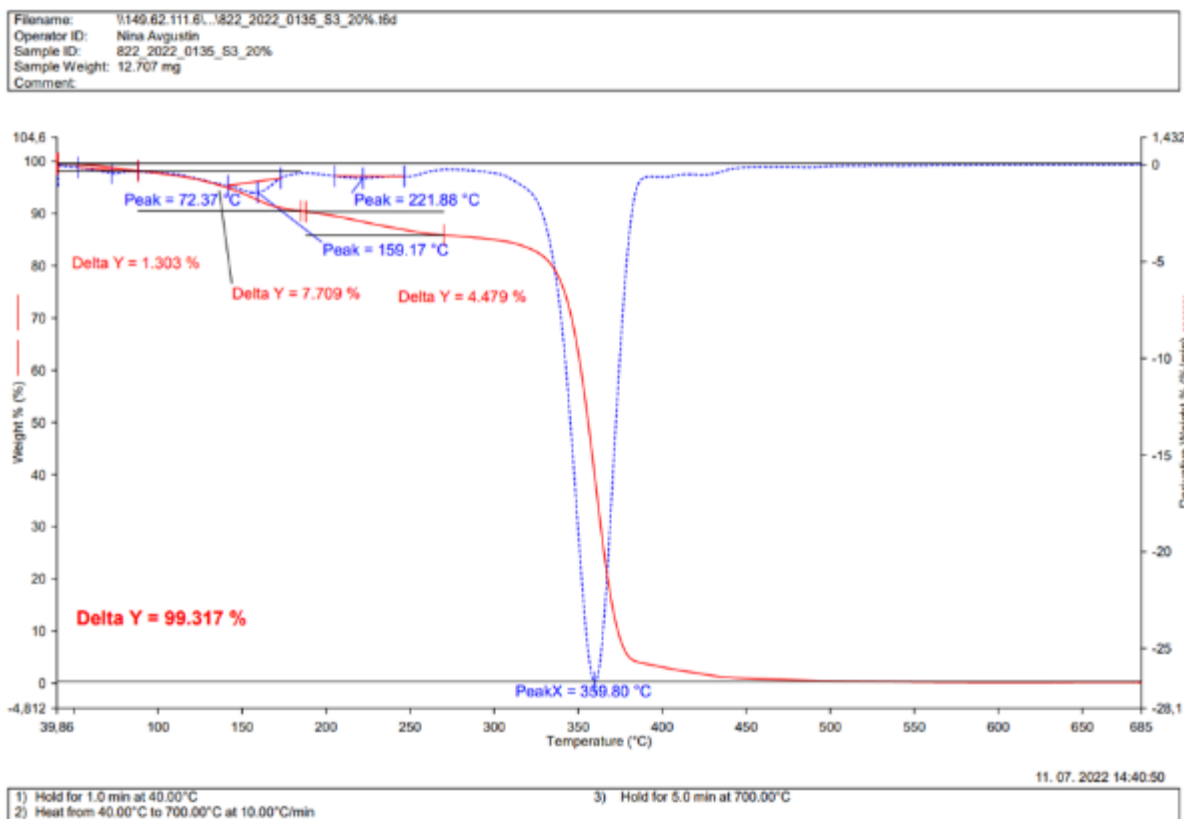
Slika 52: TGA graf za vzorec 822_2022_0135_S2_20%



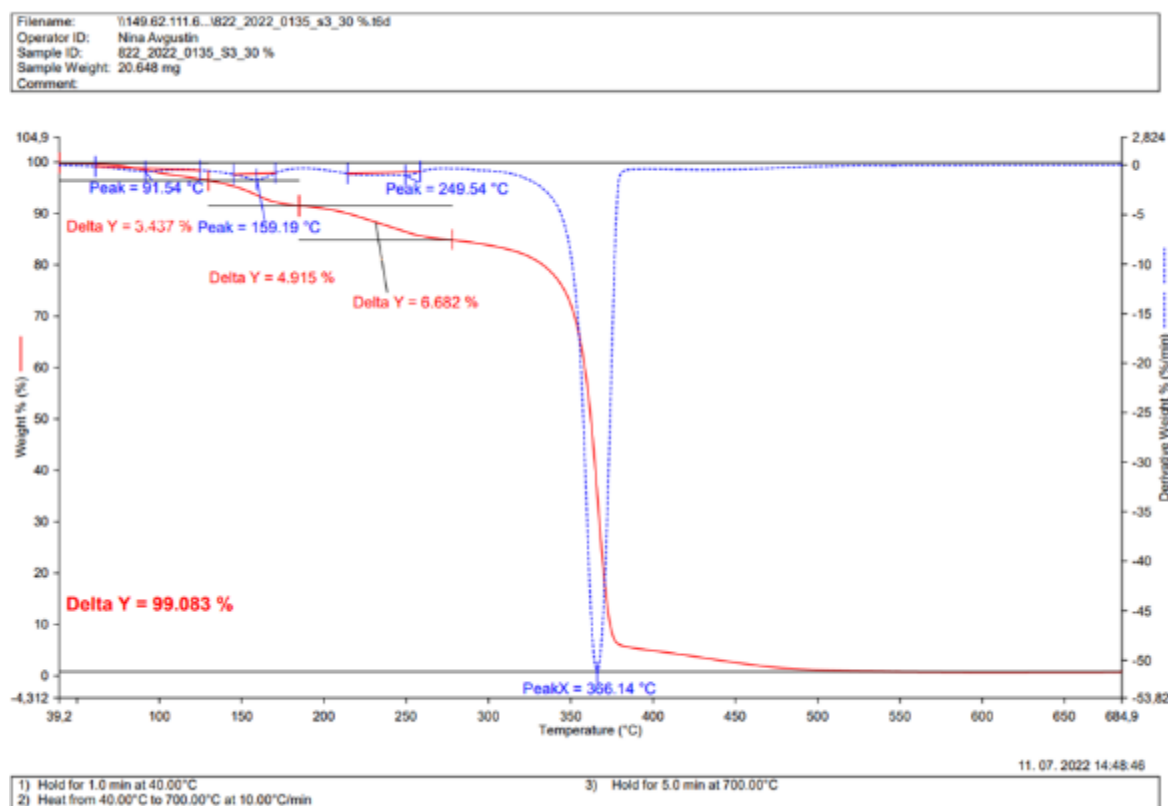
Slika 53: TGA graf za vzorec 822_2022_0135_S2_30%



Slika 54: TGA graf za vzorec 822_2022_0135_S3_10%



Slika 55: TGA graf za vzorec 822_2022_0135_S3_20%



Slika 56: TGA graf za vzorec 822_2022_0135_S3_30%