

FAKULTETA ZA TEHNOLOGIJO POLIMEROV

Nataša ZUPANC

**OPTIMIZACIJA LASTNOSTI BIOPOLIMERNIH
MEŠANIC ZA CILJNE IZDELKE V INDUSTRIJI
HIŠNIH LJUBLJENČKOV**

Magistrsko delo

Slovenj Gradec, december 2025

FAKULTETA ZA TEHNOLOGIJO POLIMEROV

**OPTIMIZACIJA LASTNOSTI BIOPOLIMERNIH
MEŠANIC ZA CILJNE IZDELKE V INDUSTRIJI
HIŠNIH LJUBLJENČKOV**

Magistrsko delo

Študentka:	Nataša ZUPANC
Študijski program:	Tehnologija polimerov
Mentorica:	izr. prof. dr. Irena PULKO
Somentor:	pred. Janez NAVODNIK
Delovna mentorica:	dr. Vesna ŽEPIČ BOGATAJ

Slovenj Gradec, december 2025

IZJAVA

Podpisana Nataša Zupanc izjavljam, da:

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

Slovenj Gradec, _____

Podpis: _____

ZAHVALA

Iskreno se zahvaljujem mentorjem izr. prof. dr. Ireni Pulko, pred. Janezu Navodniku in dr. Vesni Žepič Bogataj za njihove nasvete, predano znanje ter podporo pri pripravi magistrskega dela.

Posebna zahvala gre podjetju TECOS in celotni ekipi za omogočeno sodelovanje pri projektu BioSTARChew, omogočeno izvedbo tega dela ter njihovo podporo. Hvala predvsem Anžetu in Petru za vso dodatno pomoč ter usmerjanje pri eksperimentalnem delu. Zahvaljujem se tudi Patriciji za pomoč pri delu z analiznimi napravami na FTPO.

Ne nazadnje pa se iskreno zahvaljujem družini in fantu za vso potrpežljivost ter podporo skozi celotno obdobje študija.

POVZETEK

Optimizacija lastnosti biopolimernih mešanic za ciljne izdelke v industriji hišnih ljubljencev

Z razvojem novih izdelkov za specifične aplikacije postajajo vse pomembnejše polimerne mešanice z možnostjo prilagajanja končnih lastnosti glede na želeni namen uporabe. V okviru magistrskega dela smo z ekstrudiranjem pripravili polimerne mešanice na osnovi polimlečne kisline (PLA) in polivinil alkohola (PVA) z različnimi masnimi deleži, nato smo z brizganjem izdelali vzorce za analizo. Izvedli smo preizkuse za določitev mehanskih, termičnih, kemijskih in morfoloških lastnosti. Natezni preizkus je pokazal, da višji delež PVA poveča togost polimerne mešanice, medtem ko dodatek škroba vodi do zmanjšanja trdnosti in elastičnosti kompozitne mešanice. Z diferenčno dinamično kalorimetrijo (DSC) smo ugotovili, da razmerni delež PLA/PVA in dodatek škroba ne vpliva bistveno na temperaturo steklastega prehoda ter temperaturo taljenja kompozitnih mešanic. Zaznana je bila tudi prisotnost hladne kristalizacije pri vseh vzorcih. Spektri infrardeče spektroskopije s Fourierjevo transformacijo (FTIR) preiskovanih vzorcev so se razlikovali predvsem v intenziteti vrhov, značilnih za karbonilne skupine okoli 1800 cm^{-1} , pri čemer so bile spremembe izrazitejše pri mešanicah z višjim deležem PVA in škroba. Z optično mikroskopijo smo zaznali heterogenost kompozitnih mešanic, po izpostavitvi umetni slini pa nastanek mineralne plasti na površini, ki je povzročila večjo hrapavost površine. Vrstična elektronska mikroskopija (SEM) je razkrila prisotnost škrobnih zrn v kompozitni mešanici, kar potrjuje nemešljivost komponent ter nastanek por pri višjih deležih PLA. Izpostavitve vzorcev umetni slini je povzročila spremembo barve površine, deformacijo in povečanje mase vzorcev.

Ključne besede:

Polimlečna kislina, polivinil alkohol, škrob, polimerne mešanice, igrače za hišne ljubljence.

SUMMARY

Optimization of biopolymer blend properties for target products in the pet industry

With the development of new products for specific applications, polymer blends are becoming increasingly popular, as their final properties can be adjusted according to the intended use. In this study, polymer blends based on polylactic acid (PLA) and polyvinyl alcohol (PVA) with different mass ratios were prepared using the extrusion, followed by the production of the test samples with injection moulding. Mechanical, thermal, chemical and morphological properties were analysed. The tensile test showed that a higher ratio of PVA content increases the stiffness of the polymer blend, while the addition of starch causes a decrease in strength and elasticity of the composite blend. Differential scanning calorimetry (DSC) analysis revealed that the PLA/PVA ratio and the addition of starch does not have a significant effect on the glass transition temperature or the melting temperature of the composite blends. Cold crystallization was also detected in all samples. The Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) spectra of the investigated samples differed mainly in the intensity of peaks characteristic of carbonyl groups around 1800 cm^{-1} , with the changes being more pronounced in blends containing higher proportions of PVA and starch. Optical microscopy revealed heterogeneity within the composite blends, and after exposure to artificial saliva, the formation of a mineral layer on the surface, which resulted in increased surface roughness. Scanning electron microscopy (SEM) analysis confirmed the presence of starch granules in the composite blends, indicating poor miscibility between the components and the formation of pores at higher PLA contents. Exposure to artificial saliva also caused surface discoloration, deformation, and an increase in the mass of the samples.

Keywords:

Polylactic acid, polyvinyl alcohol, starch, polymer blends, pet toys.

KAZALO VSEBINE

1	UVOD	1
1.1	Opis področja dela	1
1.2	Cilji, hipoteze in omejitve	2
1.3	Metode dela	3
1.4	Kratek opis celotnega dela	3
2	TEORETIČNI DEL	5
2.1	Biopolimerne osnove	5
2.1.1	Polimlečna kislina	6
2.1.2	Polivinil alkohol	7
2.1.3	Naravni polisaharidi	9
2.2	Biorazgradljivost	10
2.3	Polimerne mešanice	11
2.3.1	Vrste polimernih mešanic	12
2.3.2	Priprava polimernih mešanic	13
2.3.3	Razgradljive mešanice v morju	14
2.3.4	Optimizacija lastnosti polimernih mešanic	16
2.3.5	Uporaba polimernih mešanic	17
2.4	Kompatibilnost	21
2.4.1	Princip in mehanizem ex-situ kompatibilizacije polimernih mešanic	22
2.4.2	Princip in mehanizem in-situ kompatibilizacije polimernih mešanic s funkcionaliziranim polimerom	23
2.5	Varnost materialov za živali	23
2.5.1	Odpornost proti ugrizom in obrabi	25
2.5.2	Higienske lastnosti	25
2.5.3	Senzorične lastnosti	26
3	EKSPERIMENTALNI DEL	28
3.1	Materiali	28
3.2	Procesne tehnologije	28
3.2.1	Ekstrudiranje	28
3.2.2	Brizganje	29
3.3	Karakterizacija	30
3.3.1	Natezni preizkus	30
3.3.2	Diferenčna dinamična kalorimetrija	31
3.3.3	FTIR	32
3.3.4	Optična mikroskopija	32
3.3.5	Vrstična elektronska mikroskopija	33
3.3.6	Test z umetno pasjo slino	33
4	REZULTATI IN DISKUSIJA	35
4.1	Natezni preizkus	35
4.2	Diferenčna dinamična kalorimetrija	37

4.3	FTIR	41
4.4	Optična mikroskopija	46
4.5	Vrstična elektronska mikroskopija	48
4.6	Test z umetno pasjo slino	50
5	SKLEP	54
	SEZNAM LITERATURE IN VIROV	56
	SEZNAM SLIK	61
	SEZNAM TABEL	64
	SEZNAM UPORABLJENIH SIMBOLOV	65
	SEZNAM UPORABLJENIH KRATIC	66
	PRILOGE	67
	Priloga 1: Grafi napetost-raztezek	67
	Priloga 2: DSC grafi vseh vzorcev	71
	Priloga 3: FTIR spektri	76
	Priloga 4: SEM analiza	79

1 UVOD

1.1 Opis področja dela

Z razvojem družbe in vse višjimi pričakovanji glede kakovosti vsakdanjega življenja imajo polimeri bistveno vlogo, saj so praktični ter vsestranski [1]. Zaradi svojih edinstvenih lastnosti so izpodrinili tradicionalne materiale na različnih področjih [2]. Danes so polimeri prisotni v skoraj vseh izdelkih, ki jih uporabljamo v vsakdanjem življenju [3]. Njihova področja uporabe zajemajo izdelavo oblačil in obutve, embalaže, igrač, (pol)izdelkov v avtomobilski industriji, medicini, vključno s široko-potrošniškimi pripomočki za živali itd. [1]. Zaradi skoraj neskončnega seznama uporabnih aplikacij so polimeri postali nepogrešljivi v današnjem času [3].

Čeprav imajo polimeri mnogo prednosti, pa v obliki končnih produktov po koncu njihove uporabne dobe pomembno prispevajo k onesnaževanju okolja. Vsako leto se zavrže na milijone ton uporabljenih polimernih materialov, kar ob neustreznem recikliranju povzroča ekološke in posledično tudi socialne težave. Odlaganje odpadkov na odlagališčih se povečuje, medtem ko recikliranje polimerov še vedno prinaša marsikatero predelovalne izzive [4]. Ob letni svetovni proizvodnji plastike, ki znaša približno 300–400 milijonov ton, se je reciklira manj kot 10 % [5].

Poleg recikliranja se spopadamo tudi z izzivi porabe neobnovljivih materialov in porabe energije za proizvodnjo izdelkov. Če tehnologije reciklaže porabijo malo ali zanemarljive količine energije ter ne prispevajo k sekundarnim okoljskim obremenitvam, veljajo za trajnostne tehnologije recikliranja [2]. Biopolimeri sicer ne morejo v celoti nadomestiti petrokemijskih polimerov, vendar imajo določene uporabe, predvsem biorazgradljiva embalaža in drugi izdelki s kratko življenjsko dobo, velik potencial za njihovo zamenjavo [6]. Njihova uporaba zmanjšuje emisije ogljikovega dioksida, količino komunalnih odpadkov in odvisnost od neobnovljivih virov [7].

Kljub okoljski prednosti imajo biopolimeri pogosto slabše mehanske lastnosti, zato se za njihovo izboljšavo in prilagajanje specifični uporabi pogosto uporabljajo polimerne mešanice [8]. Te so definirane kot mešanice dveh ali več polimerov, ki se mešajo z namenom priprave novega materiala z želenimi lastnostmi [9]. Mešanje polimerov je preprosta in stroškovno učinkovita metoda za izdelavo prilagodljivih polimernih materialov, ki je pritegnila veliko pozornosti. S pravilno sestavo mešanic lahko prilagodimo njihove lastnosti glede na končno uporabo. Ker je ta postopek pogosto poceni, je posledično mogoče skrajšati tudi čas do komercializacije [10]. Ena izmed glavnih prednosti je zmožnost doseganja združljivosti med različnimi polimeri in polimernimi mešanici, kar omogoča izboljšanje tako fizikalne kot kemijske lastnosti ter zmanjšanje materialnih stroškov [11]. Osnovni problemi so povezani z ravnovesnim in medfaznim vedenjem polimerov, kompatibilizacijo nemešljivih komponent, študijem fazne strukture ter metodami njenega preučevanja [12].

Pri optimizaciji polimernih mešanic je bistveno, da končni material ustreza specifičnim zahtevam končne uporabe. To je še posebej pomembno pri izdelkih za neposredno uporabo ljudi ali drugih živih bitij, saj morajo ti v prvi vrsti zagotavljati varno uporabo, odpornost in trajnost, netoksičnost ter zmožnost reciklaže [13].

Optimizacija polimernih mešanic ima velik pomen tudi v industriji hišnih ljubljencev. Gre za hitro rastoči trg, saj lastniki poleg visokokakovostnih izdelkov iščejo varne in trajnostne izdelke. S povečano ozaveščenostjo o okoljskih problemih in povečano željo po trajnosti sta se povečali izdelava ter prodaja okolju prijaznih izdelkov za hišne ljubljence. Tukaj imajo ključno vlogo materiali, saj morajo dosegati specifične lastnosti [14].

Eden izmed ključnih dejavnikov načrtovanja izdelkov za igro v industriji hišnih ljubljencev je vzdržljivost, saj lahko krhkost materiala predstavlja nevarnost dentalnih poškodb, zadušitve, zastrupitve ali ran na prebavilih [13]. Poleg nevarnega vpliva na zdravje lahko imajo takšni izdelki tudi nevaren vpliv na okolje. Igrače, ki jih ni možno reciklirati, pogosto končajo na odlagališčih, kjer se sčasoma razgradijo ter lahko sproščajo škodljive kemikalije v zemljo in vodo. Igrače hišnih ljubljencev, ki jih lahko recikliramo, pa po drugi strani prispevajo k manjši porabi fosilnih goriv in emisij toplogrednih plinov ter k bolj čistemu okolju [15]. Kljub obsežnemu številu igrač na trgu so le redke varne in razvite na osnovi predhodno opravljenih znanstvenih raziskav [16].

1.2 Cilji, hipoteze in omejitve

Industrija izdelkov za hišne ljubljence je perspektivni tržni segment, saj je globalni trg igrač v letu 2022 zabeležil vrednost 7,6 milijard EUR, do leta 2032 pa naj bi dosegel skoraj 16,9 milijard EUR [17]. Igrače za pse, namenjene žvečenju, beležijo kontinuirano tržno rast. So eden najhitreje rastočih segmentov v kategoriji igrač za hišne ljubljence. Te igrače v povprečju stanejo med 4 in 5 EUR, njihova uporabna življenjska doba je ocenjena na manj kot eno leto. Lastniki psov za igrače letno porabijo okoli 45 EUR, kar pomeni približno 10 igrač na leto, ki končajo na naših odlagališčih [18]. Če to številko pomnožimo s številom psov v hišnih gospodinjstvih (v letu 2021 je bilo samo v Evropi zabeleženih 92,9 milijona psov v lastniškem razmerju), 10 igrač hitro postane 929 milijonov igrač, ki končajo na deponijah ali v okolju [19]. Vsako leto tako nastane kar 40.500 ton odpadkov zaradi te vrste igrač [20]. Ob teh osupljivih številkah je presenetljivo, da trenutni trg ne ponuja okolju prijaznejših alternativ, na primer biorazgradljivih izdelkov [21].

Glavni cilj magistrskega dela ja pripraviti optimalno polimerno mešanico iz biorazgradljivih polimerov za izdelavo igrač za pasje hišne ljubljence.

Sprotni cilji:

- razvoj polimerne mešanice na osnovi različnih biorazgradljivih polimerov, ki bo izpolnjevala zahtevane lastnosti končnega produkta;

- določitev optimalne sestave polimerne mešanice;
- ugotovitev optimalne sestave mešanice z možnostjo industrijske predelave z ekstrudiranjem in brizganjem.

Predpostavljali smo, da bodo imele mešanice z višjo vsebnostjo polivinil alkohola večji raztezek, medtem ko bo višja koncentracija škroba mehanske karakteristike končnih materialov poslabšala. Hkrati smo pričakovali, da bo višja vsebnost polnil povzročila večjo nehomogenost končne mešanice. Prav tako smo ocenili, da lahko mešanice z višjim deležem polnil povzročijo težave pri postopkih predelave z brizganjem ali ekstrudiranjem.

Pričakovali smo tudi težave s slabšo kompatibilnostjo ali nemešljivostjo komponent mešanice. Zaradi predelave biopolimerov, ki jih definirajo različne reološke in fizikalne lastnosti, lahko pride do termične degradacije ter težav pri procesiranju.

1.3 Metode dela

Tekom priprave magistrskega dela smo:

- pregledali obstoječo literaturo na področju biopolimernih mešanic in kompatibilnosti biorazgradljivih materialov,
- pripravili ustrezne sestave mešanic glede na različne utežne deleže polimernih osnov in polnil,
- ekstrudirali polimerne mešanice,
- brizgali testne epruvete za optično, morfološko, mehansko, termično in kemijsko karakterizacijo,
- karakterizirali izhodne sestave in izbrali optimalno formulacijo mešanice glede na dobljene lastnosti.

V prostorih tehnološkega centra TECOS smo pripravili različne kompozitne mešanice na osnovi biopolimerov polimlečne kisline (PLA), polivinil alkohola (PVA) in škroba. Sprva smo variirali utežni delež biopolimernih komponent, nato pa izbrali najboljšo sestavo glede na mehanske karakteristike. K izbrani mešanici smo dodali različne koncentracije škroba ter določili vpliv na lastnosti pripravljenih vzorcev. Karakteristične analize materialov so zajemale natezni preizkus, diferenčno dinamično kalorimetrijo (DSC), infrardečo spektroskopijo s Fourierjevo transformacijo (FT-IR), optično mikroskopijo, vrstično elektronsko mikroskopijo (SEM) in kemijsko analizo z umetno slino. Natezni preizkus smo izvedli v centru TECOS. Morfološko analizo vzorcev smo opravili na Biotehniški fakulteti Univerze v Ljubljani. Preostale analize smo izvedli v prostorih Fakultete za tehnologijo polimerov.

1.4 Kratek opis celotnega dela

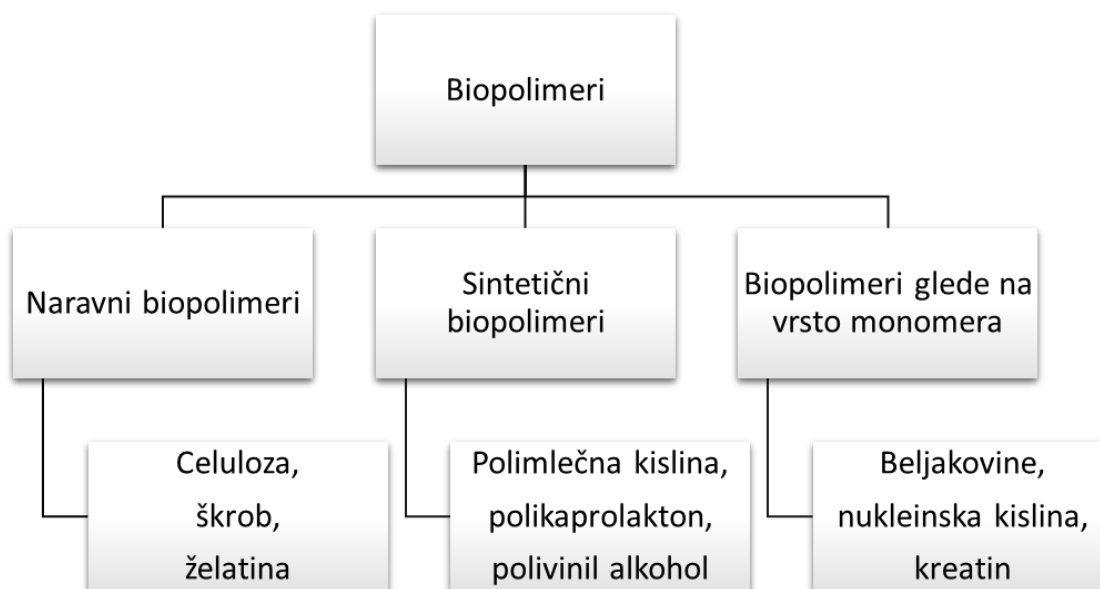
Magistrsko delo je bilo zasnovano na pregledu obstoječe literature s področja PLA/PVA mešanic. Glede na podatke iz literature smo nato določili razmerja mešanic,

ki smo jih kasneje s pomočjo ekstruzijskega mešanja pripravili v obliki končnih granulatov. Pripravljene mešanice smo nato z brizganjem preoblikovali v testne epruvete oznake A1, skladno z ISO 527-1 standardom. Sledil je natezni preizkus. Na osnovi rezultatov smo izbrali mešanico z najboljšimi mehanskimi lastnostmi in optimalnim vedenjem pri predelavi z ekstruzijskim mešanjem ter brizganjem. K izbrani polimerni mešanici smo v nadaljevanju dodali še škrob v različnih utežnih deležih. Pripravljene kompozitne mešanice smo karakterizirali s stališča mehanskih, termičnih, morfoloških in kemijskih lastnosti ter podali ključne ugotovitve na pridobljene rezultate.

2 TEORETIČNI DEL

2.1 Biopolimerne osnove

Biopolimeri so organske snovi, ki jih lahko tvorijo živi organizmi ali pa nastanejo s kemičnimi postopki. Razvrstitev biopolimerov je prikazana na sliki 1. Biopolimeri se pridobivajo iz različnih virov, vključno z rastlinskimi, živalskimi, mikrobiološkimi viri in kmetijskimi odpadki. Med rastlinske vire sodita predvsem škrob in celuloza, ki ju najdemo v rižu, koruzi, pšenici, krompirju, bananah, tapioki, bombažu in ječmenu. Živalski viri vključujejo kolagen in hitin, ki ju pridobivamo iz goveda ter morskih organizmov, kot so korale, spužve, ribe, jastogi in kozice. Med mikrobiološke vire sodijo predvsem alge, glive in kvasovke, iz katerih se pridobivajo polisaharidi ter polihidroksialkanoati. Viri biomase, ki so bogati z ogljikovimi hidrati, so kmetijski ostanki, papirni odpadki, pridelki, zeleni odpadki in lesni odpadki [22]. Biopolimeri so lahko biorazgradljivi, biološkega izvora ali oboje [23].



Slika 1: Razvrstitev biopolimerov glede na njihov izvor [22]

Biopolimeri so se sprva uporabljali v živilski, tekstilni in pohištveni industriji. V zadnjih dveh desetletjih pa razvoj biopolimerov in njihovih kompozitnih sistemov usmerja predvsem povpraševanje potrošnikov po okolju prijaznejših izdelkih ter alternativnih zelenih proizvodih. Proti sintetičnim polimerom so biopolimeri konkurenčni po funkcionalnih lastnostih in ceni, zlasti kadar so cene nafte visoke, cene surovin, kot sta koruza in škrob, pa nizke (tabela 1) [22].

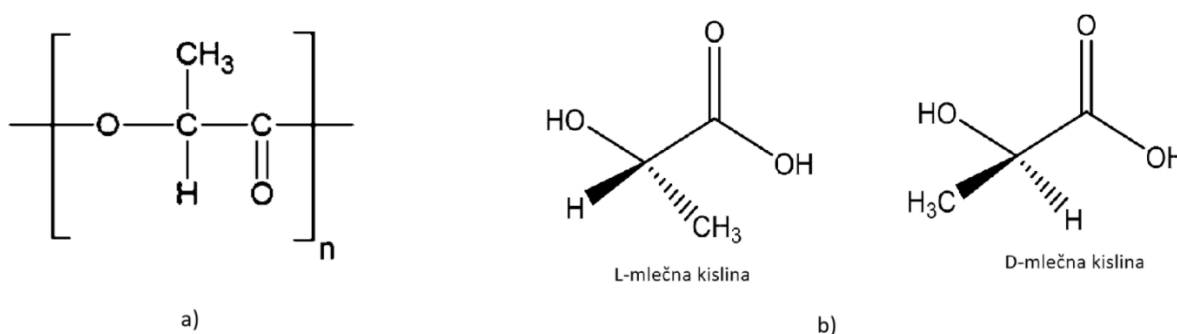
Tabela 1: Primerjava značilnosti biopolimerov in sintetičnih polimerov [24]

Značilnosti materialov	Biopolimeri	Sintetični polimeri
Glavni vir	Naravne surovine (polisaharidi, beljakovine in polinukleotidi)	Nafta in plin
Biorazgradljivost/okolju prijazno	Večinoma biološko razgradljivi in okolju prijazni	Večinoma nebiološko razgradljivi, večja okoljska obremenitev
Struktura	Dobro definirano	Stohastični
Kemijska struktura	Osnovni elementi: ogljik, kisik in vodik Dodatni elementi: dušik, žveplo, fosfor, magnezij, kalij, kalcij, natrij	Večinoma ogljik
Disperznost	Enotnost	> 1
Fizikalno-kemijska odpornost	Nizka	Visoka
Toksičnost	Nizka ali zanemarljiva, pogosto biokompatibilni	Spremenljiva, lahko višja (odvisno od sestave in dodatkov)
Termična stabilnost	Nizka	Visoka
Mehanske lastnosti	Nižje (manjša trdnost, togost, obstojnost)	Višje (dobra trdnost, elastičnost, trajnost)
Okoljska trajnost	Visoka	Nizka
Obnovljivost	Obnovljivi	Neobnovljivi
Cena	Visoka (odvisno od vrste)	Nizka

Uporabljajo se v embalažni industriji za živila (biorazgradljiva embalaža), avtomobilski industriji (oblazinjenje, različni karoserijski deli), v medicini (proteze ter ortopedski vsadki), kozmetični industriji in v kmetijstvu (zaščita sadja, sponke ...) [23].

2.1.1 Polimlečna kislina

Polimlečna kislina (PLA) je linearni alifatski termoplastični poliester, ki sodi v družino poli- α -hidroksi kislin. Struktura PLA je prikazana na sliki 2a. Ima dve enantiomerni obliki, in sicer levosučno (L-) in desnosučno (D-), kot je prikazano na sliki 2b. Poznamo pa tudi mezo obliko, ki se pojavi, kadar je razmerje med L- in D- enako. Vrsta PLA bo odvisna od izvirne oblike in postopka izdelave [25].



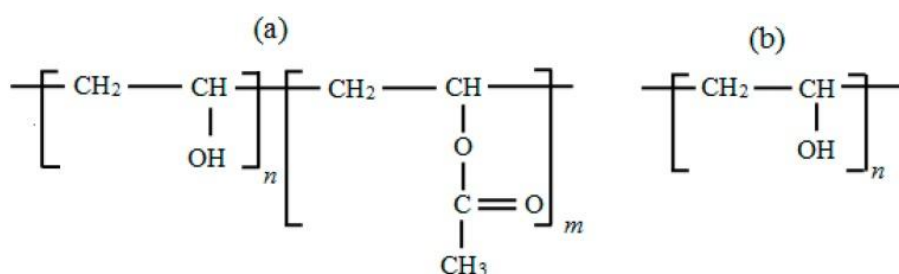
Slika 2: a) Kemijska struktura polimlečne kisline, b) Izomera mlečne kisline [26]

Mlečna kislina se lahko proizvede biološko ali kemično s pomočjo bakterij. Pri kemijski proizvodnji bakterije pospešijo reakcijo z razgradnjo začetnih spojin v L- in D-mlečno kislino, kar posledično zmanjša molekulsko maso polimera. Postopek proizvodnje iz kmetijskih surovin se začne s fermentacijo škroba v reaktorju, v prisotnosti amonijaka in bakterij, pri čemer se proizvede amonijev laktat. Hkrati se iz reakcijske zmesi ločijo očetna kislina, ogljikov dioksid in alkohol. Iz amonijevega laktata s pomočjo elektrodialize odstranimo amoniak in dobimo mlečno kislino. Ta se nato dovaja v oligomerizacijski reaktor, kjer se mlečna kislina spremeni v predpolimer. Ta vstopi v depolimerizacijski reaktor, kjer se tvori laktid. Dobimo različne stereoizomere laktida (L-laktid, D-laktid in mezo laktid). Ti gredo čez čistilno kolono, kjer se izloči mezolaktid od preostalih dveh. Ostala dva dovajajo v polimerizacijski reaktor, kjer pride do odpiranja obroča s pomočjo kovinskega katalizatorja. Poleg tega postopka se za množično proizvodnjo PLA lahko uporabljajo tudi drugi postopki, kot so polimerizacija z odpiranjem obroča, kondenzacijska polimerizacija ali azeotropna fermentacija [25].

Zaradi obnovljivosti, možnosti reciklaže, predvsem pa zaradi biološke razgradljivosti in kompatibilnosti lahko PLA nadomesti sintetične polimere na osnovi nafte. Hkrati ima tudi odlične predelovalne sposobnosti, zaradi česar je primerna za obdelavo z različnimi proizvodnimi postopki: brizganje, ekstrudiranje, termoformiranje itd. PLA se uporablja za izdelavo embalaže, v 3D-tisku, biomedicini ter v tekstilni, gradbeni in avtomobilski industriji [27]. Ta biopolimer se pojavlja tudi v izdelkih za športno in zaščitno opremo, oblačilih, deskah za surfanje itd. [28].

2.1.2 Polivinil alkohol

Polivinil alkohol (s kemijsko oznako PVOH, PVA ali PVAL) je sintetični polimer, ki je bil odkrit v zgodnjih dvajsetih letih prejšnjega stoletja. Je brez barve, vonja, topen v vodi in okolju prijazen. Dostopen je v obliki prahu, granulata, peletov ali kot vodna raztopina [29]. Sintetiziran je s hidrolizo iz polivinil acetata. Njegove lastnosti so odvisne od obsega ali stopnje hidrolize. Zato ga razvrščamo v dve skupini, in sicer delno hidroliziran in popolnoma hidroliziran. Strukturna formula PVA je prikazana na sliki 3 [30].



Slika 3: Strukturna formula PVA: (a) delno hidroliziran, (b) popolnoma hidroliziran [30]

PVA se odlikuje s svojimi mehanskimi lastnostmi: natezna trdnost pri pretrgu znaša 30–100 MPa, raztezek pri prelomu pa 100–600 % [29]. Posebej izstopajo njegove

izjemne barierne lastnosti. PVA učinkovito zaustavlja prehod kisika, zato se izkazuje kot idealen material za zaščito živil pred kvarjenjem. Hkrati zagotavlja odlično neprepustnost za olje, maščobe in topila, kar ga loči od številnih konkurenčnih materialov, saj ti običajno ne morejo zadovoljevati takih zahtev [29].

Vendar pa je najbolj izrazita lastnost PVA njegova biorazgradljivost. Material se v pogojih kompostiranja razgradi na ogljikov dioksid ter vodo s pomočjo mikroorganizmov, ki so prisotni v sistemih čiščenja komunalne odpadne vode in v aktivnem blatu [29].

Znano je, da ima voda zaradi izrazite hidrofilitnosti PVA zelo velik vpliv na njegove mehanske lastnosti. Ugotovljeno je bilo, da na elastični modul PVA odločilno vplivajo vodikove vezi med polimernimi verigami. Prav tako je bilo ugotovljeno, da je plastifikacijski učinek vode posledica povečanja prostega volumna vode in tako imenovanega "mazalnega" učinka, saj molekule vode prekinejo vodikove vezi med verigami PVA, kar poveča njihovo gibljivost. Posledično se z naraščanjem vsebnosti vode natezna trdnost in elastični modul PVA enakomerno zmanjšujeta, medtem ko se raztezek pri pretrgu najprej poveča, nato pa ponovno zmanjša. Že dodatek 1,8 ut. % vode lahko povzroči prehod iz krhkega v duktilno stanje. Prisotnost molekul vode tako moti medverižne interakcije, kar vodi do zmanjšanja mehanske trdnosti, elastičnega modula, znižanja temperature steklastega prehoda in povečane mobilnosti. Kljub temu je raziskav, ki podrobno obravnavajo ta pojav, še vedno razmeroma malo [31].

PVA se trenutno uporablja pri recikliranju papirja in kartona, kjer se doda papirni kaši za izboljšanje postopka recikliranja. Zaradi svoje topnosti v vodi ne kontaminira tokov drugih odpadnih materialov pri postopku reciklaže, saj se med postopkom izpiranja povsem odstrani. Poleg embalaže za pralne praške in detergente se uporablja v številnih gospodinskih, medicinskih, negovalnih ter industrijskih aplikacijah, vključno z embalažo za živila, tekstilno prejo, papirnatimi izdelki, kemikalijami za čiščenje vode, "umetnimi solzami", ki se uporabljajo za zdravljenje suhih oči, mazivi za kontaktne leče, transfernim tiskom, za agrokemikalije, vezenine in odstranjevalce prahu. Nedavne inovacije odpirajo možnosti za kompleksna, večkratna zdravljenja ter za kapsule s postopnim sproščanjem. Te uporabe so možne, saj je za razliko od običajnih polimerov PVA primeren za človeško zaužitje s hrano. Veterinarska industrija uporablja tehnologijo PVA za razvoj hitro delujočih zdravil proti glistam [29].

Prav tako lahko nadomesti druge pregradne polimere za izboljšanje splošne biološke razgradljivosti kompozitne embalaže. Dobro se kombinira tudi s papirnatimi in valovitimi embalažami, da zagotovi notranjo parno zaporo ali odvaja statično elektriko. Vodotopne nalepke iz PVA se lahko pritrdijo in se jih ob koncu življenjske dobe embalaže enostavno spere. Nalepke so prav tako biorazgradljive v komunalni odpadni vodi [29].

Kot večina sintetičnih polimerov tudi PVA temelji na fosilih derivatih, vendar so na voljo sinteze na biološki osnovi in pa tudi možnosti za kombiniranje s komplementarnimi materiali [29].

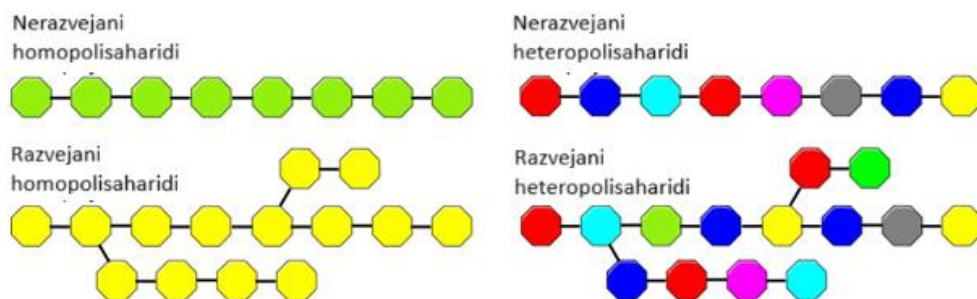
2.1.3 Naravni polisaharidi

Med najpogosteje prisotnimi oblikami ogljikovih hidratov v naravi so polisaharidi. To so najpogostejši naravni makromolekularni polimeri. Pridobivamo jih iz obnovljivih virov, kot so rastline, alge in mikroorganizmi (glive ter bakterije). So bistvena komponenta v biološkem sistemu in izvajajo številne aktivnosti, kot so medcelična komunikacija, adhezija ter molekularno prepoznavanje v imunskem sistemu [32].

Naravne polisaharide lahko pridobimo iz različnih virov [32]:

- algalni izvor (alginat),
- rastlinski izvor (pektin in gume),
- mikrobni izvor (dekstran),
- živalski izvor (hitozan).

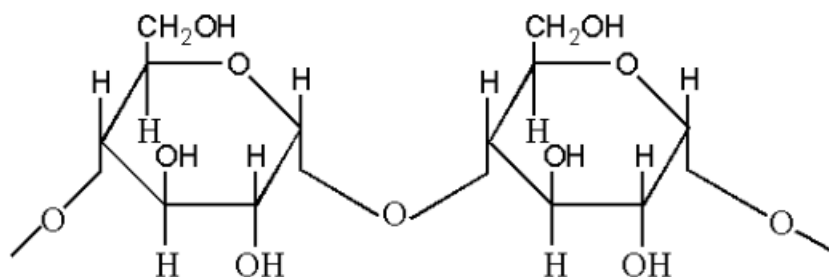
Poznamo homopolisaharide, ki so sestavljeni iz enakih monosaharidov, ter heteropolisaharide, ki vsebujejo različne vrste monosaharidov. Oboji so lahko razvejani ali nerazvejani, kar je predstavljeno na sliki 4. Ločimo jih lahko tudi glede na naravo monosaharidnih komponent, dolžino verig in razvejanost verig. Najpogostejša sestavina polisaharidov je D-glukoza [32].



Slika 4: Delitev polisaharidov glede na kemijsko strukturo [32]

Naravni polisaharidi opravljajo različne biološke funkcije v organizmih in mikroorganizmih. Večina se jih nahaja v rastlinah, v obliki energijskih rezerv. Med rastlinske polisaharide uvrščamo na primer škrob, celulozo in pektin [33].

Škrob je homopolisaharid, ki je sestavljen iz glukoznih enot. Te se povezujejo v linearne amilozne verige z α -(1–4) vezmi, medtem ko amilopektinske verige tvorijo razvejane strukture, povezane z α -(1–6) vezmi. Kemijska struktura škroba je prikazana na sliki 5.



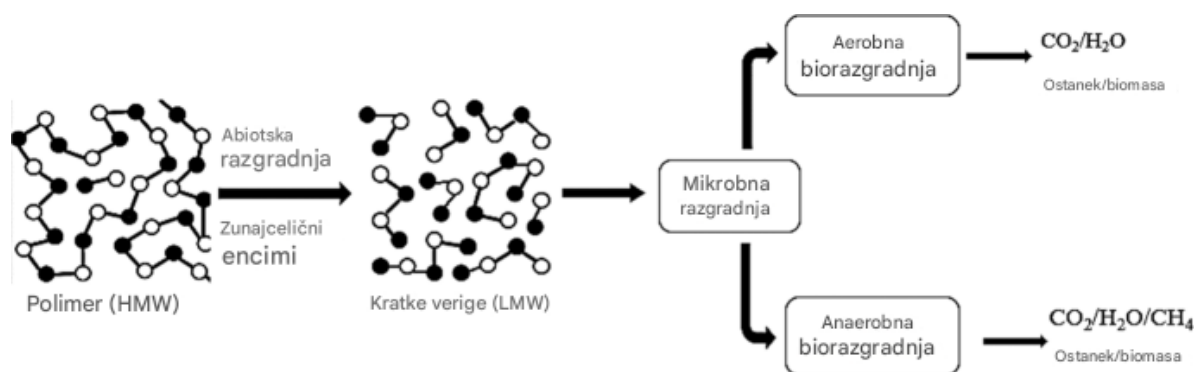
Slika 5: Kemijska struktura škroba [34]

Škrob se pridobiva predvsem iz koruze, lahko pa tudi iz raznih žitaric in rastlinskih gomoljev (npr. riž, pšenica, kasava, krompir). Je najbolj preučevan naravni polimer zaradi svoje dostopnosti, nizke cene in visoke biorazgradljivosti. Funkcionalnost škroba je odvisna od njegovih viskoznih lastnosti, zadrževanja vode in tvorbe gela. Na te lastnosti pa vplivajo fizikalne (npr. velikost delcev) in kemijske (tj. razmerje amilopektina in amiloze) lastnosti škrobnih granul [33]. Granule se razlikujejo po obliki, morfologiji, velikosti, molekularni strukturi in kemijski sestavi. Njihova velikost in oblika sta odvisni od izvora škroba. Premer granul se giblje od 0,1 do 200 μm . Škrobne granule vsebujejo majhne količine lipidov (< 1,5 %), beljakovin (0,06–0,4 %) in mineralov (< 0,4 %). Beljakovine so večinoma prisotne na površini zrn, nekatere pa so vgrajene v notranjosti zrn in vključujejo biosintetske ter hidrolizne encime. Od mineralov vsebuje fosfor, kalcij, magnezij, natrij in kalij. Od teh je najpomembnejši fosfor, ki se lahko nahaja v treh oblikah, in sicer kot fosfatni monoestri, fosfolipidi ter anorganski fosfati. Škrob se uporablja v živilski industriji kot zgoščevalec in vezivno sredstvo (priprava pudingov, juh, omak, solatnih prelivov, majoneze in otroške hrane), v farmaciji (za izdelavo tablet, kapsul) in v kozmetični industriji (rdečilo) [35]. Izdelki na osnovi škroba so občutljivi na vodo, krhki in imajo slabe mehanske lastnosti. Za rešitev teh težav so možni različni pristopi, kot sta kemična modifikacija (npr. cepljenje monomerov, modifikacija z acetilacijo – izboljšanje mehanskih lastnosti ter vodoodpornosti) in mešanje z drugimi biopolimeri [36].

2.2 Biorazgradljivost

S tehnološkim napredkom so polimerni materiali našli široko uporabo na številnih področjih našega delovanja. Vendar večina plastike ni biorazgradljiva in njihovo kopičenje v naravnem okolju predstavlja grožnjo našemu planetu [37]. To je spodbudilo zanimanje za biorazgradljive polimere, zlasti bioosnovane polimere, ki so poleg tega še biorazgradljivi [36].

Biorazgradnja je povezana z živimi organizmi ter poteka z delovanjem encimov in/ali kemičnim razpadom (slika 6). Ta proces poteka v dveh korakih. V prvem koraku pride do fragmentacije polimerov na delce z nižjo molekularno maso, bodisi preko abiotskih procesov, kot so oksidacija, fotorazgradnja, hidroliza, ali preko biotskih mehanizmov (razgradnja z mikroorganizmi). V drugem koraku sledi bioasimilacija polimernih fragmentov z mikroorganizmi in njihova mineralizacija [36]. Glede na prisotnost kisika lahko poteka aerobna (v prisotnosti kisika) ali anaerobna (v odsotnosti kisika) razgradnja. Pri aerobni razgradnji nastanejo ogljikov dioksid (CO_2), voda (H_2O), biomasa in ostanki, medtem ko so produkti anaerobne razgradnje CO_2 , H_2O , metan (CH_4), biomasa in ostanki. Biorazgradljivost je odvisna od izvora polimera, vrste kemične obdelave, morfologije, kemijske strukture, molekulske mase in okoljskih pogojev razgradnje [38].



Slika 6: Diagram kemijske biorazgradnje [38]

Prednost biorazgradljivih materialov je, da jih je po koncu uporabe možno kompostirati z organskimi odpadki v kontroliranih pogojih ali pa uporabiti za proizvodnjo biološke mase. Možno jih je tudi reciklirati z mikroorganizmi, ki proizvajajo uporabne monomere in oligomere, ti pa se nato uporabijo za proizvodnjo različnih izdelkov [38].

Tri glavna področja uporabe biorazgradljivih polimerov vključujejo medicino, embalažo in kmetijstvo. V medicini se uporabljajo za farmacevtske naprave, v sistemih za kontrolirano sporočanje zdravilnih učinkovin ter terapevtske pripomočke (začasne proteze in porozne strukture za potrebe tkivnega inženirstva). Zaradi nizke topnosti v vodi ter visoke sposobnosti absorpcije so primerni tudi kot vpojni materiali v vrtnarstvu, zdravstvu in kmetijstvu [36].

2.3 Polimerne mešanice

Polimerne mešanice so sestavljene iz dveh ali več polimerov, z namenom oblikovanja novih materialov z izboljšanimi fizikalnimi lastnostmi. Polimerno mešanje je preprosta in stroškovno učinkovita metoda, ki omogoča skrajšanje časa komercializacije na približno dve do tri leta [10]. Njihova velika pomanjkljivost je težavnost recikliranja v primerjavi s čistimi ali zgolj ojačenimi materiali. Kljub temu se trg polimernih mešanic

povečuje. Najpomembnejša področja uporabe polimernih mešanic so avtomobilska industrija, elektronika, embalaža, gradbeništvo in gospodinjstvo [39].

2.3.1 Vrste polimernih mešanic

Polimerne mešanice razvrščamo v homogene (molekularno mešljive) in heterogene (nemešljive) polimerne mešanice (slika 7). Mešljive oziroma enofazne mešanice so običajno optično prozorne in homogene do segmentne ravni polimera. Pri tej vrsti pogosto pride do ločevanja faz zaradi temperature, toplote ali spremembe v sestavi zmesi. Poleg tega so lahko polimerne mešanice popolnoma mešljive, delno mešljive ali nemešljive [10].



Slika 7: a) Mešljive polimerne mešanice, b) Nemešljive polimerne mešanice [40]

Pri sistemih, ki tvorijo ločene faze, kot so mešljive in nemešljive polimerne mešanice, sta ključna faktorja fazna morfologija (velikost in oblika) ter zasnova vmesnika (omočenje in adhezija). V mešljivih mešanicah so na molekularni osnovi različni segmenti polimernih verig topni. Prav tako imajo prikazano samo eno temperaturo steklastega prehoda, ki je odvisna od sestave mešanice [10].

Najbolj zastopane so polimerne mešanice, ki so nemešljive, zaradi nizkega prispevka entropije mešanja k prosti energiji mešanja. S tem imajo nemešljive polimerne mešanice popolnoma ločeno fazno strukturo, ki prikazuje temperaturo steklastega prehoda vsake od komponent. V to skupino mešanic sodi večina komercialnih polimerov, saj nemešljivost omogoča ohranitev dobrih lastnosti vsake od osnovnih komponent. Medfazni vmesniki nemešljivih polimernih mešanic so krhki in najverjetneje odpovejo pred osnovnimi polimernimi komponentami, ko so te izpostavljene zunanjim obremenitvam [10].

Za pripravo polimernih mešanic se uporablja pet različnih metod [10]:

- mešanje taline,
- mešanje polimerov v raztopini,
- mešanje lateksa,
- delna blok ali graft kopolimerizacija,
- priprava medsebojno prepletajočih se polimernih mrež (IPN).

2.3.2 Priprava polimernih mešanic

Mešanje taline

Ta metoda se običajno uporablja za pripravo polimernih mešanic pri povišanih temperaturah z uporabo enopolžnih ali dvopolžnih ekstruderjev oziroma druge opreme za predelavo polimernih talin. Procesni parametri, kot sta temperatura ter tlak, pomembno vplivajo na stopnjo disperzije in homogenost mešanice ter posledično na njene končne mehanske in morfološke lastnosti. Zaradi enostavnosti postopka in odsotnosti topil je ta pristop široko uporabljen tako v raziskovalnih laboratorijih kot v industrijski praksi [41].

Mešanje polimerov v raztopini

Mešanje v raztopini je verjetno eden najpogosteje uporabljenih pristopov za spremembo lastnosti ali funkcionalnosti osnovnega materiala. Ta postopek vključuje združevanje dveh delov v raztopini, ki ji sledi elektropredenje (electrospinning), pri čemer je potrebna le enokomponentna raztopina [10]. Mešanica se loči z izhlapevanjem topila ali z obarjanjem. Prednosti te metode sta hitro mešanje sistema (brez velike porabe energije) in možnost izogibanja neugodnim kemijskim reakcijam [40]. Metoda je zaradi možnosti natančnega nadzora nad enakomernostjo in sestavo mešanice posebej primerna za laboratorijske raziskave in razvoj novih materialov. Uporaba v industrijskem merilu pa je zaradi visokih stroškov odstranjevanja topil ter okoljskih omejitev slabše zastopana [41].

Pogosto se pojavijo trije možni načini mešanja raztopin [10]:

- materiala, ki se bosta mešala, sta topna v skupnem topilu,
- oba materiala sta raztopljena, vendar nimata skupnega topila,
- ena snov je netopna v drugi.

Mešanje lateksa

Tradicionalno je bilo mešanje lateksa ena izmed prednostnih metod priprave polimernih mešanic, pri kateri se posamezni polimeri dispergirajo kot drobni delci v vodnem mediju, nato pa z združevanjem tvorijo homogeno strukturo. Postopek omogoča učinkovito dispergiranje komponent, manjšo porabo topil ter boljšo prilagodljivost pri vključevanju različnih polnil ali dodatkov. Kljub tem prednostim ima metoda ključno pomanjkljivost, in sicer visoko vsebnost onesnaževal, kot so emulgatorji, stabilizatorji, ostanki iniciatorjev ter druge snovi, ki se uporabijo tekom priprave materiala in lahko vplivajo na čistost ter končne lastnosti izdelka. Mešanice lateksa se pogosto uporabljajo v obliki barv, premazov, lepil ter tesnil, saj omogočajo dobro povezovanje delcev in tvorbo gladkih filmov z različnimi morfologijami [10, 40].

Delna blok ali graft kopolimerizacija

Reakcija funkcionaliziranih polimerov s poliamidi povzroči nastanek graft kopolimera na medfazi taline, kar učinkovito stabilizira zmes in preprečuje delaminacijo [10]. Kopolimeri se lokalizirajo na medfazi z bloki, usmerjenimi proti sorodnim homopolimerom, s čimer zmanjšajo medfazno napetost in izboljšajo adhezijo med fazami. Uporaba pravilno izbranih blok ali graft kopolimerov omogoča nadzor nad strukturo faz, izboljšano mehansko trdnost, udarno žilavost in toplotno stabilnost [42].

Tipični primer kopolimerizacije so akril-stiren-akrilonitrilne (ASA) smole. Te se običajno razvijejo z emulzijsko polimerizacijo, kjer se stiren-akrilonitrilni kopolimer (SAN) cepljeno poveže z akrilnim kavčukom, običajno polibutilakrilatom [10].

Priprava medsebojno prepletajočih se polimernih mrež (IPN)

Prepletajoča mreža (IPN) je mešanica dveh polimernih mrež, pri čemer je vsaj ena v prisotnosti druge. Glavna razlika med prepletano mrežo in mešanico je v morfologiji ter stopnji fazne ločitve. Tendencia faznega ločevanja se zmanjša, če obstaja ustrezna stopnja molekularne interakcije, s čimer se doseže resnično molekularno ali morfološko enotno prepletajočo se mrežo [10]. Zaradi medsebojne prepletenosti mrež se tvorijo mehansko močnejše in toplotno stabilnejše mešanice, ki ohranijo svojo dimenzijsko stabilnost tudi pri višjih temperaturah. Takšna struktura izboljša celovitost materiala in omogoča njegovo uporabo v zahtevnejših aplikacijah, kot so embalažni izdelki ter biomedicinska industrija [41].

2.3.3 Razgradljive mešanice v morju

Vsako leto se neposredno zavrže ali dostavi po rekah ali vetru v oceane 4,8–12,7 milijona ton plastičnih odpadkov. Najpogostejše vrste polimerov, ki onesnažujejo morsko okolje, so polietilen (PE 23 %), poliestri/poliamid (20 %), sledijo jim polipropilen (PP 13 %) in polistiren (PS 4 %) [43]. Kljub temu pa več kot 30 % plastičnih odpadkov na odprtem morju sestavljajo sintetične vrvi, ki prihajajo iz oceanskih poti. Ribiške vrvi sodijo med najnevarnejše oblike morskih odpadkov, saj pogosto povzročajo zapletanje, poškodbe ali smrt številnih morskih živali. Raziskanih je bilo več načinov za zmanjšanje vpliva teh nevarnih odpadkov, kot so izboljšanje vidnosti vrvi in omejevanje njene trdnosti za povečanje stopnje preživetja morskih živali po zapletanju. Toda izgubljena ribolovna oprema se razgradi na delce manjše od 5 mm, kar že sodi v kategorijo mikroplastike. Ta se kopiči v usedlinah, kjer jo zaužijejo morski organizmi in s tem vstopi v nadaljnjo prehranjevalno verigo [44].

Razvoj biorazgradljivih polimernih monofilamentov je ponudil nove načine za ublažitev vpliva nevarne ribiške opreme na okolje. Oprema iz takšnih materialov bi lahko zmanjšala stopnjo zapletanja z omejevanjem kopičenja in olajšanjem procesa razpletanja. Odpravila bi sproščanje strupenih kemikalij, ker ne vsebuje dodatkov, in onesnaženje z mikroplastiko, saj bi jo morski organizmi popolnoma mineralizirali.

Vendar pa morajo takšni materiali imeti sposobnost ohranjanja mehanske trdnosti v času njihove uporabe, hkrati pa morajo imeti sposobnost dovolj hitre razgradnje [44].

Med najpogostejše biorazgradljive polimere sodi PLA. Ta biopolimer se lahko predela v vlakna, ki jih je mogoče splesti v vrvi. Vendar pa se PLA v morski vodi ne razgradi. Zaradi tega ne predstavlja učinkovite rešitve za zmanjšanje vpliva materialov, ki so trenutno v uporabi. Poleg hidrofobnih polimerov poznamo tudi vodotopne polimere, kot je PVA. Ta se lahko biološko razgradi tako v aerobnih kot tudi anaerobnih pogojih ob prisotnosti različnih mikroorganizmov. Kljub temu sta razširjenost in število mikroorganizmov, ki lahko razgradijo PVA v morski vodi, manjša v primerjavi s tistimi, ki razgrajujejo alifatske poliestre. Mikroorganizmi, sposobni razgradnje PVA, niso vseprisotni, temveč se pojavljajo v specifičnih okoljih, kot so odpadne vode, zlasti tiste, ki izhajajo iz tekstilnih in papirnih tovarn, ki vsebujejo PVA. Ugotovljeno je bilo, da na toksičnost komercialnih bioplastik vplivajo predvsem uporabljeni dodatki in ne sam monomer/polimer. S tem je bil polibutilen sukcinat (PBS) opredeljen kot najvarnejši sintetični polimer med testiranimi bioplastikimi, hkrati pa se njegova biorazgradnja opisuje kot počasna. Poli(butilen sukcinat) (PBS)/poli(butilen adipat-ko-tereftalata) (PBAT) ter poli(butilen sukcinat-ko-adipat-ko-tereftalat) (PBSAT) sta že bila uporabljena za izdelavo manj obremenilne ribolovne opreme, kot so mreže za lovljenje rib, pasti in parangali [44].

Čisti biorazgradljivi polimeri v naravnem okolju ustvarjajo velike količine mikroplastike z degradacijo, biorazgradnjo in hidrolizo. Tudi biopolimerne mešanice povzročijo onesnaženje z mikroplastiko (slika 8) in s tem povezana ekološka tveganja, če je ta nekontrolirano spuščena v morsko okolje. Še vedno pa je znanje o razgradnji biopolimernih mešanic v morskem okolju omejeno [45].



Slika 8: Mikroplastika na obali otoka La Maddalena, Sardinija, Italija (Žepič Bogataj, osebni arhiv, 5. 10. 2025)

Fotodegradacija je ključni proces pri razgradnji mikroplastike, ki vpliva na potencialno raven nevarnosti. Ultravijolično (UV) sevanje sproži fotodegradacijo mikroplastike, pridobljene iz plastike na osnovi fosilnih goriv. To vodi do površinske oksidacije, strukturne razgradnje, zmanjšanja velikosti in nastanka nanoplastike. Ugotovljeno je bilo, da je degradacija zmanjšala velikost mikroplastike PLA v nanodelce in povečala njihovo toksičnost [45].

Predhodne raziskave o polimernih mešanicah na biološki osnovi so pokazale, da se tako PLA/PE kot PLA/PBAT ne razgradita zlahka z degradacijo v majhne fragmente ali mikroplastiko v primerjavi z njunimi čistimi biorazgradljivimi polimeri. Do tega najverjetneje pride zaradi njunih izboljšanih mehanskih lastnosti po mešanju. V enakih vremenskih pogojih je verjetnost tvorbe mikroplastike pri polimernih mešanicah, ki vsebujejo termoplastični škrob (TPS), večja kot pri čistih polimerih. Granule škroba, ujele v polimerni matrici, se lahko zaradi preperevanja matrice enostavno sprostijo, kar lahko vodi do sproščanja velikih količin mikroplastike. Zato je smiselno domnevati, da bi imele pri enakih pogojih biološko razgradljive polimerne mešanice, ki vsebujejo TPS, višjo stopnjo fotodegradacije in bi ustvarile več mikroplastike v primerjavi s čistimi biorazgradljivimi polimeri ali polimeri na osnovi fosilnih goriv. Zato je potrebno nameniti posebno pozornost tveganju povezanem z mikroplastiko, ki nastane zaradi fotodegradacije mešanic bioloških polimerov v morskem okolju [45].

2.3.4 Optimizacija lastnosti polimernih mešanic

Najpomembnejša lastnost mešanic, ki jo je treba analizirati, je njihova mešljivost, saj so vse druge lastnosti sistema odvisne od števila komponent, njihove morfologije in medfazne adhezije. Kot že omenjeno, ločimo mešljive in nemešljive mešanice. Nemešljivost predstavlja omejujoči dejavnik pri proizvodnji, zato se pogosto uporabljajo sredstva za kompatibilizacijo [46].

Z ustvarjanjem mešanic lahko izboljšamo lastnosti in predelavo izhodnih materialov in/ali končnih izdelkov.

Izboljšanje materiala ali izdelka:

- izdelava materialov s celotnim naborom zelenih lastnosti po najnižjih stroških;
- podaljšanje delovanja inženirskih polimerov z vključitvijo cenejših polimerov;
- izboljšanje specifičnih lastnosti – krhkost, modul in dimenzijska stabilnost, odpornost na topila ter kemikalije, odpornost na plamen, trajno antistatične mešanice, biorazgradljivost in možnost izdelave integriranih večplastnih struktur;
- zagotavljanje sredstev za recikliranje industrijskih in/ali komunalnih plastičnih odpadkov;
- možnost obnove visokomolekularnih mas delno razgrajenih polimerov, s čimer se iz plastičnih odpadkov proizvedejo visokozmogljivi izdelki.

Izboljšanje predelave [40]:

- zmanjšanje temperature obdelave,
- zmanjšanje padca tlaka,
- nadzorovanje stopnje utrjevanja mešanice,
- stabilizacija procesa penjenja,
- hitrejše prilagajanje formulacij,
- zmanjšanje odpada in povečanje fleksibilnosti,
- lažja in stabilnejša obdelava,
- izboljšan videz površine izdelka.

V zadnjem času na področju optimizacije materialnih karakteristik vse bolj pridobiva pomen vodeno računalniško modeliranje, ki omogoča optimizacijo procesov z minimalno porabo časa in človeških virov za eksperimentalno delo. Večina tehnik je razvrščena na fizikalni in statistični model [46]. Poznamo pa tudi različne računalniške tehnike, kot sta genetski algoritem in umetna nevronska mreža, ki so bile uporabljene za različne kompleksne inženirske probleme. Nekateri so tudi poskušali uporabiti pristop optimizacije roja delcev za določitev primerne razmerja mešanice za ciljno uporabo [47].

Statistične metode so izbrane glede na raziskovalne cilje. Vrednost in kakovost ene ali več značilnosti izdelka je mogoče dobiti z eksperimentalno analizo ter načrtovanjem poskusov (DOE). S tema metodama lahko določimo optimalne nastavitve in nadzorovane dejavnike procesa (temperatura, tlak, količina reagentov, čas delovanja itd.). DOE v primerjavi z metodo poskusov in napak zmanjša število potrebnih testov ter prihranek časa, dela in denarja. Pomembni del DOE metode je tudi optimizacija eksperimentalnih formulacij, kot je sestava zmesi. Pomembno je razumeti korelacijo med obdelavo materialov, mikrostrukturo in lastnostmi, ki omogoča optimizacijo procesnih parametrov ter sestave materialov za doseganje želene kombinacije lastnosti [46].

2.3.5 Uporaba polimernih mešanic

Zdravstvo

Eden izmed pomembnejših segmentov v zdravstveni industriji vključuje ravnanje in upravljanje s tekočinami. Pod ta segment sodi ravnanje s krvjo med operacijo, splošno odvzemanje krvi, membranske in filtrirne aplikacije (npr. arterijski filtri) in sistem za dostavo tekočin (steklenice, črpalke, vrečke, cevke). V nekaterih izmed teh aplikacij so doživele tržni prodor poliestrske mešanice in mešanice na osnovi polikarbonata (PC)/akrilonitril butadien stirena (ABS) [48].

Pogosto se polimerne mešanice uporabljajo za kirurške instrumente. Kot posledica razvijanja kirurških tehnik se je tudi povečala potreba po vse bolj specializiranih

instrumentih. Naprave in instrumenti, ki so primerni za uporabo polimernih mešanic, vključujejo trokarje, retraktorje, spekule, spenjalnike in klešče [48].

Dostava zdravil je rastoče področje v zdravstveni tehnologiji. Tudi tukaj sta ključni zahtevi biokompatibilnost in sterilizacija. Hkrati pa sta pomembni tudi odpornost proti udarcem in obrabi. Zato se uporabljajo polimerne mešanice, kot sta PC/polibutilen tereftalat (PBT) in PC/ABS [48].

Ena izmed vej v zdravstvu je terapija spanja in respiratorna oskrba. Respiratorji, ventilatorji in naprave s pozitivnim tlakom (za omogočanje pravilnega delovanja dihalnih poti) so specifični primeri, ki zahtevajo biokompatibilnost. Dihalne maske in ventili pa zahtevajo kemično odpornost in odpornost na udarce. S teh vidikov se na tem področju pogosto uporabljajo polimerne mešanice na osnovi PC [48].

Obstajajo pa tudi aplikacije, ki imajo posredni stik s pacientom (npr. medicinski pladnji). Mešanice polifeniletri (PPE)/PS se pogosto uporabljajo v aplikacijah, kjer je potrebna kombinacija naslednjih lastnosti: sterilizacija v avtoklavu, kemična odpornost, biokompatibilnost ter odlične mehanske lastnosti, kot sta odpornost na visoke udarce in obarvanje. Slabost drugih materialov v primerjavi s polimernimi mešanicami je, da lahko pri ponavljajoči uporabi povzročajo nastanek kovinskih, smolnih ali steklenih delcev [48].

Širok nabor aplikacij predstavljajo monitoring, slikanje in medicinska razsvetljava. Ta sega od majhnih sestavnih delov v merilnikih glukoze v krvi in pulznih oksimetrih do velikih ohišij svetilk v kirurških dvoranah in stacionarne opreme, kot so naprave za slikanje CT (računalniška tomografija), MRI (slikanje z magnetno resonanco) in PET (pozitronska emisijska tomografija). Te aplikacije zahtevajo odpornost proti gorenju, čistilom, kemikalijam in zaščito pred EMI/FRI (elektromagnetne motnje/radiofrekvenčne motnje). Poleg tega razsvetljava zahteva odpornost proti udarcem in visokim temperaturam. Iz tega razloga se uporabljajo PPE/PS, PC/ABS in ASA [48].

V tkivnem inženirstvu se lahko dva biorazgradljiva polimera zmešata v ogrodje s sokontinuirano strukturo. Na primer: hidroksiapatit se lahko kombinira s PLA in (poli(metil metakrilat) PMMA s talilno ekstruzijo, da se tvori tkivno ogrodje ali pa se uporabi v protetiki. PP s stiren-butadien kavčukom (SBR) ali stiren-etilen-butilen-stirenom (SEBS) se lahko formulirajo tudi za doseganje potrebne telesne teže in gibanja [48].

Letalska in vesoljska industrija

Aplikativna področja za polimerne mešanice v tej industriji zajemajo izdelavo naslonov za roke in noge, nadglavne predalnice, zložljive pladnje ter strukturne podpore. Uporaba teh zahteva zmanjšanje teže, visok modul, trdnost, estetsko privlačnost ter skladnost z ognjevarnimi, plinastimi in toksičnimi zahtevami. Aplikativna področja

uporabe v toaletnih in kuhinjskih prostorih poleg omenjenih lastnosti zahteva še kemično odpornost ter nizko absorpcijo vlage. Materiali, ki temeljijo na termoformiranju, se uporabljajo za aplikacije, kot so prevleke za okna, komponente sedežev, znaki, naslonjala sedežev in polstrukturne plošče. Filmski izdelki se medtem uporabljajo za izdelavo varnostnih nalepk, ki jih pogosto najdemo na naslonjalih sedežev. Vlakna, predena s taljenjem ali topilom, se pretvorijo v tkanine, namenjene uporabi v tekstilni industriji – na primer za stenske obloge ter obloge za noge in sedeže [48].

Elektronika

Z večanjem velikosti zaslona televizorjev se je povečala tudi možnost uporabe polimernih mešanic v okvirjih, stojalih in na hrbtnih straneh zaslonov. Za okvirje so pomembni visok sijaj, odpornost proti praskam in vlite barve, ki nadomeščajo barvane površine. Za hrbtni strani zaslonov pa sta pomembna visoka trdnost in modul. Poleg zaslona obstaja še več drugih potrošniških segmentov, kot so prenosne naprave (npr. mobilni telefoni). V mobilnih telefonih se uporabljajo ABS/PC mešanice, ki zagotavljajo lahkotnost in odpornost proti udarcem/kemikalijam, skupaj z dobro obdelavo za oblikovana ohišja, ki vključujejo prenosno elektroniko. Pri tiskalnikih in optičnih bralnikih se polimerne mešanice uporabljajo za gibljive dele, zato sta odpornost proti obrabi in dobra mazljivost ključnega pomena za njihovo uporabo v zobniških mehanizmih [48].

Električna industrija

Eno izmed najbolj znanih in razširjenih področij električne industrije je razsvetljava. Za reflektorje svetlobe sta pomembna inherentna odbojnost ali sposobnost metalizacije. Za grla žarnic so materiali razvrščeni glede na temperaturni razred v skladu s standardom EN 60238. Uporabo tega področja predstavljajo tudi ohišja, ulične svetilke, reflektorji, zasilne luči in semaforji. Ti zahtevajo visoko temperaturo toplotne deformacije, odpornost na vremenske vplive, mehansko trdnost in lahko težo [48].

Zahteve po energetski učinkovitosti, daljši življenjski dobi in zmanjšanju okoljskih težav (povezanih z odpadki) so povzročile izjemno rast v segmentu LED razsvetljave (svetleče diode). Materiali, ki se uporabljajo v LED aplikacijah, zahtevajo ognjevarnost brez halogena ali fosforja ter odpornost proti toploti in udarcem. Hkrati pa lahko tudi zahtevajo neposredno metalizacijo, odbojnost, toplotno in električno prevodnost. Polimerne mešanice z izboljšano toplotno prevodnostjo lahko zaradi fleksibilne zasnove zagotovijo prednost pred tradicionalnimi hladilnimi telesi, kot je aluminij [48].

Izboljšano toplotno prevodnost, ki je bistvena pri naprednem embaliranju elektronskih komponent, bi lahko dosegli s selektivno disperzijo prevodnih nanopolnil z visokim razmerjem stranic v polimerni mešanici. Nanopolnila bi se v matrici ločila in tvorila

samosestavljene prevodne poti. Podoben pristop bi lahko uporabili tudi za izboljšanje mehanskih lastnosti [48].

Avtomobilska industrija

Polimerna mešanica ABS/polifenilen oksid (PPO) (z modificiranim PPO) je idealna zamenjava za jeklo v zunanjih karoserijskih ploščah, kot so blatniki. Ta mešanica zagotavlja izdelkom dobro udarno trdnost in zadostno električno prevodnost za elektrostatično barvanje. Mešanica Pulse GX PC/ABS je namenjena notranjim avtomobilskim aplikacijam, katero se optimalno formulira, da se zagotovi zadostna toplotna odpornost in nizkotemperaturna žilavost za izpolnjevanje varnostnih zahtev. Za velike horizontalne karoserijske plošče (strešni moduli, pokrovi motorjev in pokrovi prtljažnika) se uporablja hibridna tehnologija kompozitnih mešanic polimerov. Kompozitna struktura lahko vsebuje mešanice PC/poliestra z enosmerno orientacijo steklenih vlaken 0/90 in 90/0, z jedrom iz termoplastike, ojačane s seseklano stekleno tkanino. Za barvane karoserijske plošče je ključno, da material prenese temperature v avtomobilskih pečicah, ki lahko presežejo 200 °C. Za te ekstreme je primeren poliamid (PA)/PPE. Za barvanje zunaj linije, kjer so temperature bistveno nižje, pa se lahko uporabita PC/PBT in PC/ABS. PA/PPE in PC/PBT se uporabljata tudi za izdelavo blatnikov in prtljažnih vrat. Polimerne mešanice se uporabljajo za ohišja elektronskih komponent, saj se njihova uporaba povečuje. Za ta ohišja morajo mešanice zagotavljati elektromagnetno zaščito in elektrostatično razelektritev. Poleg ohišij se lahko mešanice uporabijo tudi za komponente gorivnega sistema, zobnike, reflektorje, nosilce za motorje, menjalnike in sisteme zračnih blazin [48].

Mešanice guma-guma so našle uporabo v različnih komponentah komercialnih in avtomobilskih pnevmatik. Etilen propilen dien monomerna guma/naravni kavčuk in bromirani izobutilen parametil stiren/naravni kavčuk se lahko uporabljata v stranskih stenah pnevmatik, kjer nasičena komponenta lahko pripomore k odpornosti na okolje. Za oblikovanje stabilne morfologije mešanice iz takšnih komponent je verjetno potrebna kompatibilizacija. Termoplastični vulkanizat, ki vsebuje termoplastično fazo PA z izobutilen-ko-p-metilstirenskim (BIMSM) kavčukom, se lahko uporablja kot notranja obloga, ki presega zmogljivost zgodnejših butilnih gum, klasičnega halobutila in njegove mešanice z naravnim kavčukom. Prihodnji razvoj je usmerjen v zmanjšanje debeline pregradnega sloja, da bi hkrati zmanjšali težo pnevmatike in prepustnost zraka [48].

Druga aplikativna področja

Mešanica polietilena visoke gostote in termoplastičnega škroba se uporablja za izdelavo plasten s postopkom ekstruzijskega ali injekcijskega pihanja. Te platenke se nato uporabljajo v kozmetični industriji, za farmacevtske izdelke in gospodinjske kemikalije (čistila, razkužila, detergenti ...), saj nudijo dobre pregradne sposobnosti proti prehodu snovi ter kemično odpornost. Takšna sestava materiala prispeva k večji

trajnosti, saj med proizvodnjo občutno znižuje emisije toplogrednih plinov. Za izdelavo posod z izboljšano žilavostjo, primernih za nizkotemperaturna okolja, se uporablja mešanica gumijasto modificiranega stiren maleinskega hidrida in PBT, ki se oblikuje s pihanjem [48].

Eno izmed specializiranih področij uporabe polimernih mešanic je stik z vodo za dele, kot so vodomeri, ohišja črpalk, pokrovi ter rotorji. Poleg ublažitve korozije mora biti mešanica hidrolitsko stabilna, imeti nizko absorpcijo vode, dimenzijsko stabilnost, visoko rušilno trdnost, kemijsko odpornost, visok modul pri povišani temperaturi ter za komponente, ki so v stiku s pitno vodo, je potrebna tudi skladnost z NSF 61 [48]. Zgornji primeri ponazarjajo široko uporabnost polimernih mešanic, katerih lastnosti so ključne za izpolnjevanje specifičnih zahtev v različnih aplikacijah.

2.4 Kompatibilnost

S komercialnega vidika je kompatibilizacija definirana kot pretvorba večfazne polimerne mešanice v komercialno uporaben material. Da nam uspe izvršiti združljivost mešanice, moramo doseči morfologijo, ki bo okrepila izražanje uporabnih lastnosti komponent v končnem izdelku in medfazno interakcijo, ki bo zagotovila prenos napetosti iz matrice v dispergirano fazo [49].

Lastnosti heterogene polimerne mešanice so odvisne od kompatibilnosti med polimernimi komponentami, med katerimi je medfaza, ki je definirana z medfazno napetostjo. Ta pa povzroči mešljivost mešanice, če se napetost približuje ničli. Torej polimerna mešanica je mešljiva, če med fazami pride do močnih interakcij. Z dodatkom kompatibilizatorjev lahko zmanjšamo medfazno napetost in povečamo kompatibilnost polimernih mešanic. To vodi do zmanjšanja velikosti delcev, izboljšanja medfazne adhezije, izboljšana fazne stabilnosti in povečanih mehanskih lastnosti [10]. Učinkovitost kompatibilizatorja je odvisna od mešljivosti njegovih segmentov ali blokov v vsaki fazi [49].

Trije glavni pristopi h kompatibilizaciji nemešljivih polimernih mešanic z uporabo [10]:

- nereaktivnih blok ali graft kopolimerov,
- specifične kombinacije aditivov ali formulacij,
- reaktivnih polimerov.

Pri nemešljivih polimernih mešanicah je treba upoštevati vmesno fazo. Debelina medfazne plasti je obratno sorazmerna koeficientu medfazne napetosti, zato je mešanje slabše. Višja kot je medfazna napetost, tanjša je medfazna plast, kar otežuje učinkovito mešanje [10].

Konci polimerne verige se zaradi termodinamičnih sil kopičijo na meji med fazama, medtem ko se komponente z nizko molekulsko maso raztezajo proti tej meji. V binarnih mešanicah so za medfazo značilne nizka stopnja prepletanja, nizka viskoznost in šibka medfazna adhezija. Kompatibilizacija ublaži te medfazne pomanjkljivosti [10].

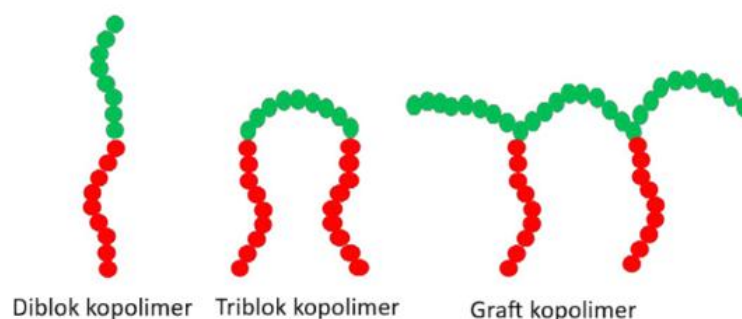
Za večkomponentne mešanice poliolefinov, stirenskih in inženirskih polimerov je potrebno uporabiti večfazni kompatibilizator. Vendar se je le malo raziskav osredotočilo na mešanice treh ali več med seboj nezdržljivih polimerov brez uporabe kompatibilizatorjev. Rezultati so pokazali omejene sinergistične učinke med posameznimi kompatibilizatorji, kadar so bili uporabljeni hkrati v ternarnih sistemih. Uporabljene so bile tudi kompleksne kompatibilizacijske strategije, vendar je bila stopnja interakcije med komponentami še vedno nizka [50].

Termodinamične nemešljive polimerne mešanice se kompatibilizirajo s strategijama ex-situ/nereaktivna in in-situ/reaktivna kompatibilizacija [51].

2.4.1 Princip in mehanizem ex-situ kompatibilizacije polimernih mešanic

Ta oblika kompatibilizacije uporablja vnaprej pripravljene kopolimere za izboljšanje združljivosti med mešanimi komponentami. Prednost uporabe vnaprej pripravljenega blok kopolimera kot kompatibilizatorja je, da se en blok lahko meša z eno komponento mešanice, medtem ko se drugi blok lahko meša z drugo komponento [51].

Postopek te nereaktivne kompatibilizacije je sestavljen iz dveh stopenj. Prva stopnja zajema sintezo kopolimerov (blok ali graft kopolimer) z ustrezno funkcionalnostjo (slika 9). Nato pa se ta talilno zmeša z nemešljivo mešanico, da se izboljša združljivost med komponentami [51].



Slika 9: Vrste kopolimerov [51]

Za kompatibilizacijo se pogosto uporabljajo diblok, triblok in graft kopolimer, medtem ko je bilo le omejeno število nemešljivih mešanic kompatibilnih z naključnimi kopolimeri. Blok kopolimer ima poleg potenciala za stabilizacijo morfologije in prilagajanje medfazne napetosti tudi sposobnost izboljšanja interakcij med komponentami mešanice. Z izboljšano medfazo, ki jo dosežemo z uporabo blok kopolimerov, lahko dosežemo boljše mehanske lastnosti v primerjavi z ustreznimi nekompatibiliziranimi sistemi [51].

Vnaprej pripravljene kopolimeri delujejo kot učinkovit kompatibilizator v biorazgradljivih nemešljivih polimernih mešanicah. Ta strategija ni industrijsko zaželena, ker zahteva

pripravo kopolimera in nato njegovo uporabo kot kompatibilizator. Zaradi tega je strategija primerna le za posebne polimerne sisteme, kjer so vsi stroški izdelave ekonomsko upravičeni. V nekaterih primerih kopolimeri vodijo do nastanka micelov v mešanici, saj je med mešanjem v talini skoraj nemogoče doseči ves dodani kopolimer na medfazi. Posledično je združljivost med komponentami nizka [51].

2.4.2 Princip in mehanizem in-situ kompatibilizacije polimernih mešanic s funkcionaliziranim polimerom

Pri tej strategiji se polimeri z reaktivnimi funkcionalnimi skupinami (anhidridi, epoksi, izocianati itd.) uporabijo kot kompatibilizatorji v nemešljivih biorazgradljivih polimernih mešanicah, ker biorazgradljivi polimeri pogosto vsebujejo reaktivne funkcionalne skupine. Pri mešanju v talini lahko reaktivne funkcionalne skupine kompatibilizatorja reagirajo z drugimi funkcionalnimi skupinami (hidroksil, karboksil itd.), da tvorijo in-situ graft in/ali blok kopolimere. Nastali kopolimeri delujejo kot kompatibilizator. S tem se lahko poveča debelina medfazne plasti nemešljivih polimernih mešanic z 2 na povprečno 30–60 nm. Reaktivni kompatibilizatorji imajo nizko viskoznost taline, zaradi česar zlahka difundirajo na medfazno plast mešanic. Da se doseže kompatibilnost mešanice, moramo združiti reaktivni kompatibilizator v eno od komponent, v nekaterih primerih pa zadostuje samo interakcija kompatibilizatorja s komponentami. Za učinkovito kompatibilizacijo moramo uporabiti kompatibilizator z ustreznimi reaktivnimi skupinami [51].

Kompatibilnost s komponentami z nizko molekulsko maso je enostopenjski postopek za kompatibilizacijo polimernih mešanic. Zaradi relativno nizke koncentracije (običajno 0,1–3 mas. %) ter reaktivnih kemikalij je ta pristop ekonomsko in okoljsko ugoden. Kompatibilizatorji z nizko molekulsko maso se med mešanjem taline hitro in enakomerno porazdelijo v staljenem polimeru. Glavna pomanjkljivost te strategije je razlika v viskoznosti. Pozorni pa moramo biti tudi na škodljive hlapne snovi, ki lahko nastanejo med tem procesom [51].

2.5 Varnost materialov za živali

Z izbiro varnih ter visokokakovostnih igrač lahko pripomoremo, da so psi med igro zdravi in srečni. Najpomembnejši dejavniki igrač za živali so varnost, vzdržljivost in trdnost. Če so igrače krhke ali razpadajo, lahko te povzročijo notranje poškodbe ali zadušitev. Ko se igrača zlomi, lahko nastanejo ostre razpoke, ki povzročijo resne poškodbe pasjih ust, nosu, tačk in zob. Prav tako so nevarni majhni deli (gumbi, trakovi, vrvice, oznake) in hlapne komponente, ki jih lahko pes zlahka raztrga ter pogoltne [52].

Pomembna je tudi velikost igrač. Če so premajhne, predstavljajo nevarnost zadušitve (zlasti pri manjših psih) (slika 10). Po drugi strani pa, če je igrača pretežka ali pretrda, lahko poškoduje dlesni in zobe [52].



Slika 10: Primer različnih materialov in velikosti pasjih igrač, prilagojenih velikosti psa [53]

Tudi v pasjih igračah lahko naletimo na strupene snovi. Ena izmed teh je polivinilklorid (PVC). Na prvi pogled ta ni nevaren, a lahko vsebuje ftalate ter kemikalije za mehčanje plastike in večanje prožnosti. Ob žvečenju se sproščajo vinil, ftalati in sčasoma klor. Te snovi se lahko dolgoročno absorbirajo v pasje dlesni in kožo. Pogosto se v plastiki znajde tudi bisfenol A (BPA), ki je v mnogih aplikacijah danes prepovedana substanca. Ta povzroča razne zdravstvene težave (rak, hormonske motnje), motnje v presnovi in moti pasji endokrini sistem. Poleg PVC in BPA se v igračah z manj strogimi predpisi pogosto pojavi tudi svinec. Ta kovina lahko ob pogostejši izpostavitvi pri psih povzroči resne nevrološke posledice. Zastrupitev s svincem škoduje notranjim organom, vključno z živčnim sistemom in prebavili. V barvi igrač se lahko nahajata tudi krom in kadmij. Visoke ravni kroma so lahko strupene. Medtem ko lahko visoka raven kadmija, ki je rakotvorna kovina, moti pasje sklepe, srce in pljuča. Nazadnje pa lahko zasledimo še formaldehid, ki je v mnogih državah prepovedan. Kljub temu ga nekateri proizvajalci še vedno vključujejo v pasje igrače, ki pa povzročijo draženje kože in težave z dihalo [52].

Pomembno je, da hišnim ljubljencem izberemo igrače uglednih proizvajalcev, ki v proizvodnem procesu ne uporabljajo strupenih premazov za igrače, kemikalij ali škodljivih barvil. Pomagamo si lahko s seznamom odpoklicanih izdelkov za živali/veterinarskih izdelkov, ki ga izdaja FDA (Uprava ZDA za hrano in zdravila). Dober material za varne in nestrupene pasje igrače je naravni kavčuk. Ta je trpežen, a hkrati dovolj prožen, da ne poškoduje zob. Žvečljive igrače so odlične za pse z visoko energijo. Hkrati jim pomagajo lajšati stres in čistiti zobe [54].

2.5.1 Odpornost proti ugrizom in obrabi

Neodvisni preizkusni laboratoriji običajno uporabljajo za testiranje varnosti izdelkov za pse standarda EN71 ali ASTM F963. Oba sta namenjena testiranju več varnostnih lastnosti vključno s fizikalnimi in mehanskimi lastnostmi, vnetljivostjo, migracijo nekaterih elementov, organskimi ostanki, sevanjem ter higienskimi vprašanji. Za vse postavke, razen za fizikalne in mehanske lastnosti, je stopnja tveganja za nevarnosti enaka tako za ljudi kot za pse. Vendar pa ta standarda ne vsebujeta testa za simulacijo grizenja. Čeprav ameriški zvezni zakon 16CFR1500.51-53 predpisuje test ugriza z obremenitvijo do 45,36 kg za preizkušanje mehanske trdnosti igrač, se morfologija in velikost zob ljudi in psov razlikujeta, zaradi česar test ne odraža dejanskih pogojev ugriza. Zato ta test ni ustrezno orodje (slika 11), saj lahko pes doseže silo ugriza do 22,85 kg/cm² [55].



Slika 11: Orodje za ugrizni test, določeno v ameriškem zveznem zakonu 16CFR1500.51 [55]

Enostavni preizkus vzdržljivosti igrače lahko naredimo tudi z nohtom. Če lahko z nohtom naredimo vdolbino na površini, je igrača primerna za grizenje. V primeru da se noht upogne, pa obstaja velika verjetnost, da bi si pes na taki testni igrači zlomil zobe [54].

2.5.2 Higienske lastnosti

Parodontalna bolezen je najpogostejše klinično stanje pri odraslih psih. Zaznamujeta jo vnetje dlesni in vnetje negingivalnih obzobnih tkiv (obzobni ligament in alveolarne kosti). Bolezen se pojavi kot posledica kopičenja zobnih oblog, v katerih se nahajajo bakterije, ki lahko povzročijo imunski odziv in poškodujejo ustna tkiva. Če se razvije, lahko povzroči izgubo zob, izgubo kosti, slab vonj iz ust in kronično bolečino [56].

Ljudje so vse bolj pozorni na zdravje in higieno svojega psa ali hišnega ljubljence. Žvečljive igrače se pogosto uporabljajo za masažo dlesni ter za krepitev in čiščenje zob psa. Ker živali za to porabljajo energijo, so tudi manj nagnjene k uničujočemu

žvečenju gospodinjskih predmetov. Razumljivo je, da obstaja potreba po umetnih pasjih kosteh in žvečljivih igračah za hišne ljubljence, ki so trpežne, močne, izboljšujejo ustno higieno in zagotavljajo prehransko vrednost [57].

Dodatki, kot so sredstva proti zobnemu kamnu in osvežilci zadaha, se lahko uporabljajo za čiščenje zob ter spodbujanje dobre ustne higiene. Poleg ustne higiene pomagajo ohraniti močne zobe in kosti ter spodbujajo rast in zdravje psov [57].

Vrvne igrače lahko po obrabi vsebujejo bakterije iz pasjih ust. To pa lahko povzroči zadušitev ali prebavne motnje. Da bi se izognili tem tveganjem, se raje izbere trpežno igračo iz vzdržljivih materialov. Prav tako je priporočljivo, da se te igrače redno perejo ter se zavržejo, ko se obrabijo [52].

2.5.3 Senzorične lastnosti

Psi se radi igrajo interaktivne igre, ki spodbujajo njihove miselne dejavnosti in aktivirajo njihova čutila, kot so vid, vonj in žvečenje. Termoplastične gumijaste pasje igrače pomagajo doseči vse to zaradi raznolikih tekstur in mešanic lastnosti, ki ohranjajo zanimanje živali [58].

Pasje preference, kot so trdota, barva ali vonj igrač, lahko pritegnejo pse k igri. Vendar pa je poznavanje pasjih preferenc glede igrač omejeno. Ena izmed študij je pokazala, da imajo psi rajši prožne igrače kot robustne. Žal pa ni zaznanih poročil o stopnji trdote ali prožnosti [59].

Raziskave so tudi pokazale, da ima vonj pomembno vlogo pri interakciji psov z igračami in prehrano. Psi so več časa preživeli in imeli več interakcij z dišečimi igračami kot z nedišečimi. Ob izpostavljenosti vonjem ingverja, kokosa, vanilje in baldrijana so bili glasovni odzivi in gibanje manj intenzivni kot običajno. Preučevane so bile tudi preference vonja po hrani. Izkazalo se je, da imajo raje vonj po govedini kot po jagnjetini in konju ter da govedina prevlada nad vonjem piščanca in rib [59]. Raziskave psov iz zavetišč so pokazale, da vonj sivke in kamilice zmanjšuje vokalizacijo ter podaljša počitek. Prav tako je bilo ugotovljeno, da se psi več igrajo z igračami, ki imajo njihov najljubši vonj, ne glede na to, katera vrsta igrače jim je najljubša. A še vedno so potrebne raziskave na področju personalizirane obogatitve pasjih igrač na osnovi vonja [60].

Piskajoče igrače so primerne za večino psov, a obstajajo nekateri mladiči s prekomernim plenilskim nagonom. Ti se ne bodo ustavili, dokler ne izvlečejo piskača in "ubijejo" svoj plen. To ustvari nered, hkrati pa je lahko problematično, če pes piskača pomotoma pogoltne. Za te vrste psov je bolje izbrati igrače, ki ne oddajajo cvilečih zvokov oziroma imajo povsem drugačen zvok kot običajne cvileče igrače [52].

Zgodnje študije so nakazale, da psi morda vidijo le rumeno in modro barvo. A kasnejše študije so samo namignile, da lahko psi ustrezno prepoznajo pozitiven dražljaj (rdečo, modro ali zeleno v primerjavi s sivo) [59].

3 EKSPERIMENTALNI DEL

3.1 Materiali

V okviru magistrske naloge smo za pripravo polimernih mešanic uporabili tri različne materiale. To so PLA NatureWorks Ingeo 3251D NATURAL, PVA Mowiol 10-98 ter škrob iz graha, pridobljen kot stranski produkt pri proizvodnji rastlinskih proteinov.

3.2 Procesne tehnologije

3.2.1 Ekstrudiranje

Pred začetkom procesa smo PLA in PVA sušili čez noč v pečici pri 60 °C, da smo odstranili vlago, ki bi lahko povzročila težave med predelavo. Po sušenju smo pripravili pet mešanic v različnih utežnih deležih sestavnih komponent, prikazanih v tabeli 2. PVA smo dozirali ločeno s strani, medtem ko smo PLA in škrob dodajali iz glavnega lijaka. Na osnovi rezultatov nateznih preizkusov in obnašanja materiala med predelavo smo izbrali optimalno razmerje mešanic, tj. 70/30. K razmerju smo dodali še 5 ut. % in 10 ut. % škroba. Pri teh deležih smo naleteli na težave pri predelavi in izdelavi, zaradi česar izdelava kompozitnih mešanic z višjimi utežnimi deleži škrobnega polnila ni bila mogoča.

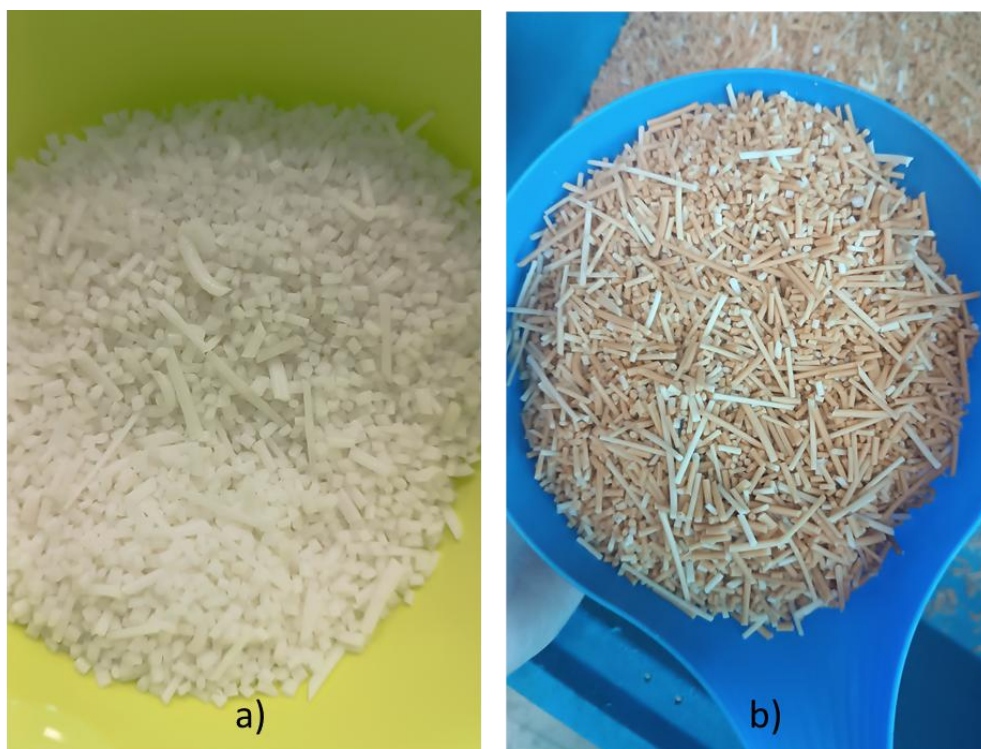
Tabela 2: Formulacije polimernih mešanic

Ime vzorca	PLA (ut. %)	PVA (ut. %)	ŠKROB (ut. %)
PLA	100	0	0
PVA	0	100	0
PLA/PVA 50/50	50	50	0
PLA/PVA 60/40	60	40	0
PLA/PVA 70/30	70	30	0
PLA/PVA 80/20	80	20	0
PLA/PVA 90/10	90	10	0
PLA/PVA 70/30_5	66,5	28,5	5
PLA/PVA 70/30_10	63	27	10

Postopek ekstruzijskega mešanja smo izvedli na dvovijačnem ekstruderju Useon LAB-30. Nastavili smo temperaturno območje med 180 in 200 °C, pri čemer je temperatura na šobi znašala 195 °C. Hitrost vrtenja polža je znašala 100 rpm.

Ekstruzijske filamente smo na koncu predelovalne linje granulirali, da smo dobili majhne pelete, ki so bile primerne za nadaljnjo obdelavo s tehnologijo brizganja. Pri razmerjih 50/50 ter 60/40 smo dobili enakomeren granulat, kar nakazuje na dobro mešanje in stabilno predelavo materiala. Vendar pa se je pri višanju deleža PLA opazno povečala nehomogena struktura granul. Ob dodatku škrobnega polnila je nehomogenost granul še bolj izrazita. Mešanica z 10 ut. % škroba je rezultirala v neenakomerni velikosti in barvi granulata. Na sliki 12 sta prikazani mešanica 90/10 in mešanica 70/30 z 10 ut. % škroba, pri čemer je opazna neenakomernost granul, kar

najverjetneje nakazuje nepopolno disperzijo škrobnega polnila. Takšna neenakomerna porazdelitev lahko vpliva na mehanske in termične lastnosti materiala.



Slika 12: a) Granulat vzorca PLA/PVA 90/10, b) granulat vzorca PLA/PVA 70/30_10

3.2.2 Brizganje

Pred pričetkom tehnološke predelave z brizganjem smo vse pripravljene mešanice sušili najmanj 3 h pri 60 °C, da smo odstranili prisotno vlago. V tabeli 3 so prikazani ključni procesni parametri brizganja, ki so bili prilagojeni za vsako mešanico posebej. Med postopkom brizganja je bilo potrebno za vse vzorce, razen pri čistem PLA, uporabiti silikonsko ločevalno sredstvo. To je bilo nujno, saj so se drugače mešanice prijemale na šobni strani orodja. Mešanice smo brizgali na stroju Fanuc Roboshot α -S50iA/330/IT v obliki epruвет tipa 1A, skladno z zahtevami standarda ISO 527-1.

Tabela 3: Procesni parametri brizganja

Parametri	Mešanice PLA/PVA	PLA	Mešanici s škrobom
Temperature brizganja (°C)	170–185	195–210	170–185
Točka preklopa (mm)	11	10	11
Naknadni tlak (bar)	650	800	600
Čas naknadnega tlaka (s)	7	8	7
Čas hlajenja (s)	20	35	20
Protitlak plastificiranja (bar)	50	70	50
Obrati plastificiranja (min ⁻¹)	100	100	100
Hitrost brizganja (mm/s)	40	40	40

Parametri	Mešanice PLA/PVA	PLA	Mešanici s škrobom
Pot plastificiranja (mm)	58	58	58
Temperatura orodja (°C)	50	23	50

3.3 Karakterizacija

3.3.1 Natezni preizkus

Natezni preizkus smo izvedli na trgalnem stroju Beiyue WDW-10 po standardu ISO 527-1,2. Meritve smo izvedli pri sobni temperaturi. Pred pričetkom preizkusa smo izmerili dimenzije vzorcev s pomočjo pomičnega merila v merilnem območju epruвет. Izmerjene dimenzije smo vnesli v program in nastavili metodo merjenja.

Ko smo imeli vzorec in metodo pripravljeno, smo ga natančno vpeli v prižeme naprave z zadostno silo. Za izvedbo testa smo izbrali hitrost pomika 1 mm/min. Za vsak tip vzorca smo izvedli pet ponovitev do pretrga, kot je prikazano na sliki 13, kar omogoči boljši natančni pregled nad mehanskimi lastnostmi materiala in poveča zanesljivost analize. Po zaključeni izvedbi preizkusa smo iz dobljenih rezultatov pripravili krivulje napetost–raztezek, ki so omogočile podrobno analizo mehanskih lastnosti materialov. Na osnovi teh krivulj smo lahko natančno analizirali in primerjali odziv vzorcev.



Slika 13: Natezni preizkus enega izmed vzorcev PLA/PVA 70/30

3.3.2 Diferenčna dinamična kalorimetrija

V aluminijasto posodico smo zatehtali med 5 in 50 mg vzorca (slika 14). Tako pripravljeno posodico smo zatesnili s pokrovom s pomočjo zapiralnika in ga na vrhu prebodli za odprt način meritve. Ko je bil vzorec pripravljen, smo ga vstavili v diferencialni dinamični kalorimeter Mettler Toledo DSC 2, skupaj z referenčnim vzorcem (prazna aluminijasta posodica z odprtino). Nastavili smo temperaturno območje od 25 do 180 °C, kar obsega temperaturno območje, kjer smo pričakovali spremembe v toplotnih lastnostih materiala. Hitrost segrevanja in ohlajanja smo nastavili na 10 K/min, kar omogoči dovolj počasno segrevanje in ohlajanje za natančno izvajanje meritve. Pretok dušika smo nastavili na 20 ml/min.

Meritev se je začela s temperiranjem vzorca na začetnih 25 °C, ki je trajalo 5 minut. Nato je sledilo segrevanje s hitrostjo 10 K/min do 180 °C. Ko je bila dosežena maksimalna temperatura 180 °C, smo vzorec zadrževali pri tej temperaturi še 5 minut. Zatem je sledilo ohlajanje vzorca z enako hitrostjo, in sicer 10 K/min iz 180 na 25 °C. Vsi segmenti so se še enkrat ponovili za zagotovitev doslednosti rezultatov. Tako smo pridobili toplotno krivuljo za merjeni vzorec, s katerim smo analizirali termične lastnosti materiala. Po zaključeni meritvi smo izvedli podrobno analizo dobljene DSC krivulje, kjer so bili zaznani toplotni prehodi (taljenje, segrevanje, kristalizacija in ostale spremembe). Celoten postopek smo ponovili za preostale vzorce in rezultate medsebojno primerjali.



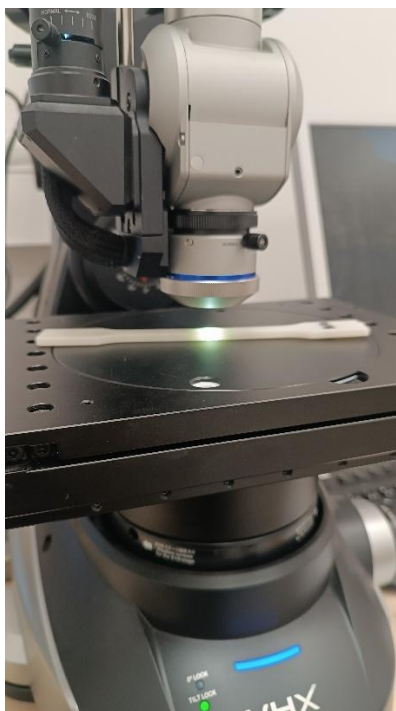
Slika 14: Tehtani vzorci za analizo DSC

3.3.3 FTIR

FTIR analiza je bila izvedena z uporabo spektrometra Perkin Elmer Spectrum 65, ki omogoča natančno zaznavanje in identifikacijo funkcionalnih skupin. Meritve so bile opravljene v območju $600\text{--}4000\text{ cm}^{-1}$ z ločljivostjo 4 cm^{-1} , pri čemer so končni spektri predstavljali povprečje 16 posameznih meritev. Analizo smo pričeli z meritvijo spektra ozadja, nato pa z etanolom očistili senzor, da smo preprečili morebitne kontaminacije. Po čiščenju senzorja smo nanj namestili prvi vzorec, pri čemer smo ga fiksirali z vpetjem, ki je znašalo približno 10 kg. V programu Spectrum smo zagnali analizo, ki je samodejno izvedla meritve. Po zaključeni meritvi smo pridobljeni spekter podrobno analizirali. Postopek smo ponovili za vsak vzorec posebej. Na koncu smo medsebojno primerjali dobljene spektre, da smo ugotovili morebitne razlike v kemijskih lastnostih vzorcev.

3.3.4 Optična mikroskopija

Optična mikroskopija je bila izvedena z mikroskopom Keyence VHX 7000, ki omogoča analizo površinskih struktur vzorcev pri različnih povečavah. Vzorce smo najprej pregledali pred potopitvijo v umetno slino, nato pa po tednu izpostavljenosti odstranili in ponovno pregledali, s čimer smo lahko ocenili spremembe na površini, ki so nastale zaradi interakcije z umetno slino. Pri pregledu vzorcev smo najprej postavili vsak vzorec na mizo mikroskopa in nastavili primerno povečavo (slika 15). Uporabili smo dve različni povečavi – 20x ter 150x; s tem smo dobili širši pregled površine prereza in podrobnejšo analizo površine. S premikanjem mizice smo se premikali po površini vzorca ter zajeli sliko, ki je omogočila natančen vpogled površine in njenih sprememb. Poudarek je bil na opazovanju površinskih sprememb, ki bi nastale zaradi stika z umetno slino. Hkrati smo preučili, kako delež različnih komponent v materialu vpliva na te spremembe.



Slika 15: Opazovanje površine vzorca

3.3.5 Vrstična elektronska mikroskopija

Za podrobnejšo analizo prelomnih površin vzorcev po izvedenem nateznem preizkusu smo uporabili vrstični elektronski mikroskop SEM FEI Quanta 250. Z mikroskopsko preiskavo vzorcev smo želeli analizirati morfologijo in površinsko strukturo materialov ter prepoznati morebitne nepravilnosti ali napake v sestavi materiala. Vzorce smo fiksirali na aluminijaste nosilce s prevodnim ogljikovim trakom. Vsi vzorci so bili prevlečeni s tanko plastjo ogljika s pomočjo neparjevalne naprave BAL – TEC/SCD 500. Vzorce smo opazovali pri povečavah 100x, 500x in 1000x, kar je omogočilo analiziranje površine na različnih mikroskopskih ravneh.

3.3.6 Test z umetno pasjo slino

Za izvedbo testa z umetno pasjo slino smo najprej pripravili umetno slino po recepturi, navedeni v tabeli 4. Postopek se je pričel s pripravo raztopine, pri čemer smo v večjo posodo odmerili 1 liter destilirane vode in dodali komponente, navedene v tabeli 4. Namesto magnezijevega klorida, predvidenega v recepturi, smo uporabili magnezij v obliki šumečih tablet. Po dodatku vseh kemikalij smo raztopino temeljito premešali, da smo zagotovili popolno raztapljanje vseh sestavin.

Tabela 4: Priprava umetne sline [61]

Kemikalije	Masa
Destilirana voda	1 kg
Natrijev klorid	0,9 g

Kemikalije	Masa
Kalijev klorid	0,4 g
Kalcijev klorid	0,1 g
Magnezijev klorid	0,1 g
Soda bikarbona	0,2 g
Glicerin	1–2 g

Ko je bila raztopina umetne slin pripravljena, smo izmerili pH vrednost s pomočjo pH lističev. Vrednost pH pasje slin po podatkih literature znaša okoli 7,5, tako da smo tudi mi pripravili identične pogoje ter simulirali naravo pasje slin v ustih.

Vzorci smo stehali na analizni tehtnici ter zabeležili njihovo maso. To je kasneje omogočilo izračunavanje količine absorbirane tekočine. Vzorci smo nato potopili v pripravljeno umetno slino in jih hranili pri temperaturi 37 °C, kar je predstavljalo telesno temperaturo psa. Vzorci smo pustili v slini en teden za dolgotrajnejšo izpostavljenost materialov slini.

Po pretečenem časovnem intervalu smo vzorce odstranili iz umetne slin, jih ponovno stehali in zabeležili novo maso. Ponovno smo izmerili tudi pH vrednost umetne slin. To je omogočilo zaznavanje sprememb v kemični sestavi slin, ki bi lahko nastale zaradi interakcije z vzorci.

Na osnovi meritev mase vzorcev smo izračunali količino absorbirane tekočine z uporabo enačbe 1:

$$\text{Absorpcija (\%)} = \frac{m_{\text{po}} - m_{\text{pred}}}{m_{\text{pred}}} \times 100 \quad (1),$$

pri čemer je:

- m_{po} - masa vzorca po izpostavljenosti umetni slini (g),
- m_{pred} - masa vzorca pred izpostavljenostjo umetni slini (g).

Po izračunu smo preverili morebitne vizualne spremembe vzorcev, ki bi lahko nastale zaradi interakcije materialov z umetno slino. To nam je omogočilo analizo odpornosti materialov na dolgotrajno izpostavljenost snovem, ki so prisotne v ustni votlini psov.

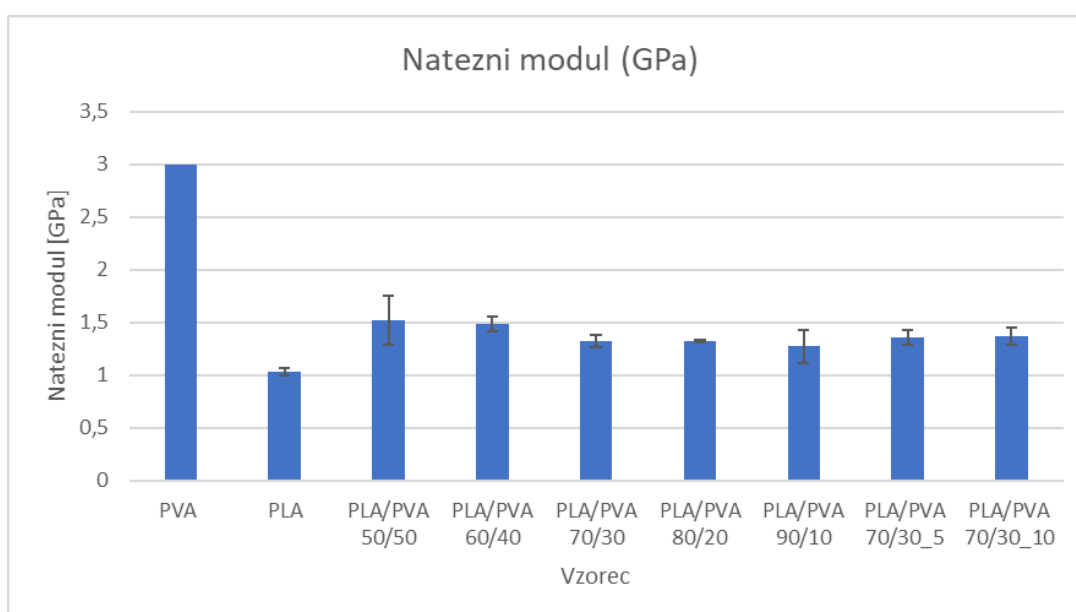
4 REZULTATI IN DISKUSIJA

4.1 Natezni preizkus

Tabela 5 ter grafični prikazi na slikah 16–18 prikazujejo rezultate nateznega preizkusa za vse preizkušene vzorce, pri čemer so izračunane tudi standardne deviacije. Poleg tega so v analizo dodane tudi povprečne vrednosti mehanskih lastnosti PVA, pridobljene s spletnih virov. V prilogi 1 so dodatno prikazani grafi napetost-raztezek za posamezne vzorce. Ti omogočajo podrobnejši vpogled rezultatov za vsak vzorec.

Tabela 5: Rezultati nateznega preizkusa

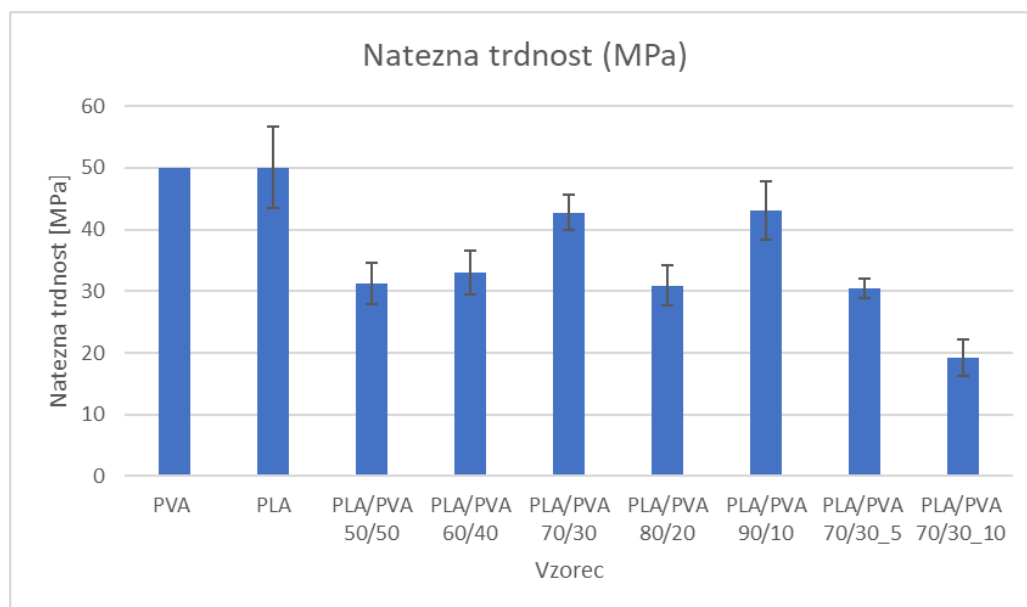
Vzorec	Natezni modul (GPa)	Natezna trdnost (MPa)	Sila (N)	Raztezek pri pretrgu (%)
PVA [62]	3,0	50,0	/	7,5
PLA	1,0 ± 0,04	50,1 ± 6,5	2045,5 ± 266,3	2,0 ± 0,3
PLA/PVA 50/50	1,5 ± 0,2	31,3 ± 3,3	1257,2 ± 133,4	1,0 ± 0,09
PLA/PVA 60/40	1,5 ± 0,07	33,0 ± 3,5	1335,1 ± 143,4	1,0 ± 0,08
PLA/PVA 70/30	1,3 ± 0,06	42,8 ± 2,9	1722,7 ± 117,4	1,4 ± 0,07
PLA/PVA 80/20	1,3 ± 0,01	30,9 ± 3,2	1251,0 ± 130,9	1,1 ± 0,1
PLA/PVA 90/10	1,3 ± 0,2	43,0 ± 4,8	1739,9 ± 192,0	1,5 ± 0,1
PLA/PVA 70/30_5	1,4 ± 0,07	30,5 ± 1,6	1236,9 ± 62,9	1,0 ± 0,04
PLA/PVA 70/30_10	1,4 ± 0,08	19,2 ± 3,0	784,5 ± 122,1	0,6 ± 0,08



Slika 16: Graf nateznega modula polimernih mešanic

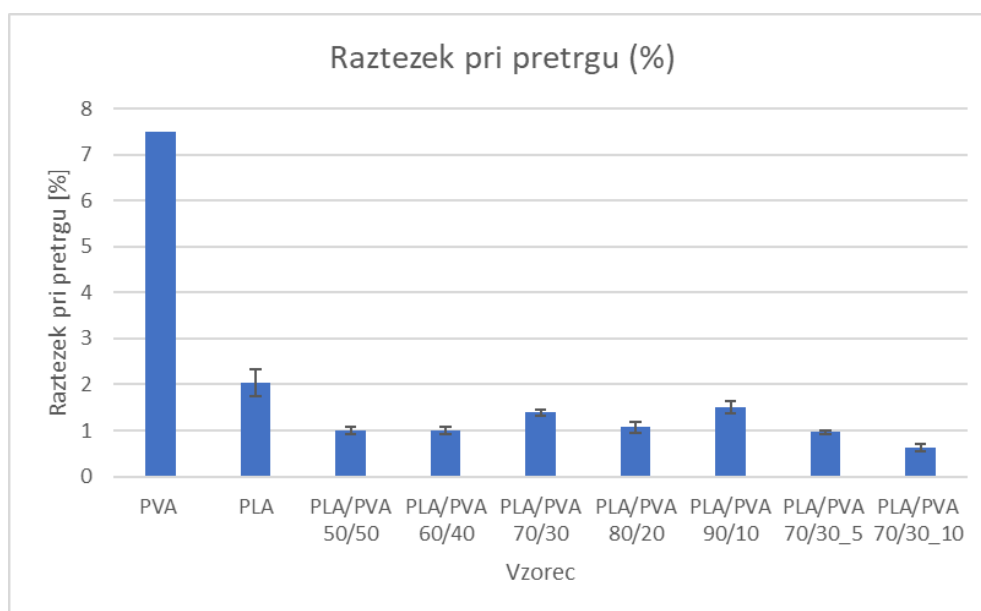
Iz slike 16 je razvidno, da dodatek PVA v polimernih mešanicah prispeva k zvišanju nateznega modula PLA. Z višanjem deleža PVA se natezni modul povečuje pri vseh polimernih mešanicah (od 1,3 do 1,5 GPa), kar kaže, da PVA vpliva na izboljšano togost materiala. Najvišjo vrednost nateznega modula doseže vzorec z enakim razmerjem PLA/PVA, torej 50/50, ki znaša 1,5 GPa.

Dodatek škroba nekoliko poveča natezni modul kompozitne mešanice v primerjavi z optimalno mešanico PLA/PVA (razmerje 70/30), vendar je ta učinek manj izrazit kot pri višjih deležih dodane komponente PVA. Iz tega lahko zaključimo, da ima količina PVA ključen vpliv na končno togost materiala.



Slika 17: Graf natezne trdnosti polimernih mešanic

Iz slike 17 je razvidno, da dodatek PVA in škroba vodi do nižje natezne trdnosti polimernih ter kompozitnih mešanic. Z zmanjševanjem deleža PVA na račun višjega deleža PLA se natezna trdnost polimerne mešanice povečuje, kar pomeni, da višji delež PLA prispeva k večji trdnosti končnega materiala. Podoben učinek ima tudi delež škroba, saj se pri višji količini škroba natezna trdnost kompozitnih mešanic zmanjša na 19,2 MPa.



Slika 18: Graf raztezka pri pretrgu polimernih mešanic

Iz slike 18 lahko razberemo, da dodatek PVA znatno zmanjša raztezek pri pretrgu pri vseh polimernih mešanicah. Z zmanjševanjem deleža PVA se raztezek povečuje – iz 1,0 % na 1,5 %, kar pomeni, da višja vsebnost PVA zmanjša elastičnost materiala. Dodatek škroba k mešanici PLA/PVA ta trend še okrepi, saj ima vzorec PLA/PVA 70/30_5 raztezek pri pretrgu 1,0 %, vzorec PLA/PVA 70/30_10 pa le 0,6 %. Višja vsebnost škroba tako vodi do materialov z najnižjimi razteznimi lastnostmi.

Če povzamemo, PVA polimerni mešanici poveča togost, a zmanjša njeno natezno trdnost in raztezek pri pretrgu. Dodatek škroba nekoliko poveča E modul, vendar zmanjša trdnost in elastičnost kompozitne polimerne mešanice.

4.2 Diferenčna dinamična kalorimetrija

V tabeli 6 so predstavljeni rezultati DSC analize vzorcev.

Tabela 6: Rezultati DSC analize

Vzorec	T_g (°C)	C_p (J/gK)	T_c (°C)	ΔH_c (J/g)	T_{cc} (°C)	ΔH_{cc} (J/g)	T_m (°C)	ΔH_m (J/g)
PLA	61,7	0,3	95,8	1,4	104,9	25,5	170,6	-33,9
PVA	88,8	0,07	/	/	/	/	/	/
PLA/PVA 50/50	61,3	0,1	97,2	6,0	96,6	7,2	167,8	-23,4
PLA/PVA 60/40	60,6	0,04	99,9	14,5	/	/	166,9	-22,7
PLA/PVA 70/30	61,9	0,1	97,6	12,3	95,2	3,3	168,3	-25,0
PLA/PVA 80/20	61,2	0,2	93,5	2,4	99,7	11,6	170,2	-21,4
PLA/PVA 90/10	61,4	0,3	94,1	4,3	98,6	13,4	169,7	-29,8
PLA/PVA 70/30_5	60,7	0,1	96,56	12,3	95,5	1,6	169,8	-21,7
PLA/PVA 70/30_10	58,6	0,09	96,1	10,1	95,4	1,8	168,2	-18,8

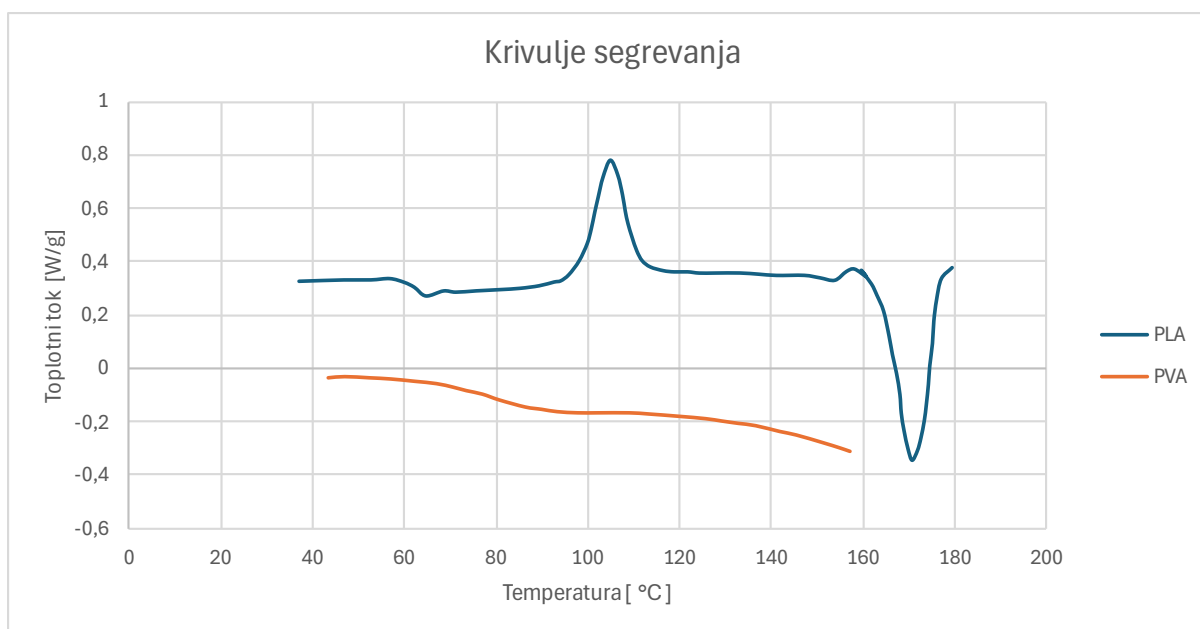
PLA ima temperaturo steklastega prehoda pri 61,7 °C, temperaturo kristalizacije pri 95,8 °C, temperaturo hladne kristalizacije pri 104,9 °C in temperaturo taljenja pri 170,6 °C. Naši rezultati so skladni z vrednostmi za čisti PLA iz literature [63]. Pri vzorcu PVA je bil zaznan steklasti prehod pri 88,1 °C. Tudi zabeležena vrednost steklastega prehoda vzorca PVA sovпада s podatki iz literature [64].

T_g polimernih in kompozitnih mešanic je primerljiv (nekoliko nižji) s T_g čistega PLA, kar kaže, da prisotnost PVA in škroba bistveno ne vpliva na segmentno gibljivost verig PLA. Nižja temperatura hladne kristalizacije nakazuje na zmanjšano kristaliničnost preiskovanega vzorca.

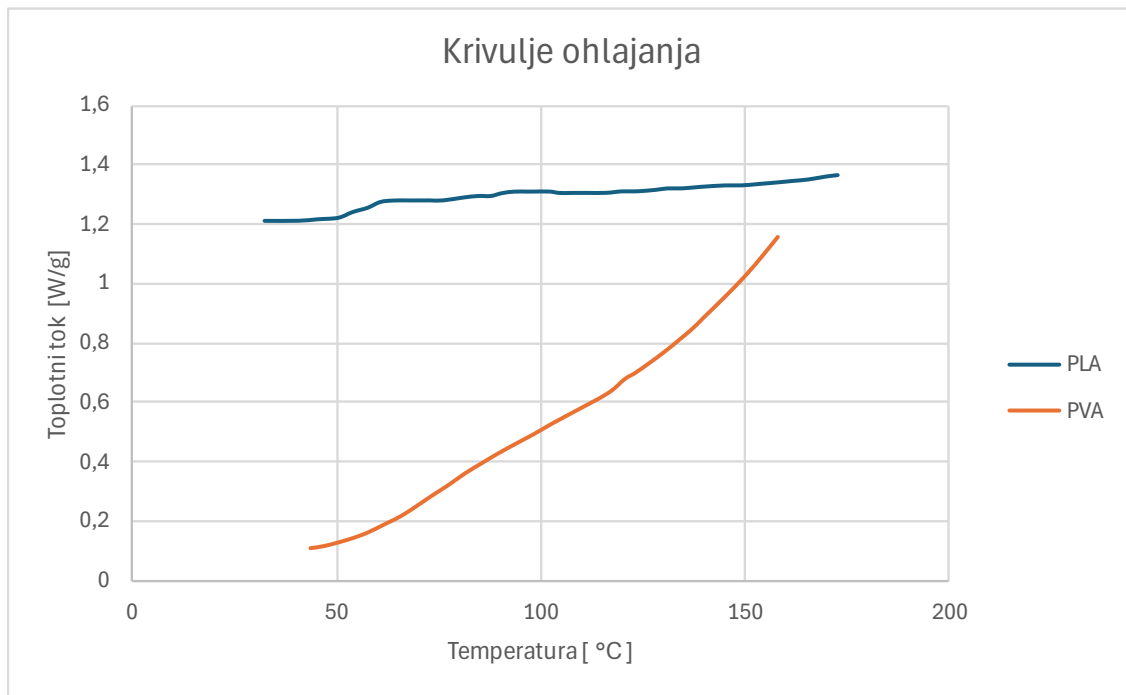
Vse polimerne mešanice, z izjemo mešanice 60/40, kažejo prisotnost hladne kristalizacije, ki jo lahko pripišemo prisotnosti amorfnih segmentov PLA, ki se naknadno kristalizirajo med segrevanjem.

Največjo spremembo v T_g in T_{cc} je pokazal vzorec z 10 ut. % škroba, kar nakazuje, da višji delež škroba vodi do znižanja temperature steklastega prehoda in temperature hladne kristalizacije. Znižanje temperature taljenja v mešanicah je mogoče pripisati visokemu deležu PVA, ki omeji rast kristalov in posledično zniža T_m . Največjo razliko v temperaturi kristalizacije, v primerjavi s čistim PLA ($T_c = 95,8$ °C), kaže mešanica 60/40, pri kateri se T_c poveča na 99,9 °C.

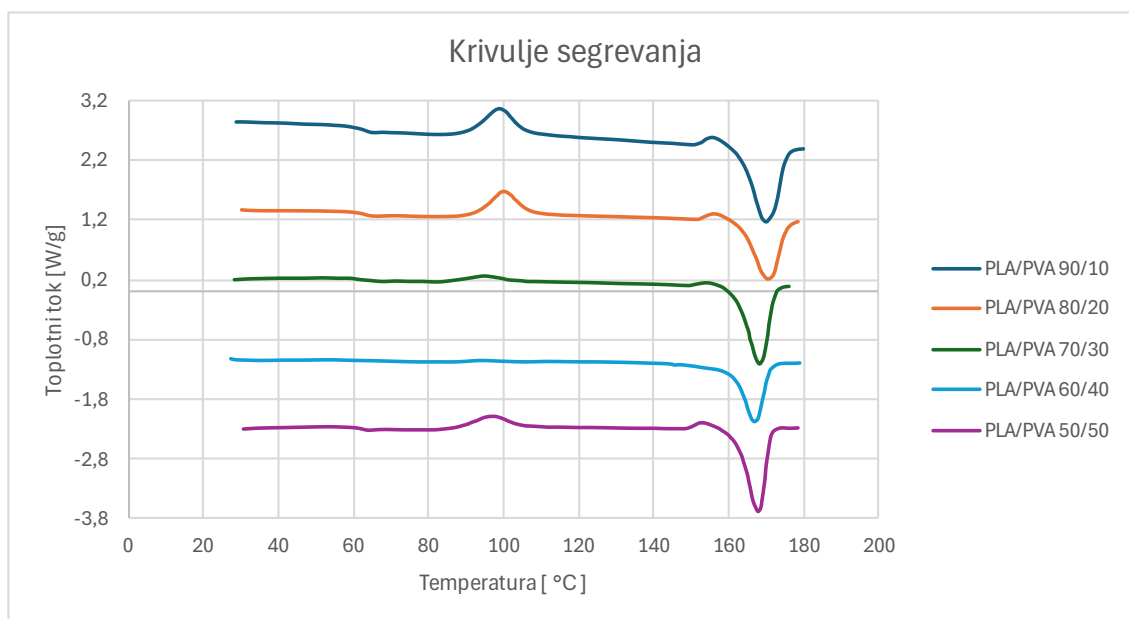
Slike 19–24 prikazujejo grafični prikaz rezultatov, medtem ko se termogrami vzorcev nahajajo v prilogi 2.



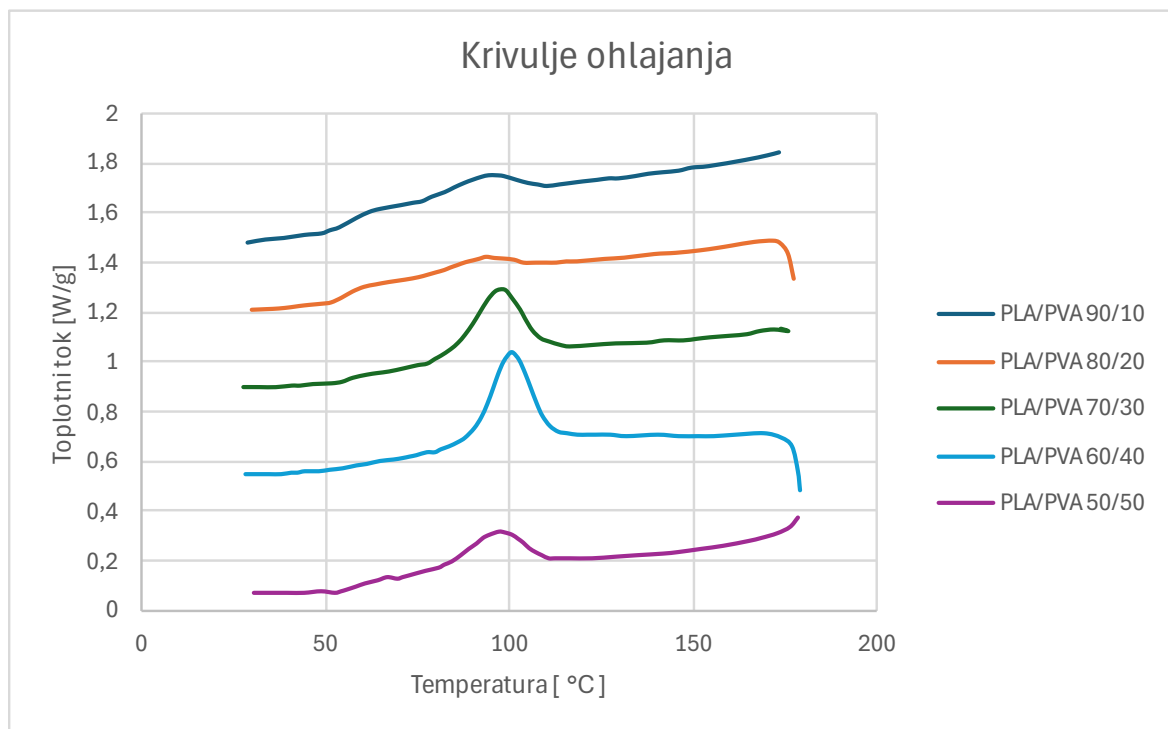
Slika 19: Primerjava DSC rezultatov čistega PLA in PVA (segrevanje)



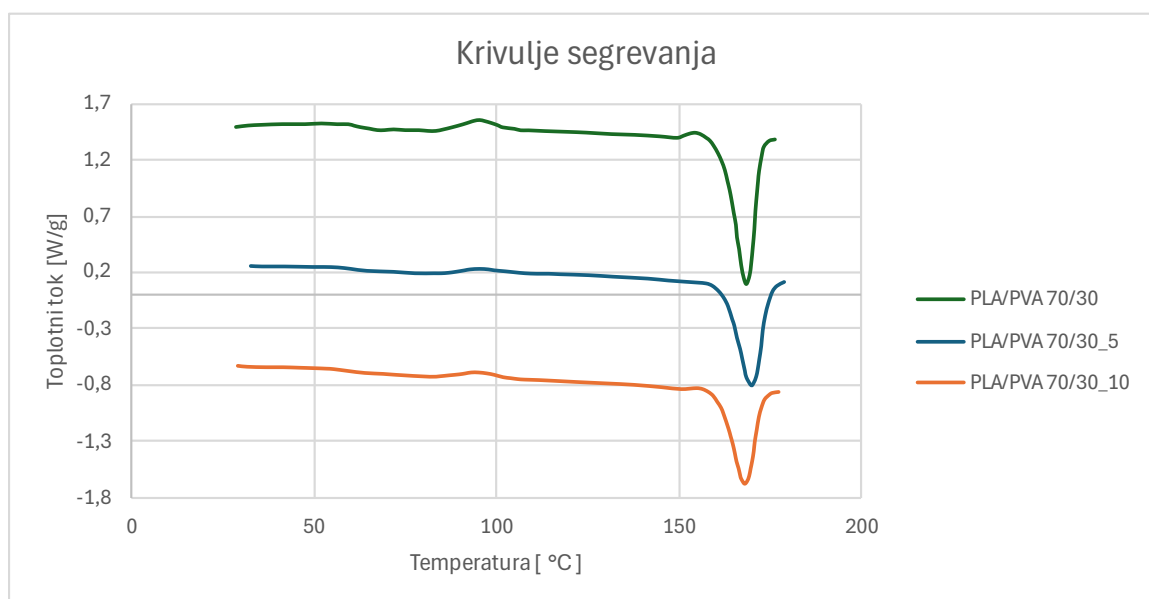
Slika 20: Primerjava DSC rezultatov čistega PLA in PVA (ohlajanje)



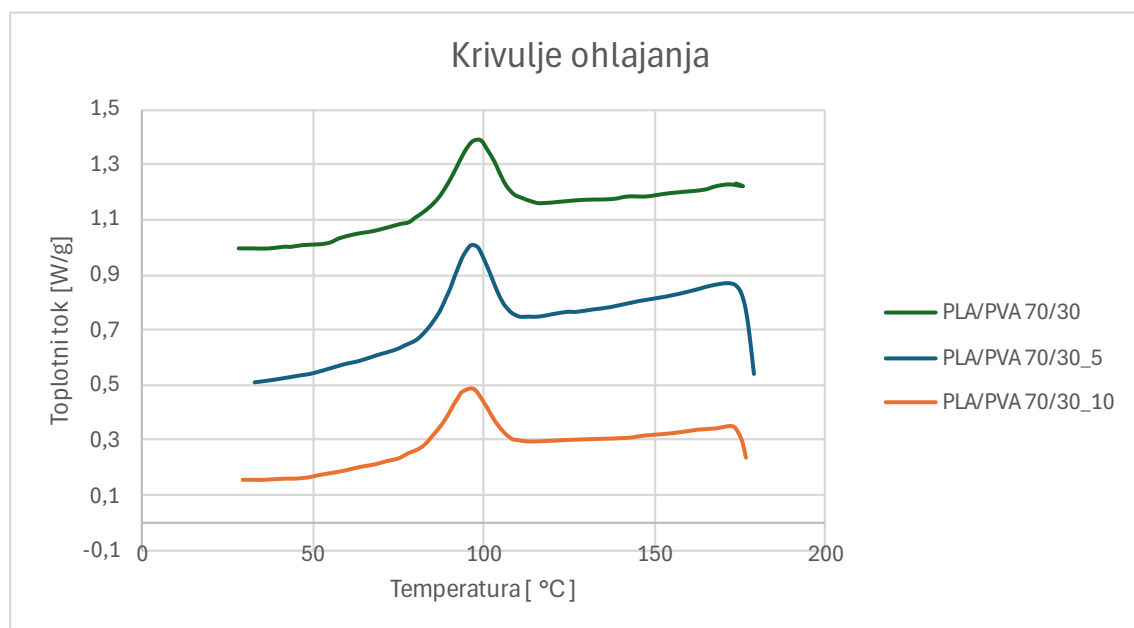
Slika 21: Primerjava DSC rezultatov polimernih mešanic PLA/PVA (segrevanje)



Slika 22: Primerjava DSC rezultatov polimernih mešanic PLA/PVA (ohlajanje)



Slika 23: Primerjava DSC rezultatov mešanic z dodatkom škroba (segrevanje)



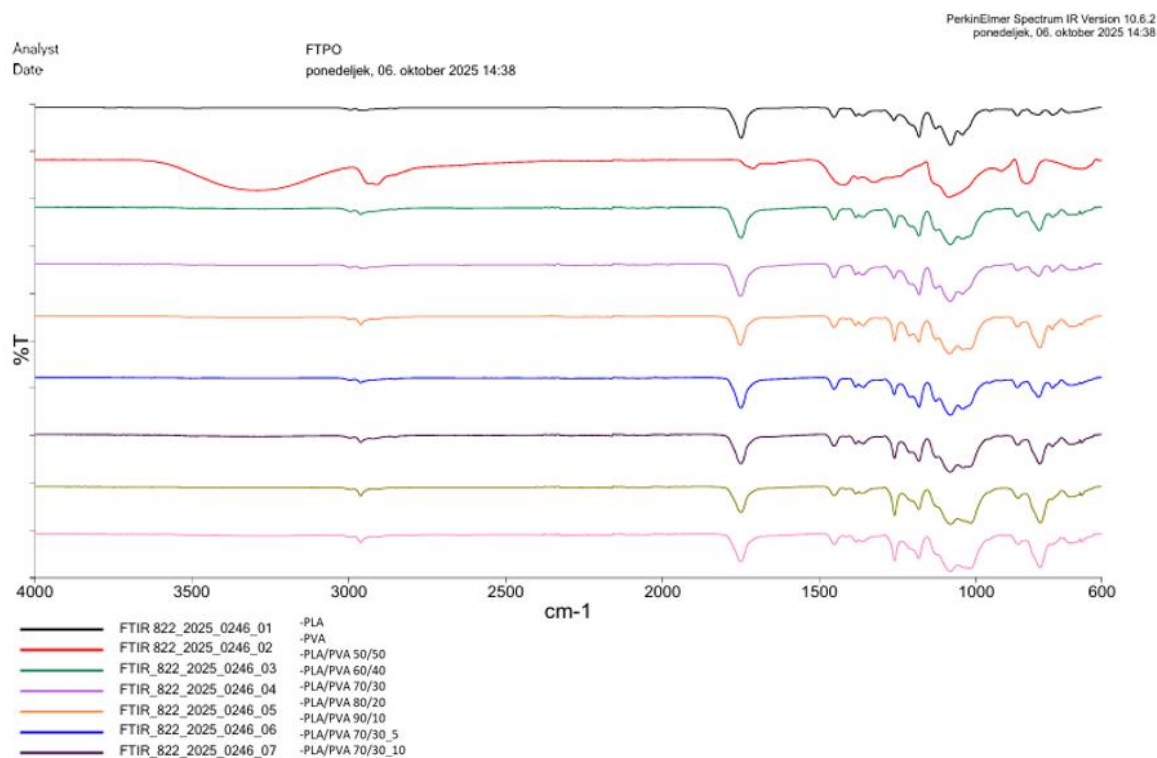
Slika 24: Primerjava DSC rezultatov mešanic z dodatkom škroba (ohlajanje)

4.3 FTIR

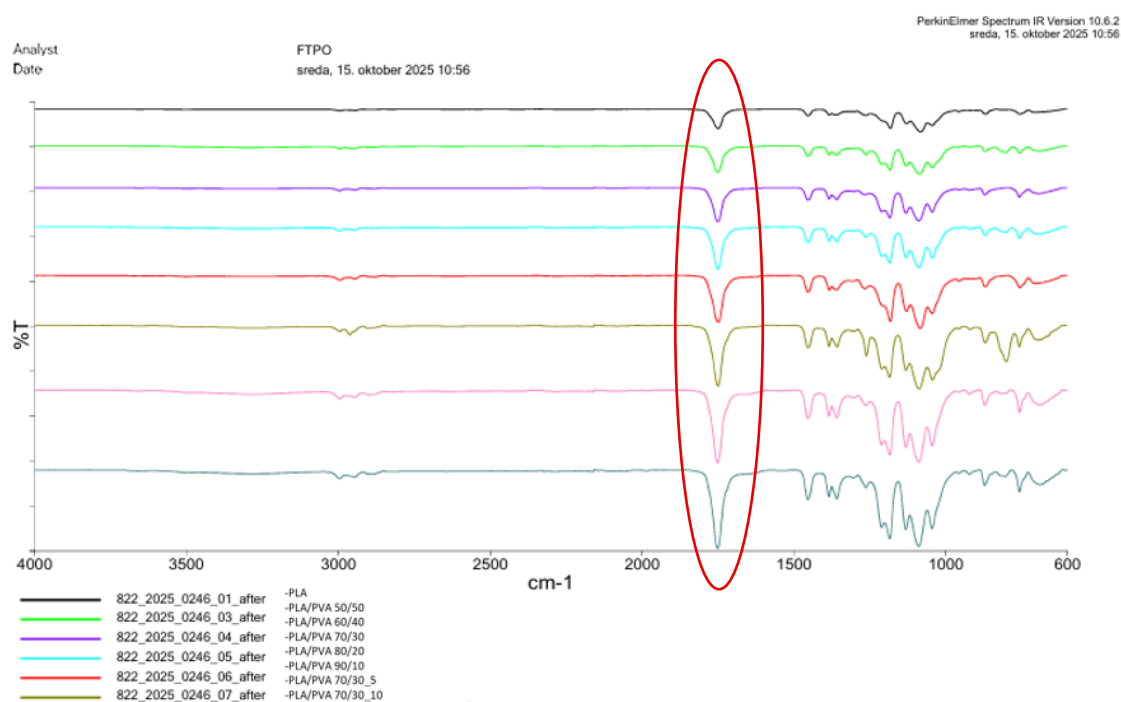
FTIR spekter preiskanega vzorca PLA odraža značilne vrhove tipičnih funkcionalnih skupin. Vrh pri 3500 cm^{-1} predstavlja vibracijo O-H vezi, medtem ko vrh pri 2962 cm^{-1} ustreza C-H vezem. Vrh pri 1748 cm^{-1} kaže na prisotnost karbonilne skupine. Raztezna vibracija C-O vezi je zaznana pri 1127 cm^{-1} , C-O-C vez pripada vrhu pri 1042 cm^{-1} , medtem ko C-C vezi predstavlja vrh pri 867 cm^{-1} .

Za spekter PVA so značilni naslednji vrhovi: vrh pri 3291 cm^{-1} predstavlja O-H vezi, hkrati pa vrh pri 2911 cm^{-1} predstavlja raztezne vibracije CH_2 skupin. Valovanje C=O skupin prikazuje vrh pri 1711 cm^{-1} , medtem ko vrh pri 1375 cm^{-1} ustreza upogibanju C-H vezi. Raztezne vibracije C-O-H skupin se nahajajo v območju med 1324 cm^{-1} in 1423 cm^{-1} , C-O vezi pa pripadajo vrhu pri 1084 cm^{-1} .

Vsi omenjeni FTIR vrhovi PLA in PVA so skladni z že objavljenimi študijami [64, 65].

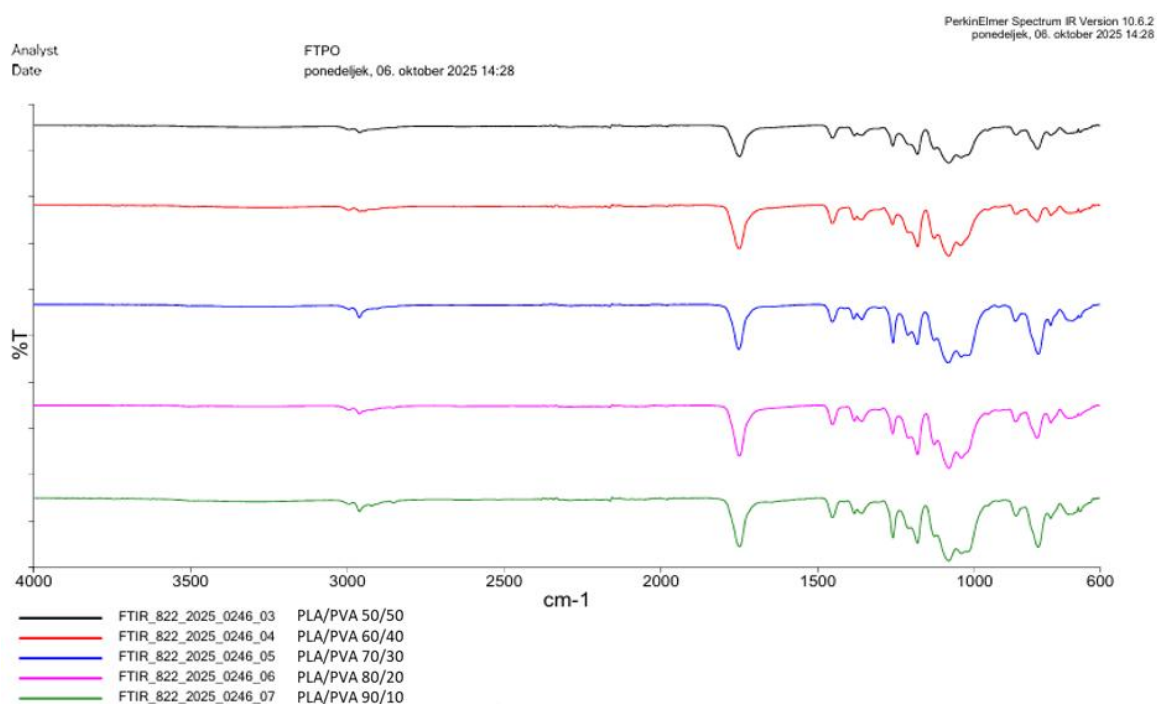


Slika 25: Primerjava referenčnih polimerov PLA in PVA ter vseh vzorcev polimernih in kompozitnih mešanic pred potopom v medij umetne sline

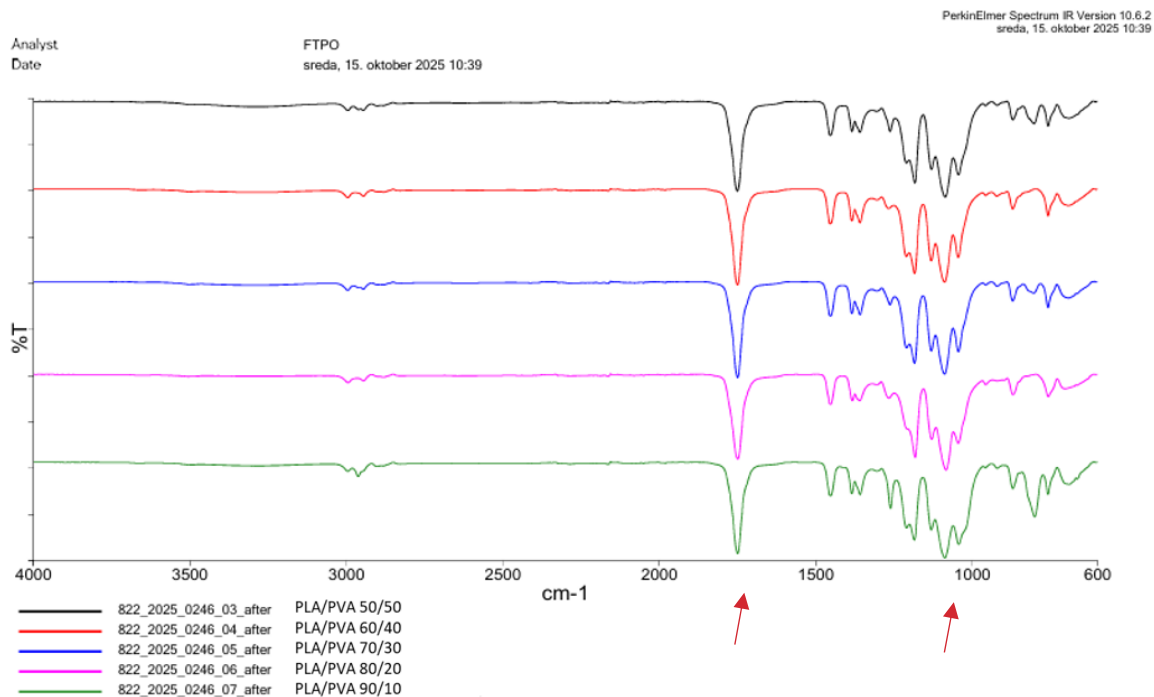


Slika 26: Primerjava referenčnih polimerov PLA in PVA ter vseh vzorcev polimernih in kompozitnih mešanic po izpostavljenosti v mediju umetne sline (označeno območje navaja področje, kjer intenziteta vrhov najbolj variira)

Na slikah 25 in 26 ter v prilogi 3 so prikazani spektri referenčnih polimerov PLA in PVA ter spektri preiskovanih polimernih in kompozitnih mešanic. Prikazani so spektri pred izpostavljenostjo umetni slini in po enem tednu potopitve, kar omogoča primerjavo sprememb v kemijski strukturi vzorcev. Iz njih razberemo, da se vrhovi spektra PLA pred in po potopu v slino minimalno razlikujejo, pri čemer je opazna predvsem sprememba v intenziteti posameznih vrhov. To nakazuje na manjše površinske spremembe, ki so posledica izpostavljenosti umetni slini. Spektri polimernih mešanic vsebujejo značilne vrhove funkcionalnih skupin obeh komponent. Najopaznejša sprememba po potopu je zmanjšanje intenzitete vrha karbonilne skupine, kar kaže na možnost delne razgradnje površinskega sloja materiala.

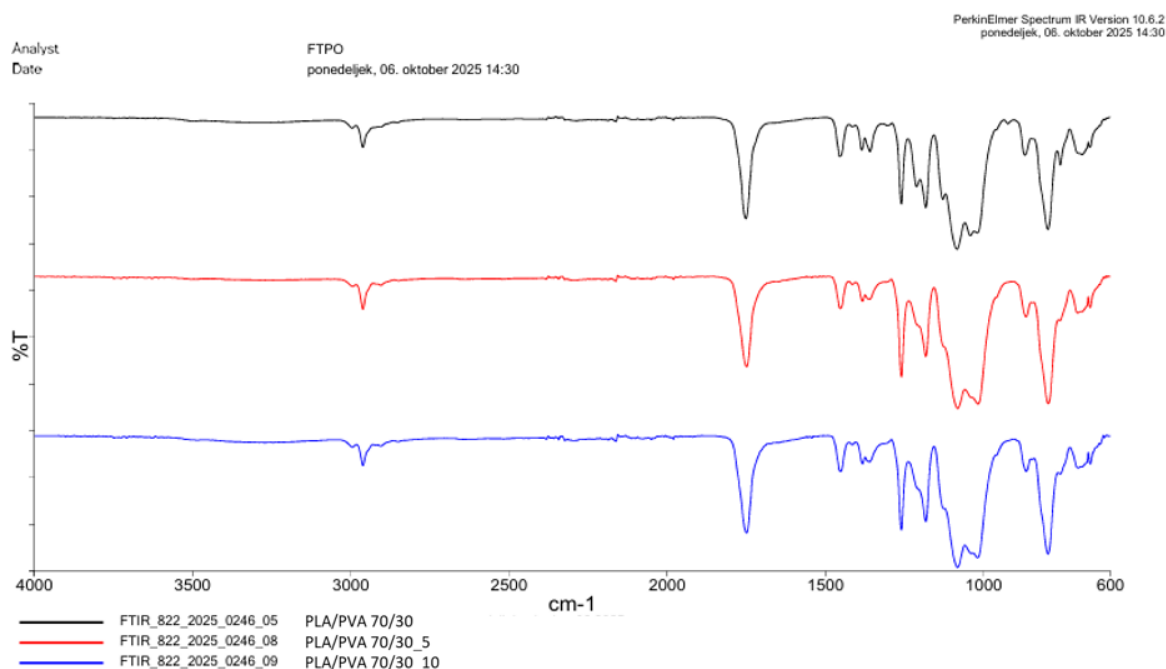


Slika 27: Primerjava vzorcev polimernih mešanic pred potopom v medij umetne sline

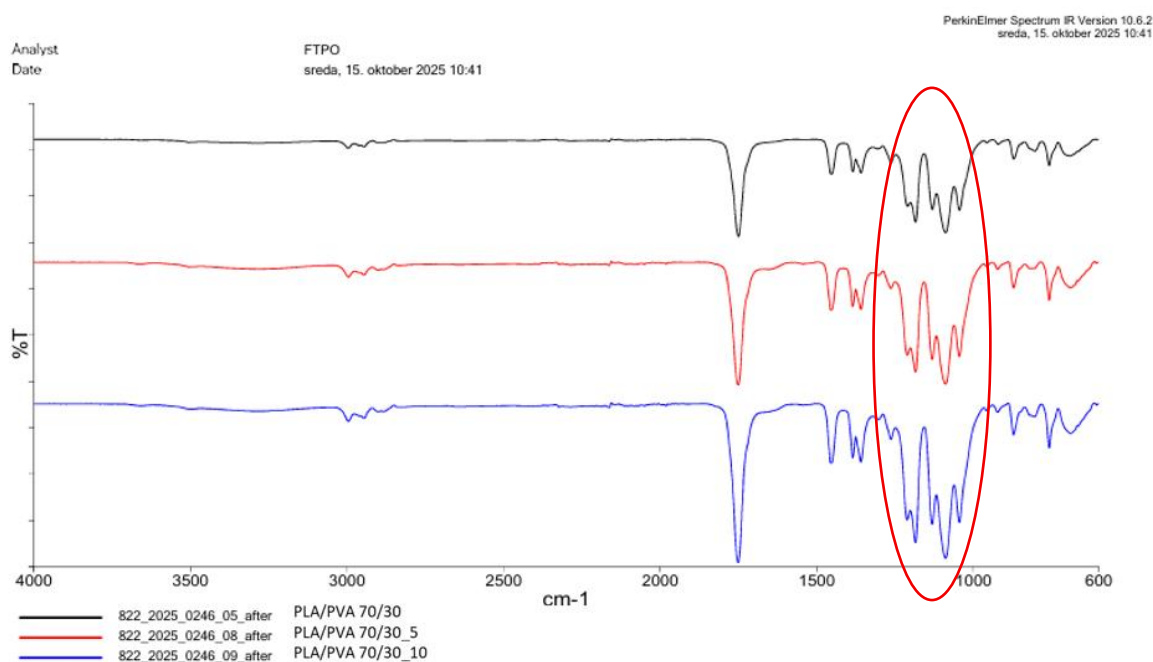


Slika 28: Primerjava vzorcev polimernih mešanic po izpostavljenosti v mediju umetne slane (označeni območji navajata področji, kjer intenziteta vrhov najbolj variira)

Na sliki 27 in sliki 28 so prikazani FTIR spektri polimernih mešanic PLA/PVA z različnimi deleži. Pri višjih deležih PVA so spremembe izrazitejše, kar nakazuje, da je PVA bolj občutljiv na izbrano okolje. Spektri pred potopom jasno kažejo značilne vrhove obeh polimerov, medtem ko spektri po potopu ohranjajo osnovno strukturo vrhov, kar pomeni, da ni prišlo do večjih kemijskih sprememb. Opazna je sprememba v intenziteti karbonilnega vrha in C-O-C vezi, kar kaže na manjše površinske spremembe zaradi interakcije z umetno slino.



Slika 29: Primerjava polimerne mešanice PLA/PVA 70/30 in mešanic pred potopom v medij umetne sline



Slika 30: Primerjava polimerne mešanice PLA/PVA 70/30 in mešanic po izpostavljenosti v mediju umetne sline (označeno območje navaja področje, kjer intenziteta vrhov najbolj variira)

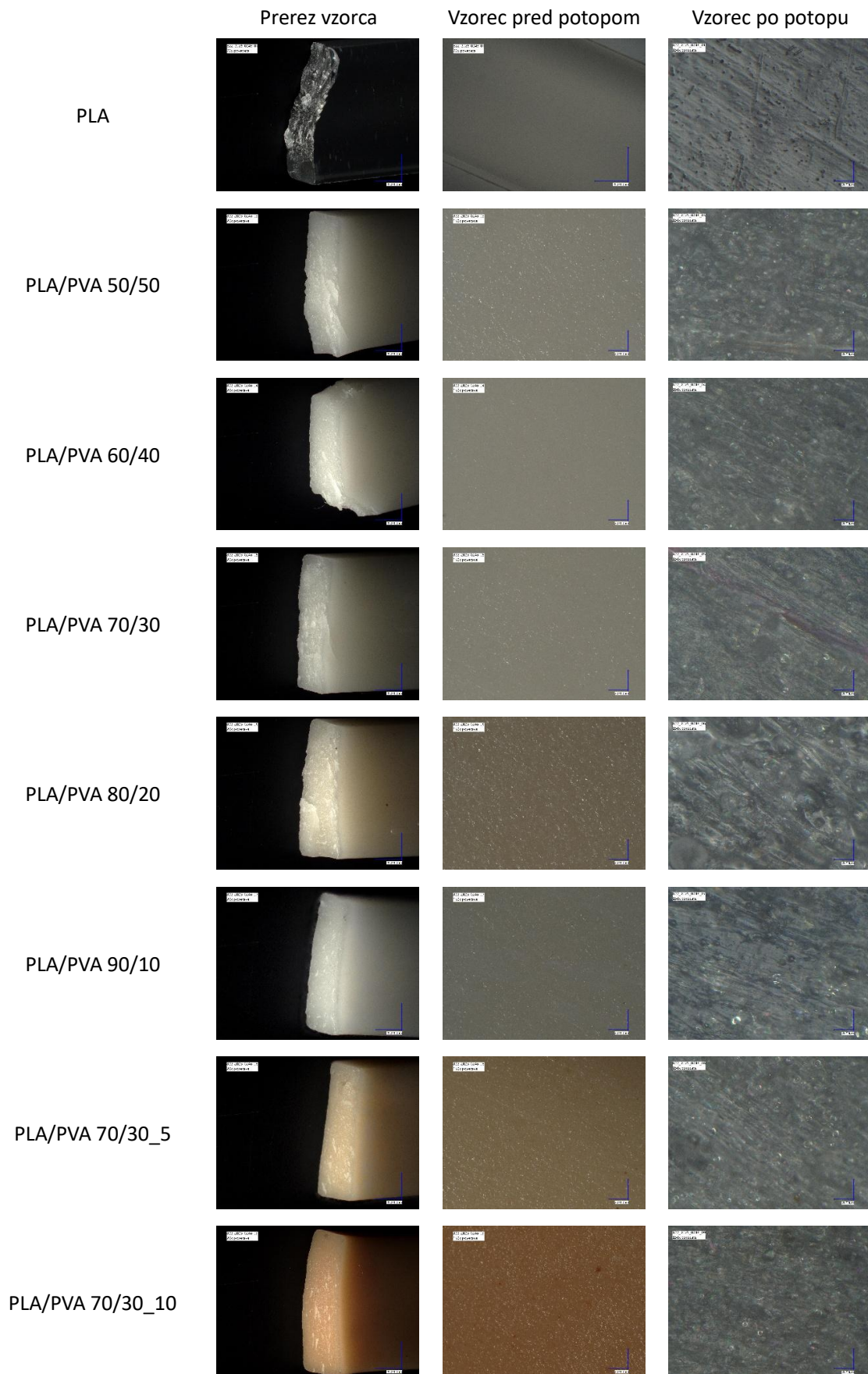
Na sliki 29 in sliki 30 sta prikazani mešanici s škrobom v primerjavi z osnovno mešanico PLA/PVA v razmerju 70/30. Dodatek škroba ni povzročil sprememb v prisotnosti vrhov, kar pomeni, da ni prišlo do sprememb v kemijski strukturi. Poleg razlike v intenziteti

karbonilne skupine je zelo opazna sprememba v območju okoli 800 cm^{-1} , ki je verjetno povezana z vibracijami C-C vezi in prisotnostjo škrobnih komponent.

Na podlagi FTIR analize lahko sklepamo, da se pri vzorcih po potopu v umetno slino niso pojavile večje spremembe, variirala je le intenziteta določenih vrhov. To nakazuje na površinsko spremembo vzorcev kot posledico interakcij med pripravljenim materialom in umetno slino. Kljub razlikam so vsi vzorci ohranili prisotnost funkcionalnih skupin, kar nakazuje na kemijsko stabilnost materialov tudi v prisotnosti umetne sline.

4.4 Optična mikroskopija

Na sliki 31 so prikazani prerezi vzorcev ter površina vzorcev pred in po potopitvi v umetno slino. Prerez vzorcev je bil posnet pri 20-kratni povečavi, medtem ko je bila površina vzorcev posneta pri 150-kratni povečavi. Namen opazovanja je bil ovrednotiti homogenost mešanice in ugotoviti spremembe površine po izpostavitvi umetni slini.



Slika 31: Rezultat optične mikroskopije

Čisti PLA ima gladek in homogen prerez, kar kaže na enotno strukturo materiala. Mešanice PLA/PVA izkazujejo bolj hrapavo in neenakomerno strukturo, kar nakazuje na slabšo kompatibilnost med fazama. Izrazitejše razlike so opazne pri mešanicah s škrobom, kjer je prerez izrazito neenakomeren, razlike v barvnih odtenkih na površini potrjujejo neenakomerno disperzijo škroba v polimerni matrici. To kaže na nemešljivost komponent in posledično heterogenost sistema.

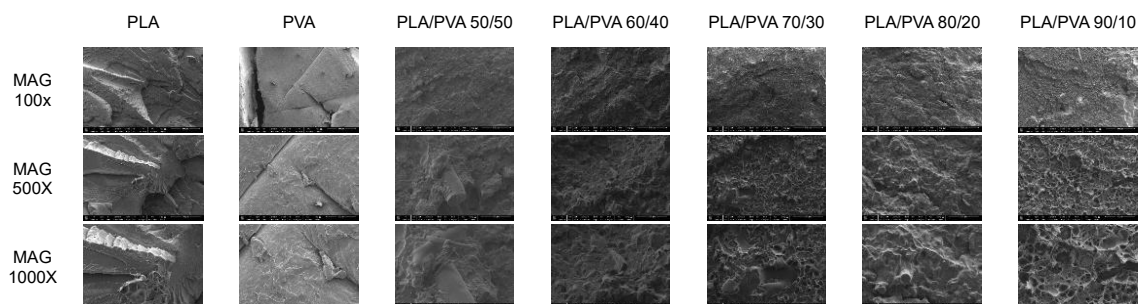
Pred potopitvijo v umetno slino so površine vseh vzorcev razmeroma gladke, vendar gladkost upada z naraščanjem deleža PVA. Rezultati kažejo, da povečan delež PVA povzroči tudi neenakomerno strukturo, kar nakazuje na zmanjšano združljivost med komponentama. Površina čistega PLA je prosojna, enakomerna in brez vidnih nepravilnosti, kar potrjuje enotno površinsko strukturo.

Po potopitvi v umetno slino se pri vseh vzorcih pojavi izrazita sprememba površinske morfologije, ne glede na razmerje PLA in PVA. Spremembe na površini so med vzorci podobne, kar pomeni, da delež PVA oziroma razmerje med komponentami ne vpliva bistveno na končno morfologijo površine. Na površini se oblikuje tanka mineralna plast, ki nastane kot posledica reakcije med ioni iz umetne sline in funkcionalnimi skupinami na površini polimerov. Ta plast povzroči bolj hrapavo in neenakomerno površino.

Če povzamemo, rezultati optične mikroskopije kažejo, da povišana količina PVA in dodatek škroba v polimerno-kompozitnih mešanicah zmanjšata homogenost mešanice ter povečata hrapavost površine. To lahko vpliva na končne mehanske in površinske lastnosti. Poleg tega tvorba mineralne plasti, ki nastane na površini po potopu, prav tako prispeva k večji hrapavosti materiala in dodatno vpliva na adhezijske lastnosti. Takšne površinske spremembe so lahko pokazatelj kemijskih interakcij med polimernimi mešanicami in umetno slino, kar lahko vpliva na dolgoročno stabilnost materiala.

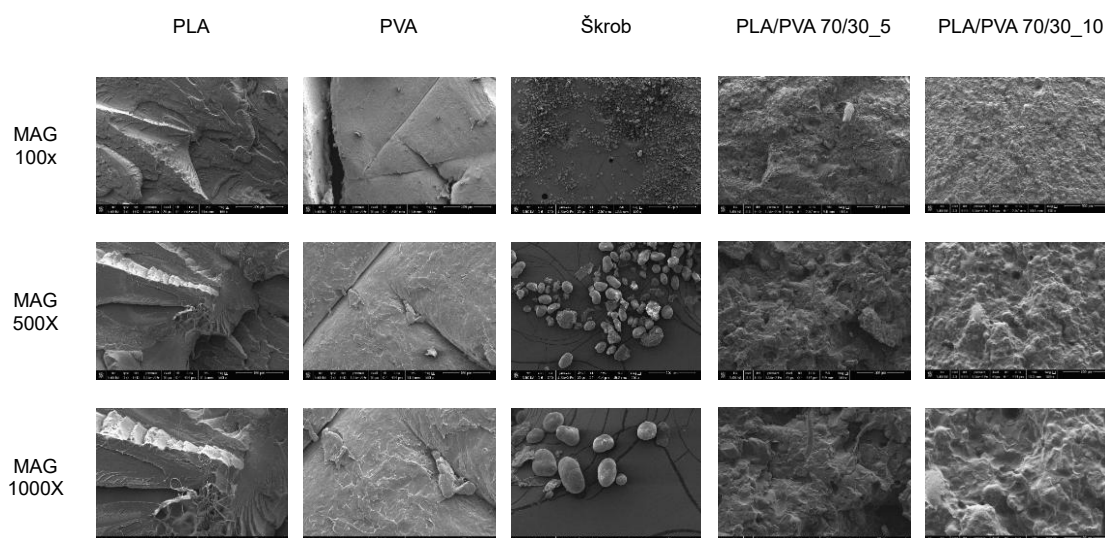
4.5 Vrstična elektronska mikroskopija

Slika 32 in slika 33 ter priloga 4 prikazujejo rezultate vrstične elektronske mikroskopije za različne preiskovane vzorce, ki smo jih analizirali po nateznem preizkusu. Vsi vzorci so bili posneti pri treh različnih povečavah: 100-kratni, 500-kratni in 1000-kratni. To je omogočilo podrobno analizo površinskih struktur materialov, s čimer smo lahko bolje razumeli notranjo morfologijo.



Slika 32: SEM primerjava polimernih mešanic PLA/PVA

Na sliki 32 je mešanica 50/50 prikazana kot materialna sestava z izrazito heterogeno in neenakomerno morfološko strukturo. Ta pojav nakazuje na nemešljivost komponent v polimerni mešanici in vodi do slabših mehanskih lastnosti. Po drugi strani pa pri mešanici 60/40 opazimo nekoliko bolj homogeno površino, kar nakazuje na izboljšano disperzijo komponent in delno izboljšano kompatibilnost med PLA ter PVA. Pri mešanici 70/30 se pojavljajo pore, katerih število se z večanjem deleža PLA poveča. Torej je povišan delež PLA v mešanici povzročil izrazitejše ločevanje faz, kar lahko vodi do večje poroznosti materiala. Prelomni površini mešanic 80/20 in 90/10 kažeta grobo površinsko strukturo, saj prevladuje morfologija PLA. Opažanja potrjujejo, da je medfazna adhezija med PLA in PVA omejena.



Slika 33: SEM primerjava mešanice z razmerjem 70/30 in z dodatkom škroba

Na sliki 33 so jasno vidna značilna, gladka in zaobljena zrna škroba, ki predstavljajo njegovo tipično sferično strukturo. Pri obeh mešanicah je opazna groba in neenakomerna površina, na kateri so jasno razvidna škrobna zrna. To kaže na heterogeno strukturo in nepopolno disperzijo škroba v polimerni matrici. Neenakomernost pomeni, da se škrob ni homogeno dispergiral po polimerni matrici, kar lahko vodi do dodatne poroznosti ali napak v materialni strukturi in posledično

poslabšanih mehanskih lastnosti. Z naraščanjem vsebnosti škroba površina postaja izraziteje hrapava, kar lahko vodi do faznega ločevanja komponent. Za doseglo bolj homogene in stabilne strukture bi bila potrebna učinkovitejša kompatibilizacija med škrobnim zrnji ter polimerno fazo. To bi bilo mogoče doseči z modifikacijo ali površinsko obdelavo škrobnega polnila oziroma z dodatkom kompatibilizatorja, kar bi omogočilo boljše disperzijo škroba in posledično izboljšalo lastnosti kompozitne mešanice.

Rezultati morfološke analize potrjujejo, da dodatek in delež PVA ter škroba vplivata na morfologijo in kompatibilnost končne polimerne mešanice. Dodatek PVA omejuje medfazno združljivost med komponentami, saj PVA ne omogoča enostavnega mešanja. Po drugi strani pa dodatek škroba povečuje heterogenost in poroznost materiala, kar pomeni, da ni bil ustrezno dispergirani v polimerno mešanico. Za izboljšanje teh lastnosti bi bilo potrebno uporabiti kompatibilizator, ki bi omogočil boljše mešanje polimernih komponent, ali pa izvesti modifikacijo škroba, da bi se povečala njegova disperzija v polimerni fazi.

4.6 Test z umetno pasjo slino

V tabeli 7 so prikazane mase vzorcev pred in po potopitvi v umetno slino. Iz teh podatkov je razvidno, da se je masa vseh vzorcev po izpostavljenosti povečala, kar nakazuje na absorpcijo tekočine. Največja razlika v masi vzorcev je razvidna pri mešanici z dodatkom 10 % škroba, kjer se je masa povečala za 0,8257 g oz. za 6,70 %. Po drugi strani pa je najmanjšo razliko mase pokazal čisti PLA, ki je absorbiral le 0,0596 g oz. 0,49 % medija, kar je bilo v skladu z našimi pričakovanji, saj PLA ni higroskopske narave in slabo reagira v vodnem okolju. Opazili smo tudi, da višja koncentracija PVA in škroba v mešanicah kažeta na večjo sposobnost absorpcije izpostavljenega medija, kar nakazuje na večjo sposobnost za vpijanje vlage.

Tabela 7: Sprememba mase

Vzorec	Začetna masa (g)	Končna masa (g)	Sprememba mase (g)
PLA	12,0623	12,1219	0,0596
PLA/PVA 50/50	12,2516	12,6731	0,4215
PLA/PVA 60/40	12,2732	12,9455	0,6723
PLA/PVA 70/30	12,0937	12,4705	0,3768
PLA/PVA 80/20	12,0307	12,5760	0,5453
PLA/PVA 90/10	12,0749	12,3470	0,2721
PLA/PVA 70/30_5	12,1236	12,7383	0,6147
PLA/PVA 70/30_10	12,3184	13,1441	0,8257

Tabela 8 prikazuje izračunano absorpcijo tekočin, ki smo jo izračunali s pomočjo enačbe (1).

Tako ovrednotimo sposobnost materialov za vpijanje tekočine, kar je ključno za razumevanje njihove higroskopičnosti in odpornosti na vlago.

Tabela 8: Absorpcija vzorcev

Vzorec	Absorpcija (%)
PLA	0,5
PLA/PVA 50/50	3,4
PLA/PVA 60/40	5,5
PLA/PVA 70/30	3,1
PLA/PVA 80/20	4,5
PLA/PVA 90/10	2,3
PLA/PVA 70/30_5	5,1
PLA/PVA 70/30_10	6,7

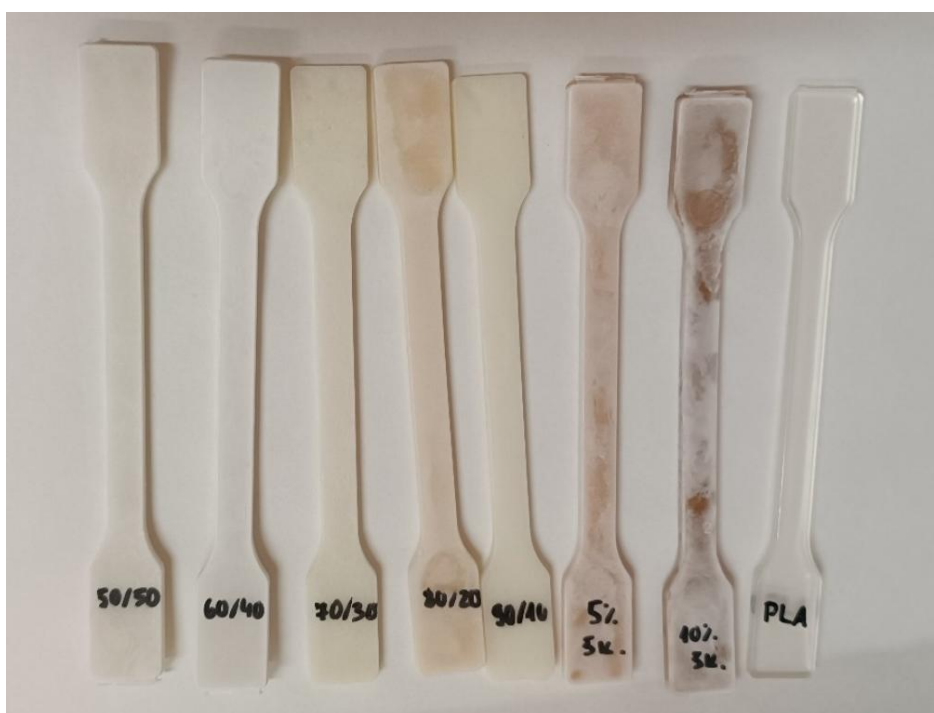
Absorpcija sline je bila najvišja pri mešanici z 10 ut. % škroba, kjer je znašala 6,7 %. Sledila je mešanica s 5 ut. % škroba, ki je imela absorpcijo 5,1 %. Te vrednosti potrjujejo, da dodatek škroba povečuje higroskopnost kompozitnega materiala.

Poleg tega smo opazili, da je pH vrednost umetne sline po enem tednu postala rahlo bolj bazična. Začetna pH vrednost je znašala 7,4, medtem ko je po koncu eksperimenta narasla na 8,0. To zvišanje pH vrednosti verjetno nakazuje, da je med eksperimentom prišlo do začetka razgradnje PVA in škroba. Ta sprememba je tudi pomemben pokazatelj začetne kemijske interakcije materialov z umetno slino in morebitnega procesa razgradnje, ki se pojavi med izpostavitvijo slini. To je lahko pomemben dejavnik, ki vpliva na njihove mehanske lastnosti v daljšem obdobju izpostavljenosti pasji slini.

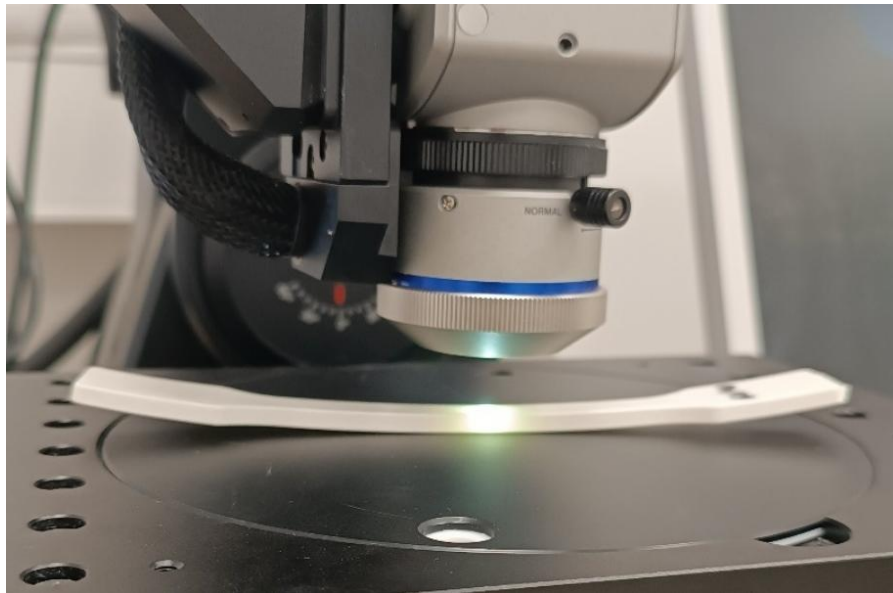
Če povzamemo, je PLA torej pokazal najmanjšo spremembo mase in absorpcije, kar potrjuje, da ima PLA nižjo sposobnost vpijanja vlage. Z višjo vsebnostjo PVA in škroba pa se absorpcija sline povečuje, kar kaže na boljšo sposobnost za vpijanje tekočin zaradi njihove visoke higroskopičnosti. To je še posebej opazno pri višji koncentraciji škroba, kar pomeni, da višja vsebnost škroba izboljša sposobnost materiala za vpijanje tekočin.



Slika 34: Vzorci pred pričetkom eksperimenta



Slika 35: Vzorci po enem tednu



Slika 36: Primer deformacije enega izmed vzorcev po eksperimentu

Iz zgornjih slik (slika 34, 35, 36) je razvidna opazna razlika pred in po potopitvi vzorcev v umetno slino. Vsi vzorci so se rahlo ukrivili, pri čemer je bil najmanj upognjen PLA vzorec. Deformacije so najverjetneje posledica higroskopičnosti materiala in sprememb v strukturi, ki so nastale zaradi interakcije z umetno slino. Poleg tega je opazna sprememba barve vzorcev, kar je verjetno posledica usedanja mineralov na njihovo površino. To lahko nakazuje na kemijske interakcije, ki so se lahko zgodile ob izpostavljenosti slini. Sprememba barve bi lahko bila tudi znak začetka razgradnje materiala, vendar tega s tem preizkusom ne moremo potrditi.

5 SKLEP

V okviru magistrskega dela je bil najprej izveden pregled strokovne literature s področja polimernih mešanic, predvsem na biopolimerni osnovi, z namenom razumevanja njihove kompatibilnosti in optimizacije lastnosti. Na osnovi spoznanj iz literature je bila izbrana kombinacija polimernih komponent PLA, PVA in škroba. S tehnologijo ekstrudiranja smo pripravili polimerne mešanice PLA in PVA v utežnih razmerjih 90/10, 80/20, 70/30, 60/40 in 50/50 ter mešanici PLA/PVA/škrob, pri čemer sta PLA in PVA v razmerju 70/30, ena s 5 % dodanega škroba, druga pa z 10 %. Pripravljen granulati različnih formulacij smo nato brizgali v testne epruvete in vzorce karakterizirali za preiskavo mehanskih, termičnih, spektroskopskih ter morfoloških lastnosti.

Z nateznim preizkusom smo ugotovili, da višji delež PVA v polimerni mešanici prispeva k večji togosti materiala, vendar hkrati zmanjša natezno trdnost in raztezek pri pretrgu. Dodatek škroba povzroči rahlo povečanje nateznega modula ter zmanjšanje trdnosti in razteznosti mešanice, kar nakazuje na omejeno medfazno adhezijo.

Z DSC analizo smo ugotovili, da je temperatura steklastega prehoda pri vseh vzorcih podobna neodvisno od razmerja PLA in PVA, kar nakazuje na zanemarljiv vpliv PVA dodatka. Tudi prisotnost škroba nima izrazitega vpliva na temperaturne lastnosti kompozitnih mešanic. Pri vseh vzorcih je bila zaznana hladna kristalizacija, ki je posledica prisotnosti PLA.

FTIR analiza je potrdila prisotnost značilnih vrhov funkcionalnih skupin PLA in PVA. Razlike med vzorci so se odražale predvsem v intenziteti posameznih vrhov, pri čemer so bile spremembe izrazitejše pri višjih deležih PVA, kar nakazuje na občutljivost PVA na zunanje vplive. Poleg spremembe intenzitete vrha, značilnega za karbonilne skupine, je bila opažena dodatna sprememba v območju okoli $1000\text{--}1300\text{ cm}^{-1}$ po izpostavljenosti umetni slini, kar nakazuje na vpliv medija na polimerne kompozite. Spremembe v intenziteti trakov pri valovni dolžini okoli 1800 cm^{-1} po potopitvi v umetno slino nakazuje na površinske spremembe vzorcev, kar pripisujemo posledici interakcij med komponentami vzorcev in umetno slino.

Rezultati optične mikroskopije so pokazali, da ima čisti PLA gladko strukturo, ki z dodatkom PVA komponente postane bolj hrapava. Iz tega lahko sklepamo, da povečanje PVA deleža vodi v izrazitejšo heterogenost sistema ter nakazuje omejeno kompatibilnost obeh komponent. Pri kompozitnih vzorcih smo opazili izrazito nehomogeno porazdelitev sferičnih delcev škroba v polimerni matrici, kar potrjuje nemešljivost sistema. Po potopitvi v umetno slino je pri vseh vzorcih prišlo do spremembe površine. Nastanek mineralne plasti je povzročil povečano hrapavost in neenakomernost površine, kar se ujema tudi z opažanji FTIR analize.

SEM analiza je dodatno potrdila, da dodatek PVA in škroba pomembno vpliva na morfologijo ter kompatibilnost polimerne mešanice. Opaziti je bilo mogoče, da se z

večanjem deleža PLA povečuje število por v strukturi. Pri dodatku škroba so bila jasno vidna škrobna zrna, kar potrjuje heterogeno strukturo kompozita. Z višjim deležem škroba površina postane vse bolj hrapava, kar privede do faznega ločevanja in vpliva na mehanske ter površinske lastnosti.

Po enem tednu izpostavljenosti vzorcev umetni pasji slini so bile pri vseh vzorcih opazne spremembe v barvi in obliki (upognjenosti). Spremembo barve lahko pripišemo tvorbi mineralne plasti, kar potrjuje tudi optična mikroskopija. Poleg tega se je masa vseh vzorcev po sedmih dneh povišala, kar kaže na absorpcijo vode in možnosti nalaganja mineralov na površino. Največje povečanje mase je bilo zaznано pri mešanici z dodatkom 10 ut. % škroba, najmanjše pa pri čistem PLA, kar je lahko povezano z večjo higroskopnostjo PVA in škroba.

Hipotezo, da se bo z višjo vsebnostjo PVA povečal raztezek, zavržemo, saj višji delež PVA prispeva k zmanjšanju raztezka. Drugo hipotezo lahko delno potrdimo, saj je povečanje vsebnosti škroba je sicer rahlo povišalo natezni modul, vendar je hkrati poslabšalo ostale izmerjene mehanske lastnosti. Tretjo in četrto hipotezo lahko potrdimo, saj so se pri mešanicah z višjim deležem polnil pojavile izrazitejše nehomogenosti ter otežena predelava z ekstrudiranjem.

Rezultati magistrske raziskave so pokazali, da dodatek PVA poveča togost materiala, kar posledično zmanjša njegovo elastičnost. Ta lastnost je pomembna pri uporabi materiala za igrače za pse, saj elastičnost vpliva na varnost živali med uporabo. Ugotovitve prispevajo k boljšemu razumevanju vpliva razmerij komponent na končne lastnosti materiala ter omogočajo ciljno prilagajanje sestave glede na želeni namen uporabe. Na osnovi rezultatov se odpirajo dodatna vprašanja glede vpliva PVA na biorazgradljivost končnega materiala, saj lahko delež PVA pomembno vpliva na trajnost končnega izdelka. Poleg tega bi se material zaradi možnosti interakcij z umetno slino lahko pokazal kot potencialno uporaben v biomedicinskih aplikacijah. Nadaljnje raziskave bi bilo smiselno usmeriti v izboljšanje kompatibilnosti med komponentami z uporabo ustreznih kompatibilizatorjev ali površinske modifikacije. To bi pripomoglo k izboljšanju lastnosti in homogenosti, kar bi omogočilo širšo uporabo.

SEZNAM LITERATURE IN VIROV

- [1] J. Lu, Polymer Materials in Daily Life: Classification, Applications, and Future Prospects. <https://doi.org/10.1051/e3sconf/202340601034>.
- [2] I.A. Ignatyev, W. Thielemans, B. Vander Beke, Recycling of polymers: A review, *ChemSusChem*. 7 (2014) 1579–1593. <https://doi.org/10.1002/cssc.201300898>.
- [3] H. Namazi, Polymers in our daily life, *Bioimpacts*. 7 (2017) 73. <https://doi.org/10.15171/BI.2017.09>.
- [4] I.A. Ignatyev, W. Thielemans, B. Vander Beke, Recycling of polymers: A review, *ChemSusChem*. 7 (2014) 1579–1593. <https://doi.org/10.1002/CSSC.201300898>.
- [5] H. Jung, G. Shin, H. Kwak, L.T. Hao, J. Jegal, H.J. Kim, H. Jeon, J. Park, D.X. Oh, Review of polymer technologies for improving the recycling and upcycling efficiency of plastic waste, *Chemosphere*. 320 (2023) 138089. <https://doi.org/10.1016/J.CHEMOSPHERE.2023.138089>.
- [6] M.M. Abe, J.R. Martins, P.B. Sanvezzo, J.V. Macedo, M.C. Branciforti, P. Halley, V.R. Botaro, M. Brienzo, Advantages and Disadvantages of Bioplastics Production from Starch and Lignocellulosic Components, *Polym*. 2021, Vol. 13, Page 2484. 13 (2021) 2484. <https://doi.org/10.3390/POLYM13152484>.
- [7] J. Baranwal, B. Barse, A. Fais, G.L. Delogu, A. Kumar, Biopolymer: A Sustainable Material for Food and Medical Applications, *Polymers (Basel)*. 14 (2022) 983. <https://doi.org/10.3390/POLYM14050983>.
- [8] Materials | Special Issue : Synthesis, Properties and Applications of Polymer Blends. https://www.mdpi.com/journal/materials/special_issues/polymer_blend (accessed March 5, 2025).
- [9] J. Parameswaranpillai, S. Thomas, Y. Grohens, Polymer Blends: State of the Art, New Challenges, and Opportunities, *Wiley Blackwell* 6. 9783527331536 (2015) 1–6. <https://doi.org/10.1002/9783527645602.CH01>.
- [10] Amazing information on Polymer Blends - Kruger 2025. <https://kruger.industries/polymer-blends/> (accessed March 6, 2025).
- [11] Polymer mixing techniques, the science behind it - Jongia Mixing Technology. <https://www.jongia.com/polymer-mixing-techniques/> (accessed March 6, 2025).
- [12] POLYMER BLENDS.
- [13] How to Identify a Dangerous Dog Toy, According to Experts. <https://www.rover.com/blog/toxic-pet-toys-beds-safety-guide/> (accessed March 6, 2025).
- [14] Kaj je trenutno v trendu v industriji hišnih ljubljencev? | QQPETS. <https://qqpets.com/sl/whats-trending-now-in-the-pet-industry/?> (accessed March 23, 2025).
- [15] Recyclable Dog Toys: Transforming Waste into Play. <https://www.linkedin.com/pulse/recyclable-dog-toys-transforming-waste-play-richard-s-rkl0e> (accessed March 6, 2025).
- [16] W. Boonhoh, P. Saramolee, P. Sriphavatsarakom, W. Amaek, N. Waran, T. Wongtawan, Preference of dogs towards feeding toys made of natural rubber,

- and their potential to improve canine behaviour: A study based on owners' observations, *Appl. Anim. Behav. Sci.* 270 (2024) 106142. <https://doi.org/10.1016/J.APPLANIM.2023.106142>.
- [17] Global Pet Toys Market share, Size, Analysis and Statistics 2032. <https://www.alliedmarketresearch.com/pet-toys-market-A07037> (accessed March 23, 2025).
- [18] The Cost of Owning a Dog. <https://www.thesprucepets.com/the-cost-of-dog-ownership-1117321> (accessed March 23, 2025).
- [19] Dog Ownership in Europe – Landgeist. <https://landgeist.com/2023/05/06/dog-ownership-in-europe/> (accessed March 23, 2025).
- [20] Demonstrating greater sustainability while maintaining desirability of plush dog toys through life cycle assessments and dog owner participation. <https://repository.gatech.edu/entities/publication/ed44278d-1b23-43cd-a4a7-63c101f49d2e> (accessed March 23, 2025).
- [21] BioSTARCHEw kosti za lastnike psov, zavezane trajnostnemu in zdravemu življenjskemu slogu - TECOS. <https://tecos.si/biostarchew-kosti-za-lastnike-psov-zavezane-trajnostnemu-in-zdravemu-zivljenjskemu-slogu/> (accessed October 27, 2025).
- [22] J. Baranwal, B. Barse, A. Fais, G.L. Delogu, A. Kumar, Biopolymer: A Sustainable Material for Food and Medical Applications, *Polymers (Basel)*. 14 (2022) 983. <https://doi.org/10.3390/POLYM14050983>.
- [23] 4 surprising uses of biopolymers - Primebiopolymers. <https://primebiopol.com/4-surprising-uses-of-biopolymers/?lang=en> (accessed September 18, 2025).
- [24] R. Gheorghita, L. Anchidin-Norocel, R. Filip, M. Dimian, M. Covasa, Applications of Biopolymers for Drugs and Probiotics Delivery, *Polym.* 2021, Vol. 13, Page 2729. 13 (2021) 2729. <https://doi.org/10.3390/POLYM13162729>.
- [25] L. Ranakoti, B. Gangil, S.K. Mishra, T. Singh, S. Sharma, R.A. Ilyas, S. El-Khatib, Critical Review on Polylactic Acid: Properties, Structure, Processing, Biocomposites, and Nanocomposites, *Materials (Basel)*. 15 (2022) 4312. <https://doi.org/10.3390/MA15124312>.
- [26] G. Li, M. Zhao, F. Xu, B. Yang, X. Li, X. Meng, L. Teng, F. Sun, Y. Li, Synthesis and Biological Application of Polylactic Acid, *Mol.* 2020, Vol. 25, Page 5023. 25 (2020) 5023. <https://doi.org/10.3390/MOLECULES25215023>.
- [27] R.A. Ilyas, S.M. Sapuan, M.M. Harussani, M.Y.A.Y. Hakimi, M.Z.M. Haziq, M.S.N. Atikah, M.R.M. Asyraf, M.R. Ishak, M.R. Razman, N.M. Nurazzi, M.N.F. Norrrahim, H. Abrial, M. Asrofi, Polylactic Acid (PLA) Biocomposite: Processing, Additive Manufacturing and Advanced Applications, *Polym.* 2021, Vol. 13, Page 1326. 13 (2021) 1326. <https://doi.org/10.3390/POLYM13081326>.
- [28] Y. Wu, X. Gao, J. Wu, T. Zhou, T.T. Nguyen, Y. Wang, Biodegradable Polylactic Acid and Its Composites: Characteristics, Processing, and Sustainable Applications in Sports, *Polym.* 2023, Vol. 15, Page 3096. 15 (2023) 3096. <https://doi.org/10.3390/POLYM15143096>.
- [29] Polyvinyl Alcohol (PVOH). <https://www.bpf.co.uk/plastipedia/polymers/polyvinyl-alcohol-pvoh.aspx#PolymerProperties> (accessed May 15, 2025).

- [30] T.S. Gaaz, A.B. Sulong, M.N. Akhtar, A.A.H. Kadhum, A.B. Mohamad, A.A. Al-Amiery, D.J. McPhee, Properties and Applications of Polyvinyl Alcohol, Halloysite Nanotubes and Their Nanocomposites, *Molecules*. 20 (2015) 22833. <https://doi.org/10.3390/MOLECULES201219884>.
- [31] L. Li, X. Xu, L. Liu, P. Song, Q. Cao, Z. Xu, Z. Fang, H. Wang, Water governs the mechanical properties of poly(vinyl alcohol), *Polymer (Guildf)*. 213 (2021). <https://doi.org/10.1016/J.POLYMER.2020.123330>.
- [32] A.S.A. Mohammed, M. Naveed, N. Jost, Polysaccharides; Classification, Chemical Properties, and Future Perspective Applications in Fields of Pharmacology and Biological Medicine (A Review of Current Applications and Upcoming Potentialities), *J. Polym. Environ.* 29 (2021) 2359. <https://doi.org/10.1007/S10924-021-02052-2>.
- [33] E. Díaz-Montes, Polysaccharides: Sources, Characteristics, Properties, and Their Application in Biodegradable Films, *Polysaccharides 2022*, Vol. 3, Pages 480-501. 3 (2022) 480–501. <https://doi.org/10.3390/POLYSACCHARIDES3030029>.
- [34] Introduction Of Starch-Structure-Characteristics-Classification-Reactions-Functions-Uses. <https://themasterchemistry.com/introduction-to-starch/> (accessed November 1, 2025).
- [35] S. Mounir, A. Ghandour, A. Shatta, E. Farid, Starch: Properties and Functionality, *Starch Struct. Prop. Modif. Food Appl.* (2024) 1–46. <https://doi.org/10.1201/9781032655598-1>.
- [36] I. Vroman, L. Tighzert, Biodegradable Polymers, *Materials (Basel)*. 2 (2009) 307. <https://doi.org/10.3390/MA2020307>.
- [37] Y. Tokiwa, B.P. Calabia, C.U. Ugwu, S. Aiba, Biodegradability of Plastics, *Int. J. Mol. Sci.* 10 (2009) 3722. <https://doi.org/10.3390/IJMS10093722>.
- [38] A. Samir, F.H. Ashour, A.A.A. Hakim, M. Bassyouni, Recent advances in biodegradable polymers for sustainable applications, *Npj Mater. Degrad.* 6 (2022) 1–28. <https://doi.org/10.1038/S41529-022-00277-7>;SUBJMETA.
- [39] C. Koning, M. Van Duin, C. Pagnouille, R. Jerome, Strategies for compatibilization of polymer blends, *Prog. Polym. Sci.* 23 (1998) 707–757. [https://doi.org/10.1016/S0079-6700\(97\)00054-3](https://doi.org/10.1016/S0079-6700(97)00054-3).
- [40] Lec-1: Introduction to Polymer Blend..... Introduction to Polymer Blend.
- [41] K. Olonisakin, A.K. Mohanty, M. Thimmanagari, M. Misra, Recent advances in biodegradable polymer blends and their biocomposites: a comprehensive review, *Green Chem.* 27 (2025) 11656–11704. <https://doi.org/10.1039/D5GC01294E>.
- [42] I. Fortelný, J. Jůza, The Effects of Copolymer Compatibilizers on the Phase Structure Evolution in Polymer Blends—A Review, *Mater.* 2021, Vol. 14, Page 7786. 14 (2021) 7786. <https://doi.org/10.3390/MA14247786>.
- [43] G.-X. Wang, D. Huang, J.-H. Ji, C. Völker, F.R. Wurm, G.-X. Wang, D. Huang, J.-H. Ji, C. Völker, F.R. Wurm, Seawater-Degradable Polymers—Fighting the Marine Plastic Pollution, *Adv. Sci.* 8 (2021) 2001121. <https://doi.org/10.1002/ADVS.202001121>.

- [44] L. Le Gué, P. Davies, M. Arhant, B. Vincent, E. Tanguy, Mitigating plastic pollution at sea: natural seawater degradation of a 14 sustainable PBS/PBAT marine rope.
- [45] S. Zhao, L. Liu, C. Li, H. Zheng, Y. Luo, L. Pang, Q. Lin, H. Zhang, C. Sun, L. Chen, F. Li, Photodegradation of biobased polymer blends in seawater: A major source of microplastics in the marine environment, *Front. Mar. Sci.* 9 (2022) 1046179. <https://doi.org/10.3389/FMARS.2022.1046179/BIBTEX>.
- [46] A. Martins, V.V.E.J. Teixeira de Assis, G. de, Methodology for Optimization of Polymer Blends Composition, *Princ. Compon. Anal. - Eng. Appl.* (2012). <https://doi.org/10.5772/37504>.
- [47] R. Deepalaxmi, M. Balaji, V. Rajini, Particle swarm optimization based selection of optimal polymeric blend, *IEEE Trans. Dielectr. Electr. Insul.* 20 (2013) 922–932. <https://doi.org/10.1109/TDEI.2013.6518961>.
- [48] Polymer Blends Handbook | SpringerLink. <https://link.springer.com/referencework/10.1007/978-94-007-6064-6> (accessed October 2, 2025).
- [49] R.L. Markham, Introduction to compatibilization of polymer blends, *Adv. Polym. Technol.* 10 (1990) 231–236. <https://doi.org/10.1002/ADV.1990.060100307>.
- [50] D. Wang, Y. Li, X.M. Xie, B.H. Guo, Compatibilization and morphology development of immiscible ternary polymer blends, *Polymer (Guildf)*. 52 (2011) 191–200. <https://doi.org/10.1016/J.POLYMER.2010.11.019>.
- [51] A. Chi Wang, C. Wu, D. Pisignano, Z. Lin Wang, L. Persano, A.M. Wagner, D.S. Spencer, N.A. Peppas, J. Appl Polym Sci, R. Muthuraj, M. Misra, A. Kumar Mohanty, J. Appl, P. Sarkar, A.K. Bhowmick, S. Stratton, O.S. Manoukian, R. Patel, A. Wentworth, S. Rudraiah, S.G. Kumbar, J. Appl Polym, C. Wang, M.C. Gupta, Y. Han Yeong, K.J. Wynne, J. Li, J. Zhu, J. Wang, S. Yuan, J. Lin, J. Shen, B. Van der Bruggen, J. Li, A.I. Isayev, Q. Wang, M.D. Soucek, Biodegradable compatibilized polymer blends for packaging applications: A literature review, *J. Appl. Polym. Sci.* 135 (2018) 45726. <https://doi.org/10.1002/APP.45726>.
- [52] How to Identify a Dangerous Dog Toy, According to Experts. <https://www.rover.com/blog/toxic-pet-toys-beds-safety-guide/> (accessed October 9, 2025).
- [53] The 10 Best Dog Toys, According to Our Pups | Reviews by Wirecutter. <https://www.nytimes.com/wirecutter/reviews/best-dog-toys/> (accessed November 2, 2025).
- [54] Chews Wisely: A Guide to Safe Dog Chews and Non-Toxic Toys | The National Canine Cancer Foundation. <https://wearethecure.org/chews-wisely-a-guide-to-safe-dog-chews-and-non-toxic-toys/> (accessed October 13, 2025).
- [55] (PDF) Application of safety assessment model to dog products. https://www.researchgate.net/publication/323135661_Application_of_safety_assessment_model_to_dog_products (accessed September 30, 2025).
- [56] M.Q. Carroll, P.M. Oba, K.M. Sieja, C. Alexander, L. Lye, M.R.C. De Godoy, F. He, A.J. Somrak, S.C.J. Keating, A.M. Sage, K.S. Swanson, Effects of novel dental chews on oral health outcomes and halitosis in adult dogs, *J. Anim. Sci.*

- 98 (2020) skaa274. <https://doi.org/10.1093/JAS/SKAA274>.
- [57] EP1124434A1 - Protein-based chewable pet toy - Google Patents. <https://patents.google.com/patent/EP1124434A1/en> (accessed October 9, 2025).
- [58] Why Dog Toys Manufacturers Choose TPR As Raw Material. <https://www.linkedin.com/pulse/why-dog-toys-manufacturers-choose-tpr-raw-material-lily-lee> (accessed October 9, 2025).
- [59] W. Boonhoh, P. Saramolee, P. Sriphavatsarakom, W. Amaek, N. Waran, T. Wongtawan, Preference of dogs towards feeding toys made of natural rubber, and their potential to improve canine behaviour: A study based on owners' observations, *Appl. Anim. Behav. Sci.* 270 (2024) 106142. <https://doi.org/10.1016/J.APPLANIM.2023.106142>.
- [60] R. Sonowal, A. Cisneros, N.J. Hall, A.C. Stellato, The influence of scented toy enrichment on owned dog activity levels in a household setting, *Appl. Anim. Behav. Sci.* 281 (2024) 106451. <https://doi.org/10.1016/J.APPLANIM.2024.106451>.
- [61] What is the recipe for artificial saliva? - Quora. <https://www.quora.com/What-is-the-recipe-for-artificial-saliva> (accessed October 28, 2025).
- [62] PVA Polymer Mechanic|Electric|Physical|Thermal|Properties. https://www.engineercalculator.com/polymer-plastic-properties-and-overview/pva-polymer-plastic-various-properties-and-overview/?utm_source=chatgpt.com#mechanical-properties-pva (accessed October 29, 2025).
- [63] How should I interpret this DSC scan of bio-nano-composite masterbatch based on PLA/PHBV/L-CNC? | ResearchGate. <https://www.researchgate.net/post/How-should-I-interpret-this-DSC-scan-of-bio-nano-composite-masterbatch-based-on-PLA-PHBV-L-CNC> (accessed October 31, 2025).
- [64] Z. Xie, M. Hoang, T. Duong, D. Ng, B. Dao, S. Gray, Sol-Gel Derived Poly (Vinyl Alcohol) Maleic Acid/Silica Hybrid Membrane for Desalination by Pervaporation, *J. Memb. Sci.* 383 (2011) 96–103. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2011.08.036>.
- [65] A. Kose, | Eray Altan, I.F. Abdulazez, | Ayşe, B. Bingol, | Hilal Yılmaz, A. Erarslan, | Oguzhan Gunduz, | Cem, B. Ustundag, Design and Production of Biofunctional PVA/PLA Double-Layered Fiber Wound Dressing by Electrospinning Method, *J. Appl. Polym. Sci.* 142 (2025) e57067. <https://doi.org/10.1002/APP.57067>.
- [66] FTIR spectra of (PLA), (PVA-starch-PLA) and (PVA-starch-PLA-glycerol)... | Download Scientific Diagram. https://www.researchgate.net/figure/FTIR-spectra-of-PLA-PVA-starch-PLA-and-PVA-starch-PLA-glycerol-blends_fig4_323394954 (accessed October 30, 2025).

SEZNAM SLIK

Slika 1: Razvrstitev biopolimerov glede na njihov izvor	5
Slika 2: a) Kemijska struktura polimlečne kisline, b) Izomera mlečne kisline	6
Slika 4: Strukturna formula PVA: (a) delno hidroliziran, (b) popolnoma hidroliziran	7
Slika 5: Delitev polisaharidov glede na kemijsko strukturo	9
Slika 6: Kemijska struktura škroba	10
Slika 7: Diagram kemijske biorazgradnje	11
Slika 8: a) Mešljive polimerne mešanice, b) Nemešljive polimerne mešanice	12
Slika 9: Mikroplastika na obali otoka La Maddalena, Sardinija, Italija (Žepič Bogataj, osebni arhiv, 5. 10. 2025)	15
Slika 10: Vrste kopolimerov	22
Slika 11: Primer različnih materialov in velikosti pasjih igrač, prilagojenih velikosti psa	24
Slika 12: Orodje za ugrizni test, določeno v ameriškem zveznem zakonu 16CFR1500.51	25
Slika 13: a) Granulat vzorca PLA/PVA 90/10, b) granulat vzorca PLA/PVA 70/30_10	29
Slika 14: Natezni preizkus enega izmed vzorcev PLA/PVA 70/30	30
Slika 15: Tehtani vzorci za analizo DSC	31
Slika 16: Opazovanje površine vzorca	33
Slika 17: Graf nateznega modula polimernih mešanic	35
Slika 18: Graf natezne trdnosti polimernih mešanic	36
Slika 19: Graf raztezka pri pretrgu polimernih mešanic	37
Slika 20: Primerjava DSC rezultatov čistega PLA in PVA (segrevanje)	38
Slika 21: Primerjava DSC rezultatov čistega PLA in PVA (ohlajanje)	39
Slika 22: Primerjava DSC rezultatov polimernih mešanic PLA/PVA (segrevanje)	39
Slika 23: Primerjava DSC rezultatov polimernih mešanic PLA/PVA (ohlajanje)	40
Slika 24: Primerjava DSC rezultatov mešanic z dodatkom škroba (segrevanje)	40
Slika 25: Primerjava DSC rezultatov mešanic z dodatkom škroba (ohlajanje)	41
Slika 26: Primerjava referenčnih polimerov PLA in PVA ter vseh vzorcev polimernih in kompozitnih mešanic pred potopom v medij umetne slin	42
Slika 27: Primerjava referenčnih polimerov PLA in PVA ter vseh vzorcev polimernih in kompozitnih mešanic po izpostavljenosti v mediju umetne slin (označeno območje navaja področje, kjer intenziteta vrhov najbolj variira)	42
Slika 28: Primerjava vzorcev polimernih mešanic pred potopom v medij umetne slin	43
Slika 29: Primerjava vzorcev polimernih mešanic po izpostavljenosti v mediju umetne slin (označeni območji navajata področji, kjer intenziteta vrhov najbolj variira)	44
Slika 30: Primerjava polimerne mešanice PLA/PVA 70/30 in mešanic pred potopom v medij umetne slin	45
Slika 31: Primerjava polimerne mešanice PLA/PVA 70/30 in mešanic po izpostavljenosti v mediju umetne slin (označeno območje navaja področje, kjer intenziteta vrhov najbolj variira)	45

Slika 32: Rezultat optične mikroskopije	47
Slika 33: SEM primerjava polimernih mešanic PLA/PVA	49
Slika 34: SEM primerjava mešanice z razmerjem 70/30 in z dodatkom škroba	49
Slika 35: Vzorci pred pričetkom eksperimenta	52
Slika 36: Vzorci po enem tednu	52
Slika 37: Primer deformacije enega izmed vzorcev po eksperimentu	53
Slika 38: Graf nateznega testa za vzorec PLA	67
Slika 39: Graf nateznega testa za vzorec PLA/PVA 50/50	67
Slika 40: Graf nateznega testa za vzorec PLA/PVA 60/40	68
Slika 41: Graf nateznega testa za vzorec PLA/PVA 70/30	68
Slika 42: Graf nateznega testa za vzorec PLA/PVA 80/20	69
Slika 43: Graf nateznega testa za vzorec PLA/PVA 90/10	69
Slika 44: Graf nateznega testa za vzorec PLA/PVA 70/30_5	70
Slika 45: Graf nateznega testa za vzorec PLA/PVA 70/30_10	70
Slika 46: DSC termogram vzorca PLA	71
Slika 47: DSC termogram vzorca PVA	71
Slika 48: DSC termogram vzorca PLA/PVA 50/50	72
Slika 49: DSC termogram vzorca PLA/PVA 60/40	72
Slika 50: DSC termogram vzorca PLA/PVA 70/30	73
Slika 51: DSC termogram vzorca PLA/PVA 80/20	73
Slika 52: DSC termogram vzorca PLA/PVA 90/10	74
Slika 53: DSC termogram vzorca PLA/PVA 70/30_5	74
Slika 54: DSC termogram vzorca PLA/PVA 70/30_10	75
Slika 55: FTIR spekter vzorca PLA: a) pred potopom v medij umetne slin, b) po izpostavljenosti v mediju umetne slin	76
Slika 56: FTIR spekter vzorca PVA	76
Slika 57: FTIR spekter vzorca PLA/PVA 50/50: a) pred potopom v medij umetne slin, b) po izpostavljenosti v mediju umetne slin	76
Slika 58: FTIR spekter vzorca PLA/PVA 60/40: a) pred potopom v medij umetne slin, b) po izpostavljenosti v mediju umetne slin	77
Slika 59: FTIR spekter vzorca PLA/PVA 70/30: a) pred potopom v medij umetne slin, b) po izpostavljenosti v mediju umetne slin	77
Slika 60: FTIR spekter vzorca PLA/PVA 80/20: a) pred potopom v medij umetne slin, b) po izpostavljenosti v mediju umetne slin	77
Slika 61: FTIR spekter vzorca PLA/PVA 90/10: a) pred potopom v medij umetne slin, b) po izpostavljenosti v mediju umetne slin	78
Slika 62: FTIR spekter vzorca PLA/PVA 70/30_5: a) pred potopom v medij umetne slin, b) po izpostavljenosti v mediju umetne slin	78
Slika 63: FTIR spekter vzorca PLA/PVA 70/30_10: a) pred potopom v medij umetne slin, b) po izpostavljenosti v mediju umetne slin	78
Slika 64: SEM primerjava vzorca PLA/PVA 50/50 in referenčnih polimerov pri različnih magnitudah	79
Slika 65: SEM primerjava vzorca PLA/PVA 60/40 in referenčnih polimerov pri različnih magnitudah	79

Slika 66: SEM primerjava vzorca PLA/PVA 70/30 in referenčnih polimerov pri različnih magnitudah	80
Slika 67: SEM primerjava vzorca PLA/PVA 80/20 in referenčnih polimerov pri različnih magnitudah	80
Slika 68: SEM primerjava vzorca PLA/PVA 90/10 in referenčnih polimerov pri različnih magnitudah	81
Slika 69: SEM primerjava vzorca PLA/PVA 70/30_5 in referenčnih polimerov pri različnih magnitudah	81
Slika 70: SEM primerjava vzorca PLA/PVA 70/30_10 in referenčnih polimerov pri različnih magnitudah	82

SEZNAM TABEL

Tabela 1: Primerjava značilnosti biopolimerov in sintetičnih polimerov	5
Tabela 2: Formulacije polimernih mešanic	28
Tabela 3: Procesni parametri brizganja	29
Tabela 4: Priprava umetne sline	33
Tabela 5: Rezultati nateznega preizkusa	35
Tabela 6: Rezultati DSC analize	37
Tabela 7: Sprememba mase	50
Tabela 8: Absorpcija vzorcev	51

SEZNAM UPORABLJENIH SIMBOLOV

C_p - specifična toplota kristalizacije (J/gK)

H_c - entalpija kristalizacije (J/g)

H_{cc} - entalpija hladne kristalizacije (J/g)

H_m - entalpija taljenja (J/g)

m - masa (kg)

m_{po} - masa vzorca po izpostavljenosti umetni slini (g)

m_{pred} - masa vzorca pred izpostavljenostjo umetni slini (g)

T_c - temperatura kristalizacije ($^{\circ}\text{C}$)

T_{cc} - temperatura hladne kristalizacije ($^{\circ}\text{C}$)

T_g - temperatura steklastega prehoda ($^{\circ}\text{C}$)

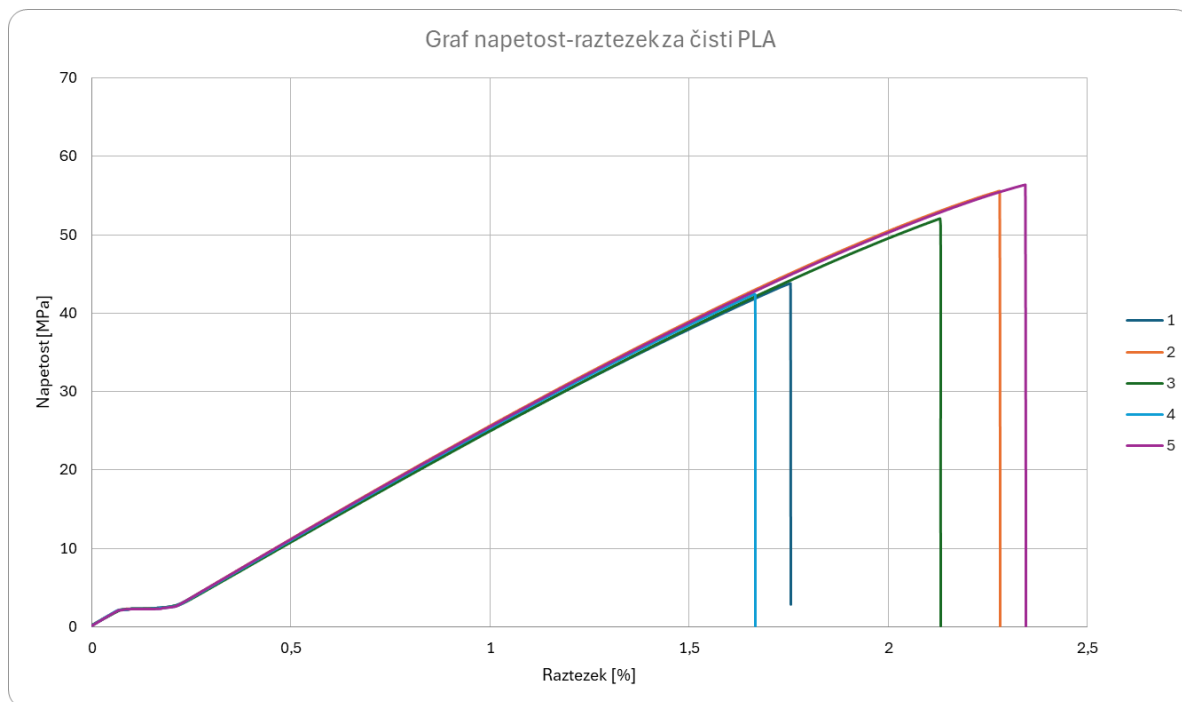
T_m - temperatura taljenja ($^{\circ}\text{C}$)

SEZNAM UPORABLJENIH KRATIC

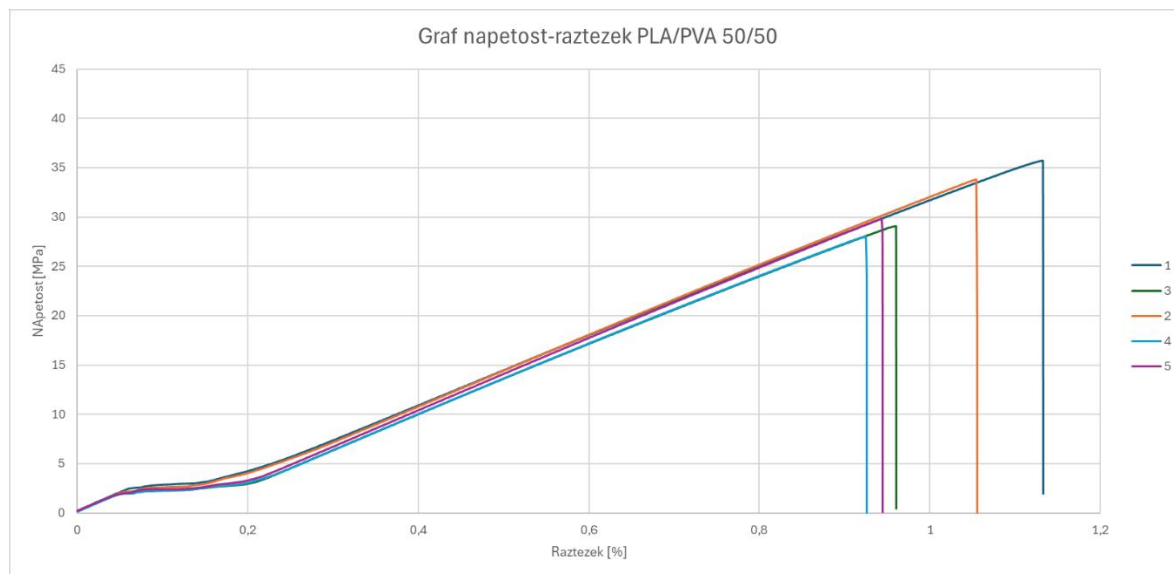
ABS - akrilonitril butadien stiren
ASA - akril stiren akrilonitril
BIMSM - izobutilen-ko-p-metilstiren
BPA - bisfenol A
CH₄ - metan
CO₂ - ogljikov dioksid
CT - računalniška tomografija
DOE - načrtovanje poskusov
DSC - diferenčna dinamična kalorimetrija
EMI/FRI - elektromagnetne motnje/radiofrekvenčne motnje
FDA - Uprava ZDA za hrano in zdravila
FTIR - infrardeča spektroskopija s Fourierjevo transformacijo
H₂O - voda
IPN - prepletajoče polimerne mreže
LED - svetleča dioda
MRI - slikanje z magnetno resonanco
PA - poliamid
PBAT - polibutilen adipat tereftalat
PBS - polibutilen sukcinat
PBSAT - poli(butilen sukcinat-ko-adipat-ko-tereftalat)
PBT - polibutilen tereftalat
PC - polikarbonat
PE - polietilen
PET - pozitronska emisijska tomografija
PLA - polimlečna kislina
PMMA - poli(metil metakrilat)
PP - polipropilen
PPE - polifenileter
PPO - polifenilen oksid
PS - polistiren
PVA - polivinil alkohol
PVC - polivinilklorid
SAN - stiren akrilonitrilna smola
SBR - stiren-butadien kavčuk
SEBS - stiren-etilen-butilen-stiren
SEM - vrstična elektronska mikroskopija
TPS - termoplastični škrob

PRILOGE

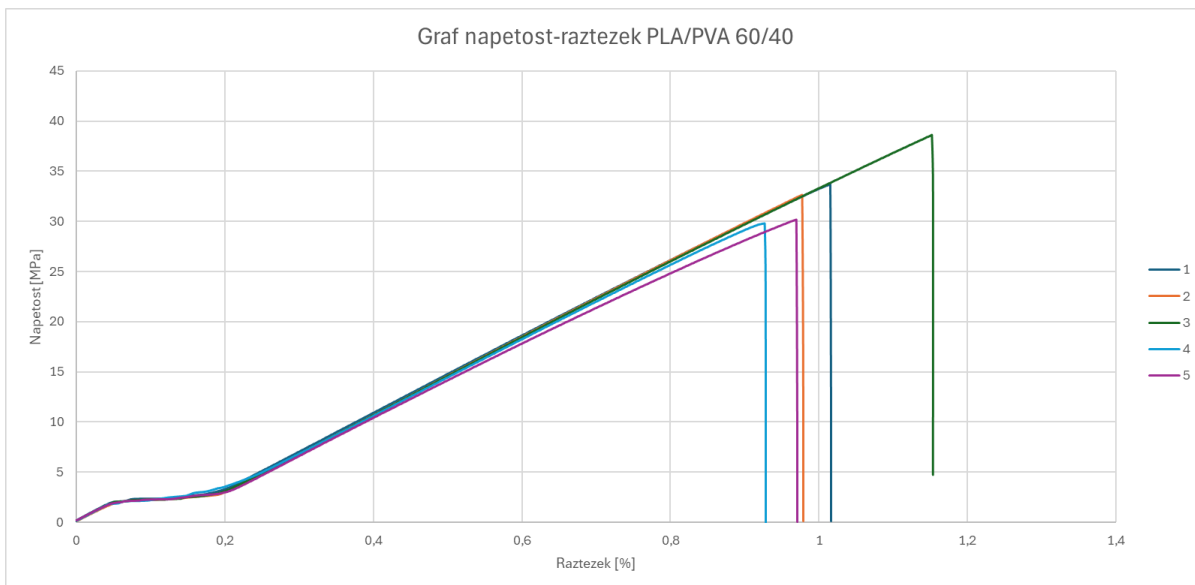
Priloga 1: Grafi napetost-raztezek



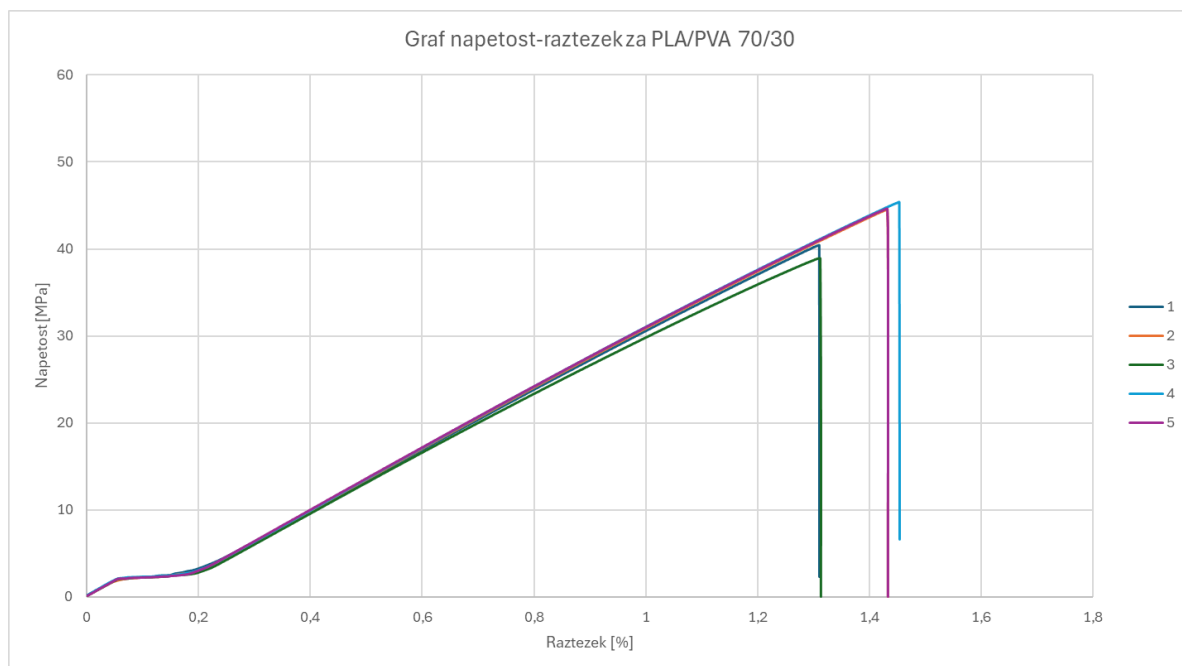
Slika 37: Graf nateznega testa za vzorec PLA



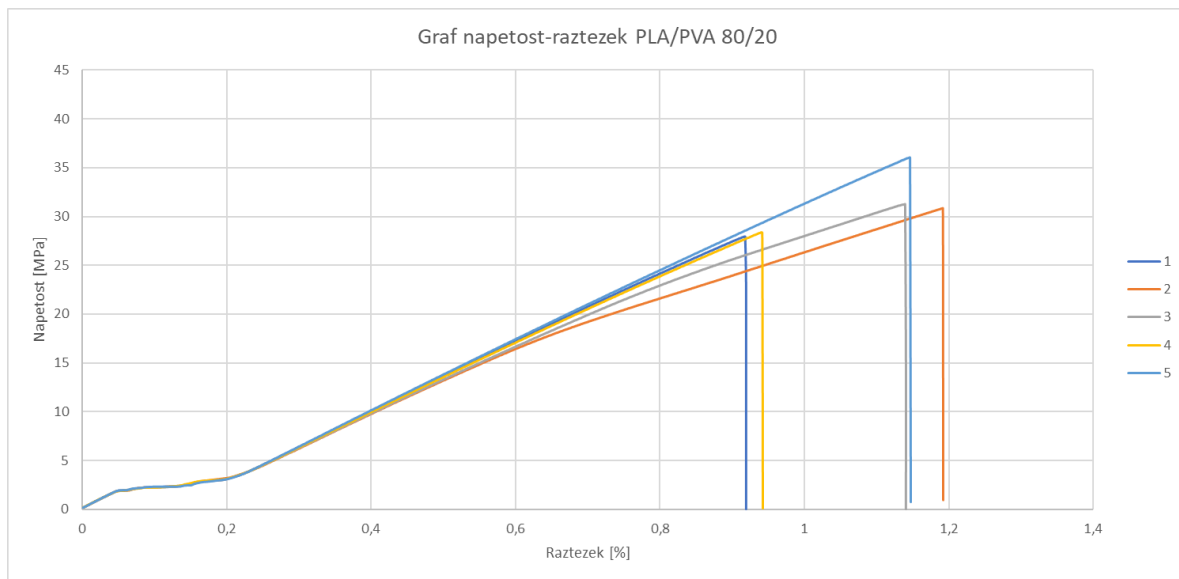
Slika 38: Graf nateznega testa za vzorec PLA/PVA 50/50



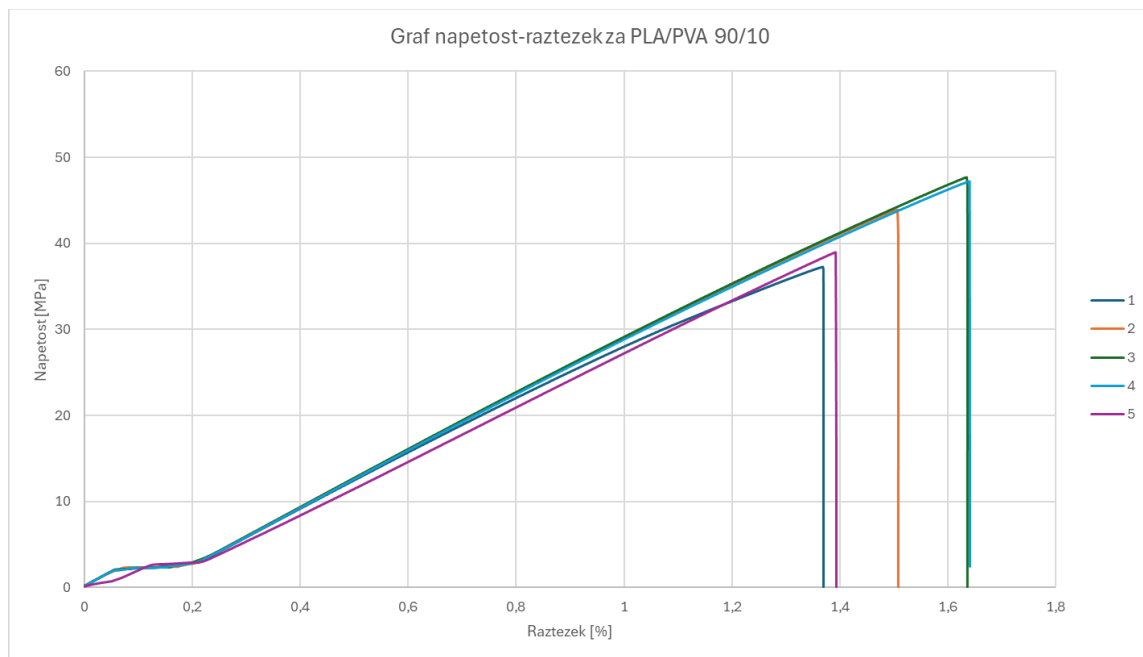
Slika 39: Graf nateznega testa za vzorec PLA/PVA 60/40



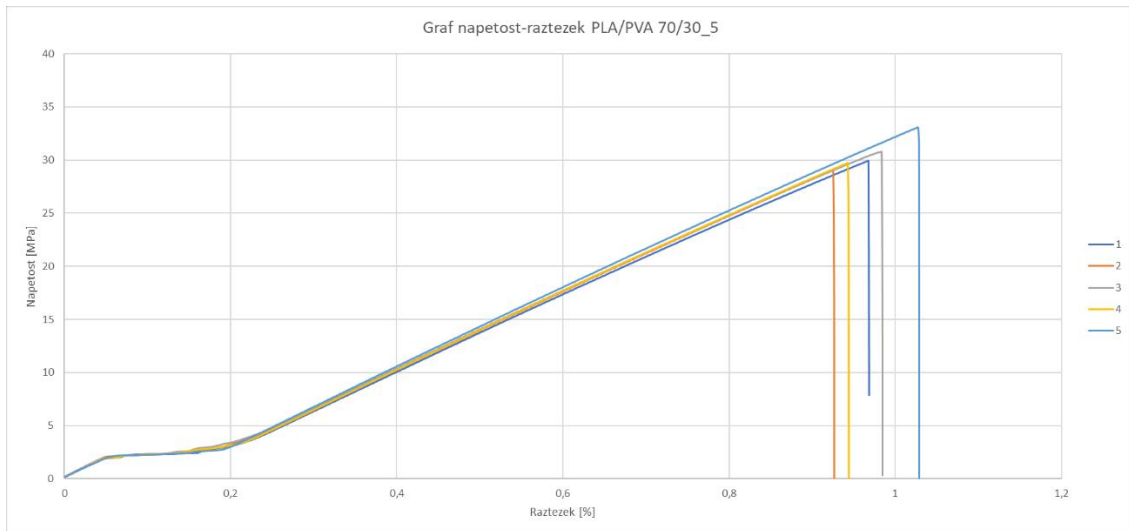
Slika 40: Graf nateznega testa za vzorec PLA/PVA 70/30



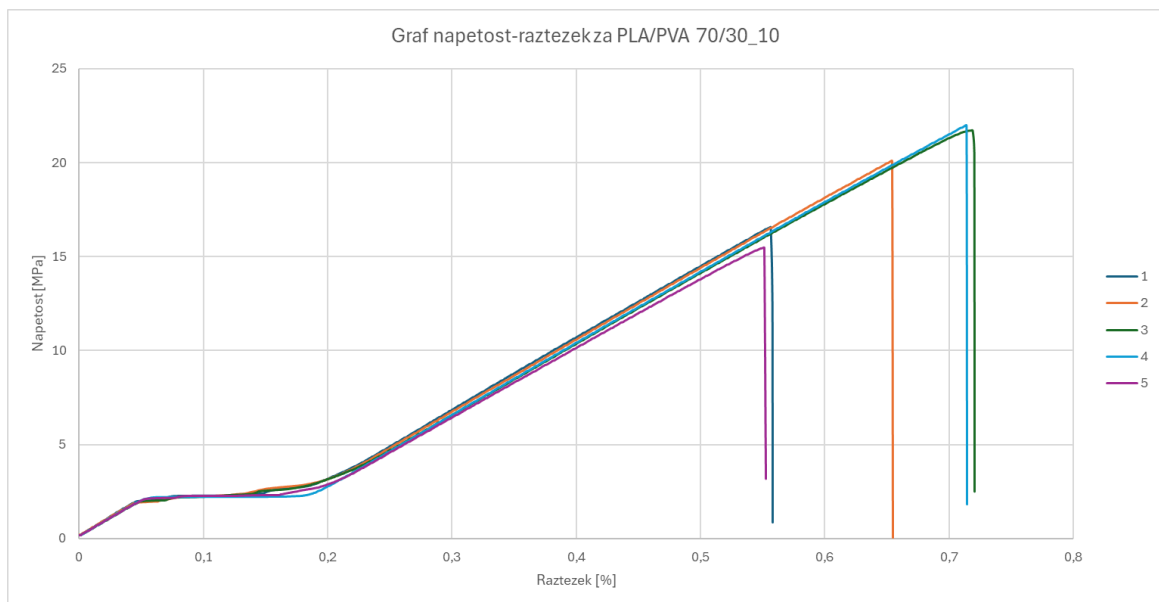
Slika 41: Graf nateznega testa za vzorec PLA/PVA 80/20



Slika 42: Graf nateznega testa za vzorec PLA/PVA 90/10

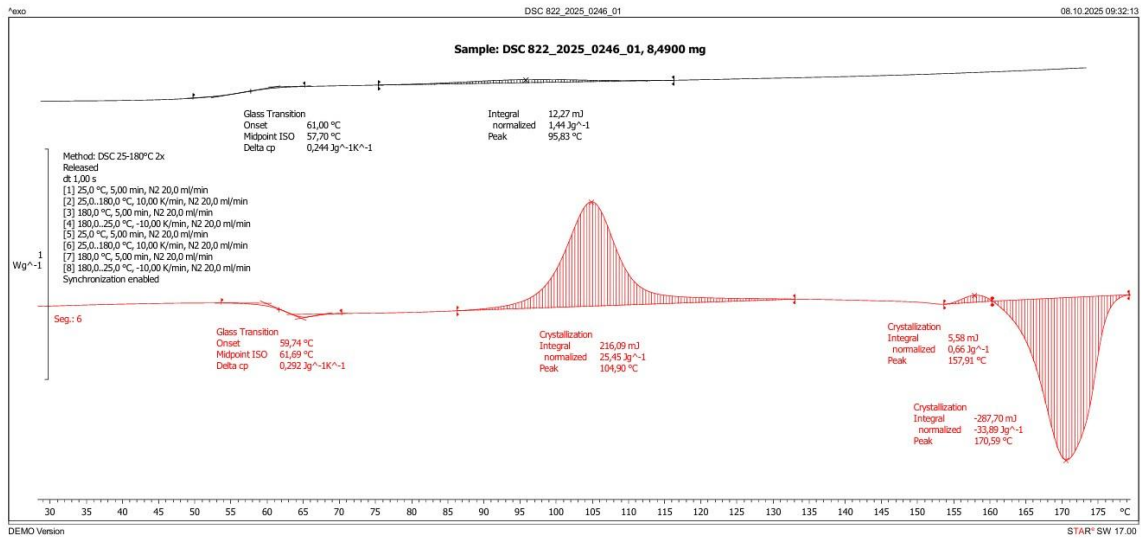


Slika 43: Graf nateznega testa za vzorec PLA/PVA 70/30_5

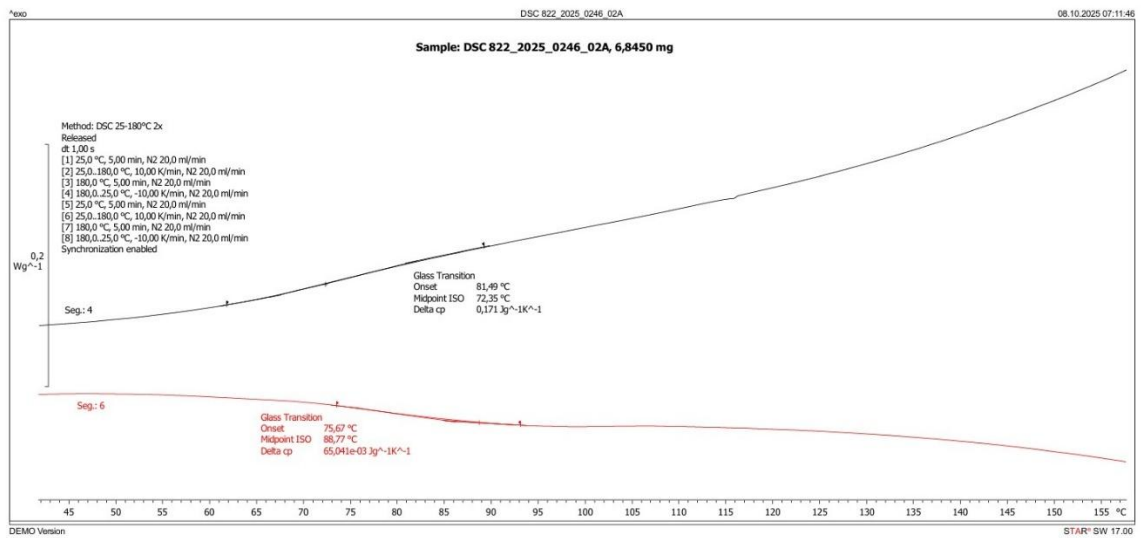


Slika 44: Graf nateznega testa za vzorec PLA/PVA 70/30_10

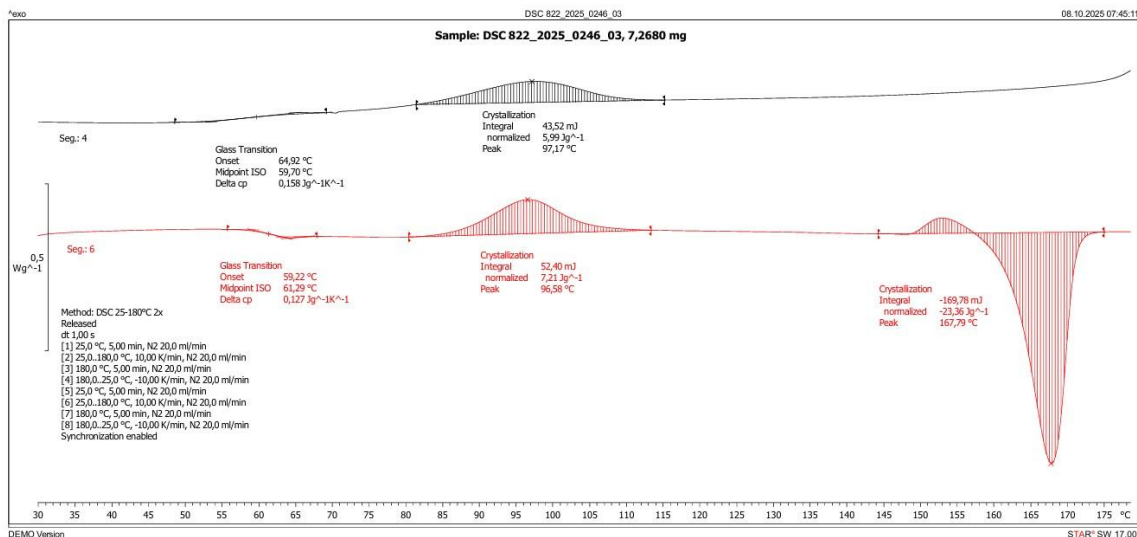
Priloga 2: DSC grafi vseh vzorcev



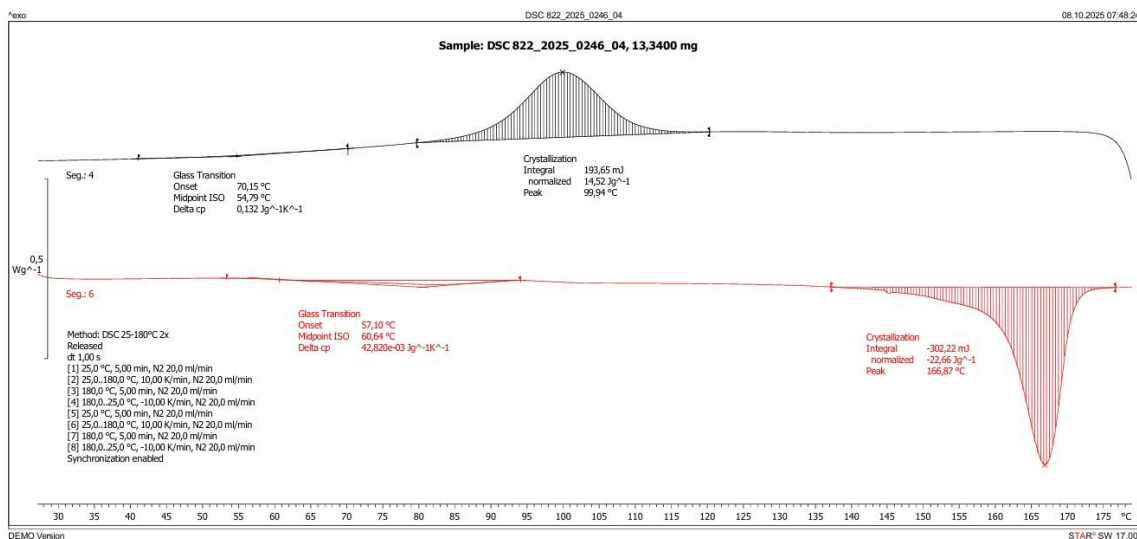
Slika 45: DSC termogram vzorca PLA



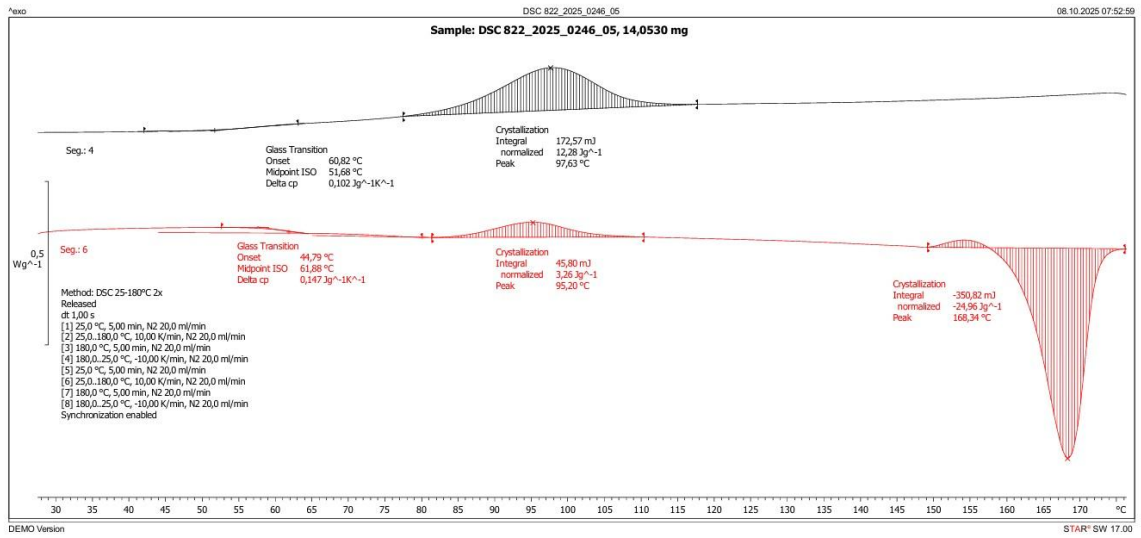
Slika 46: DSC termogram vzorca PVA



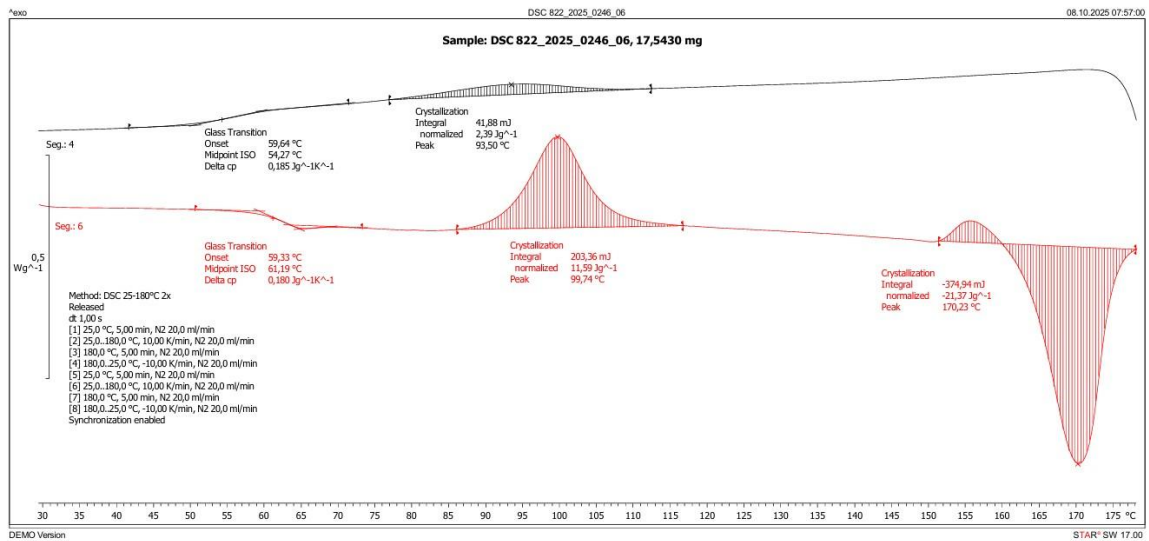
Slika 47: DSC termogram vzorca PLA/PVA 50/50



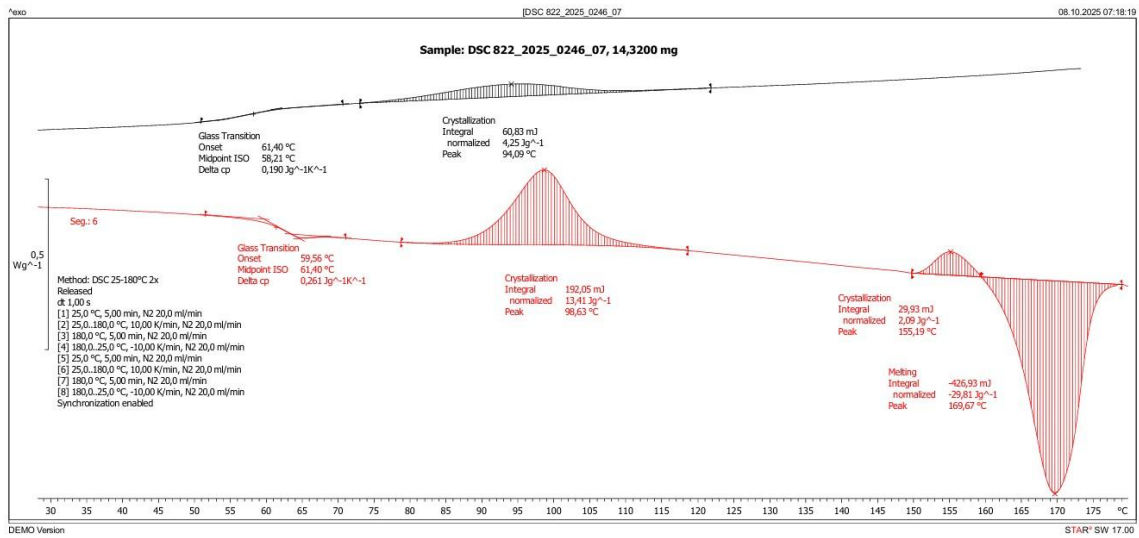
Slika 48: DSC termogram vzorca PLA/PVA 60/40



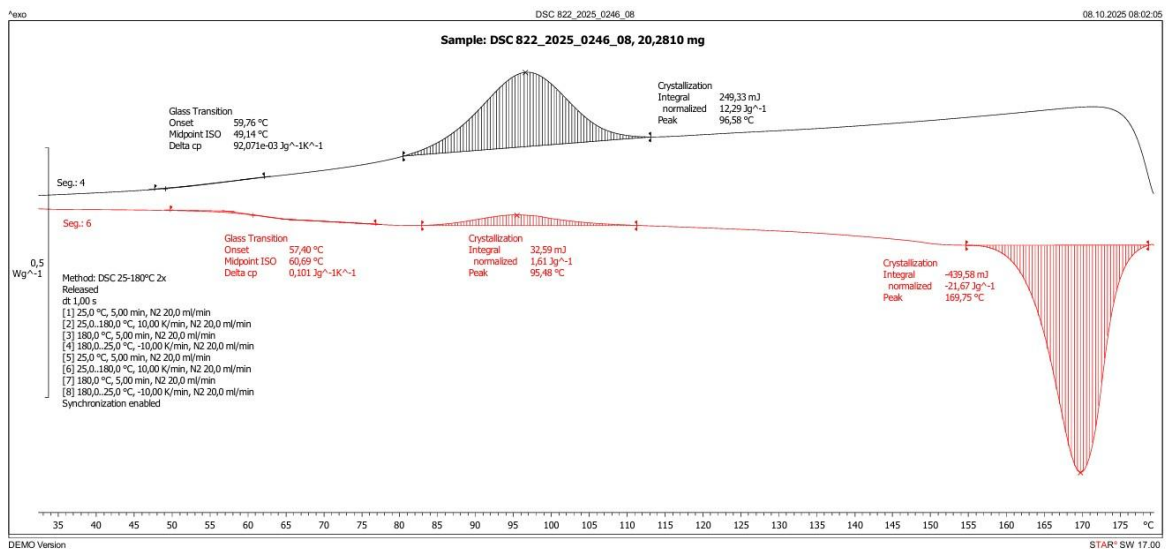
Slika 49: DSC termogram vzorca PLA/PVA 70/30



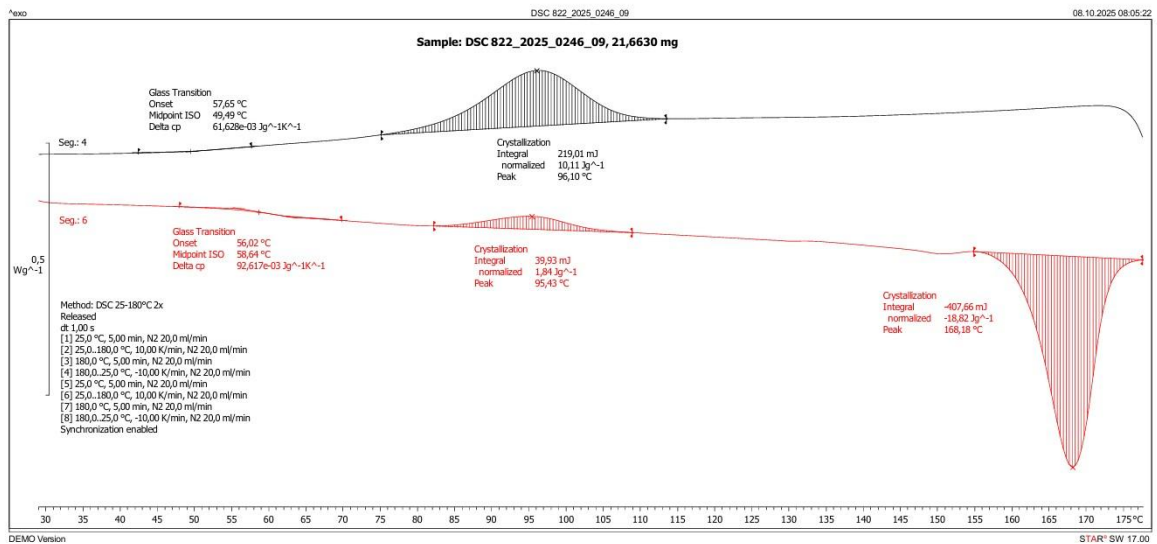
Slika 50: DSC termogram vzorca PLA/PVA 80/20



Slika 51: DSC termogram vzorca PLA/PVA 90/10

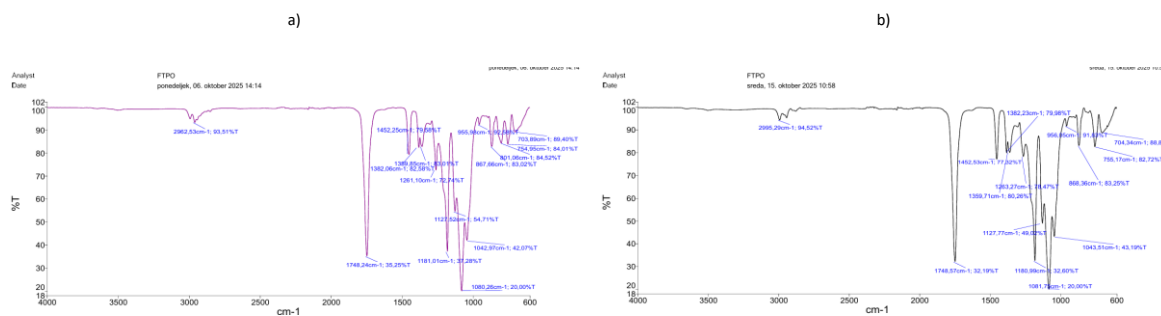


Slika 52: DSC termogram vzorca PLA/PVA 70/30_5

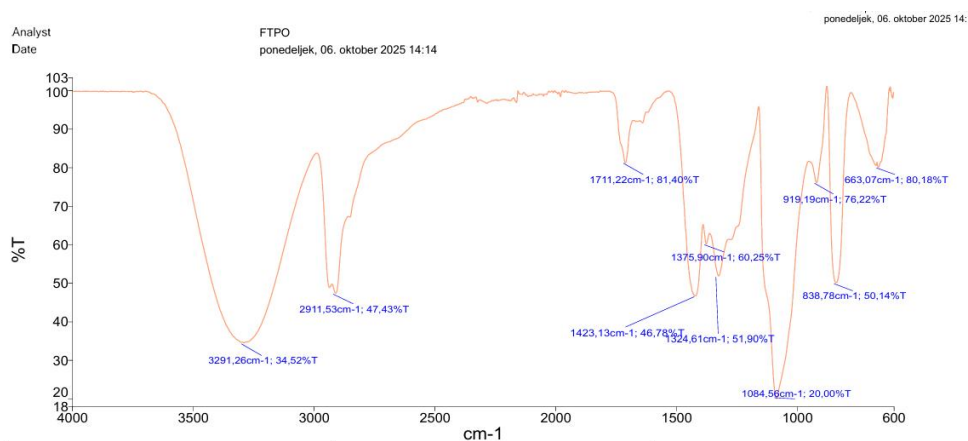


Slika 53: DSC termogram vzorca PLA/PVA 70/30_10

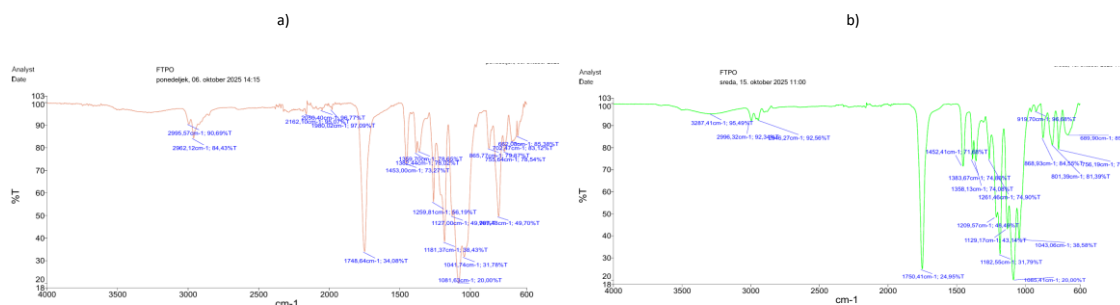
Priloga 3: FTIR spektri



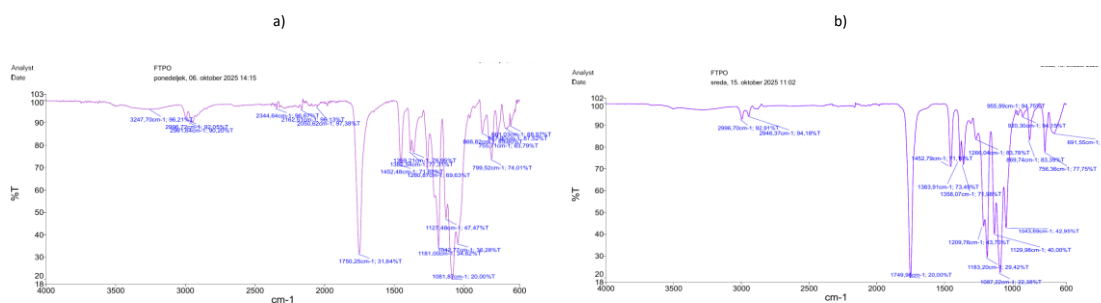
Slika 54: FTIR spekter vzorca PLA: a) pred potopom v medij umetne sline, b) po izpostavljenosti v mediju umetne sline



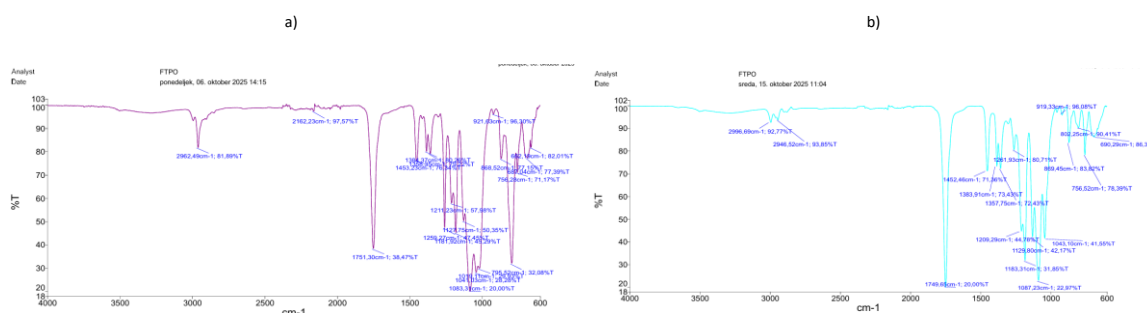
Slika 55: FTIR spekter vzorca PVA



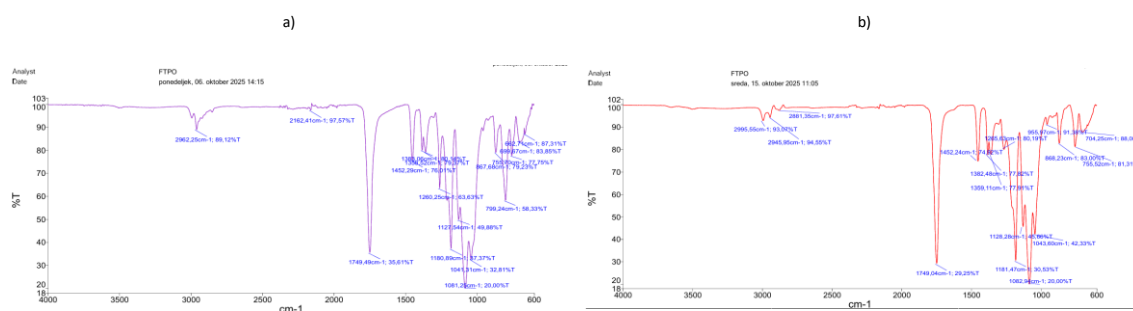
Slika 56: FTIR spekter vzorca PLA/PVA 50/50: a) pred potopom v medij umetne sline, b) po izpostavljenosti v mediju umetne sline



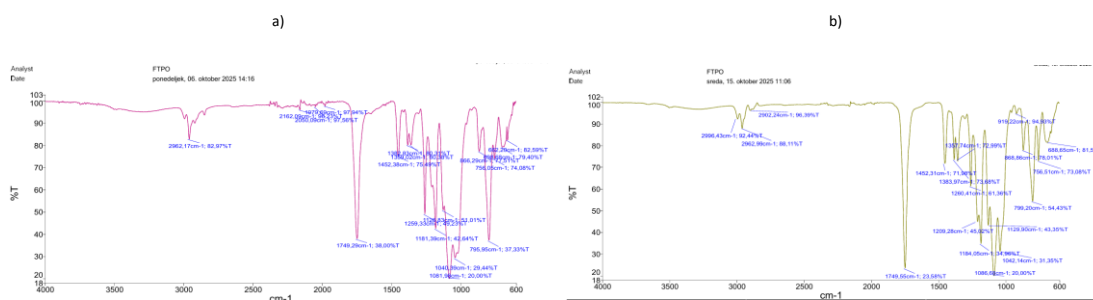
Slika 57: FTIR spekter vzorca PLA/PVA 60/40: a) pred potopom v medij umetne slin, b) po izpostavljenosti v mediju umetne slin



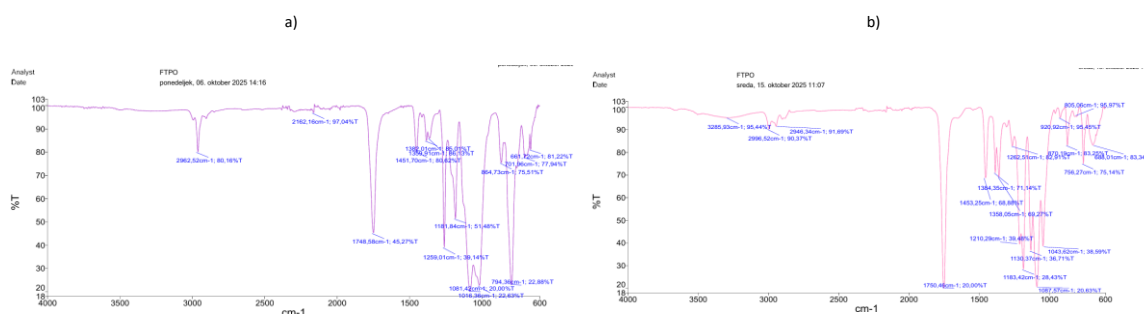
Slika 58: FTIR spekter vzorca PLA/PVA 70/30: a) pred potopom v medij umetne slin, b) po izpostavljenosti v mediju umetne slin



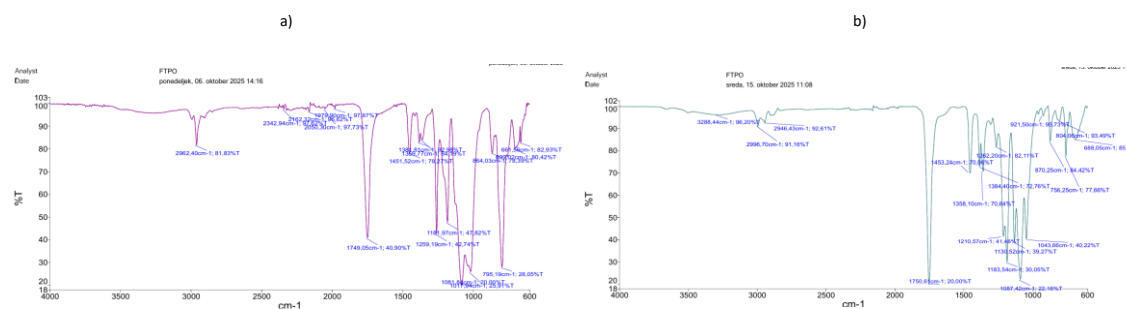
Slika 59: FTIR spekter vzorca PLA/PVA 80/20: a) pred potopom v medij umetne slin, b) po izpostavljenosti v mediju umetne slin



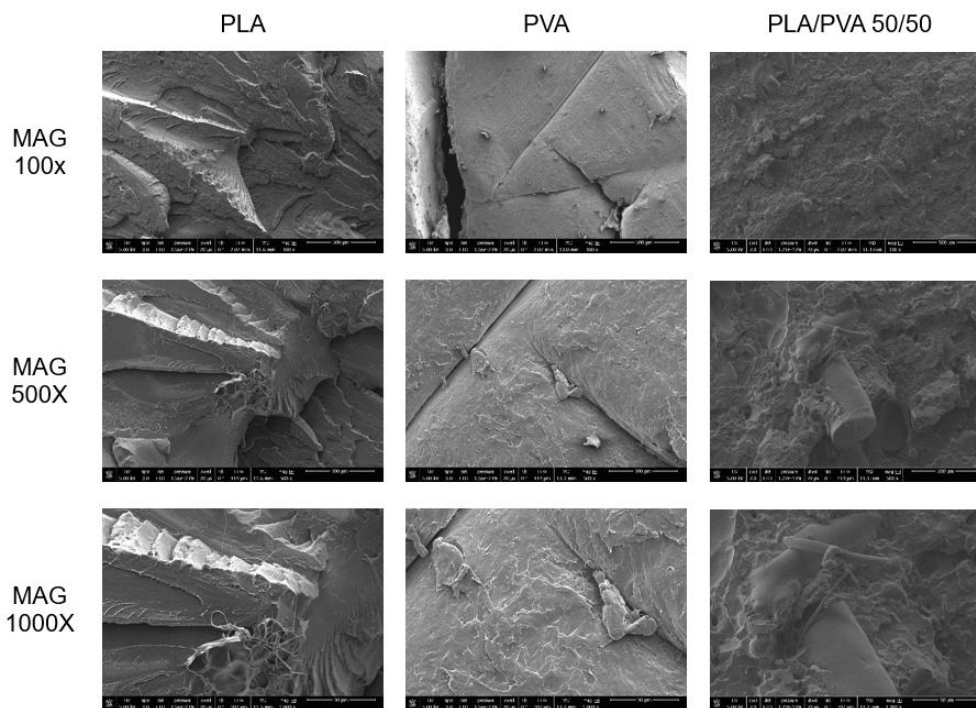
Slika 60: FTIR spekter vzorca PLA/PVA 90/10: a) pred potopom v medij umetne sline, b) po izpostavljenosti v mediju umetne sline



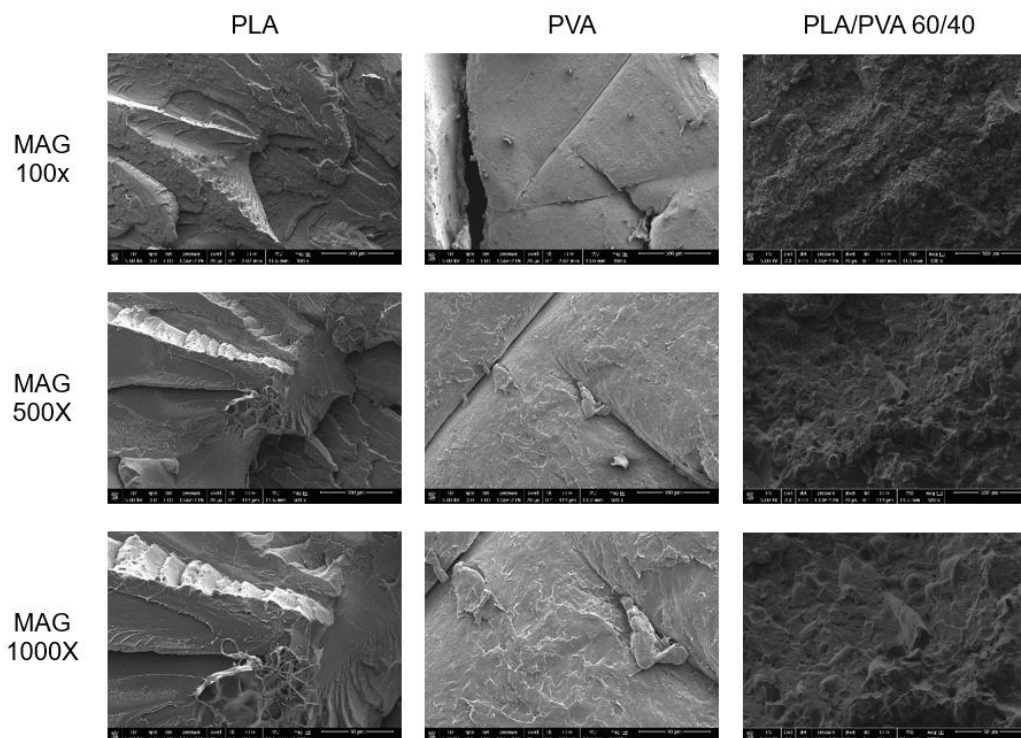
Slika 61: FTIR spekter vzorca PLA/PVA 70/30_5: a) pred potopom v medij umetne sline, b) po izpostavljenosti v mediju umetne sline



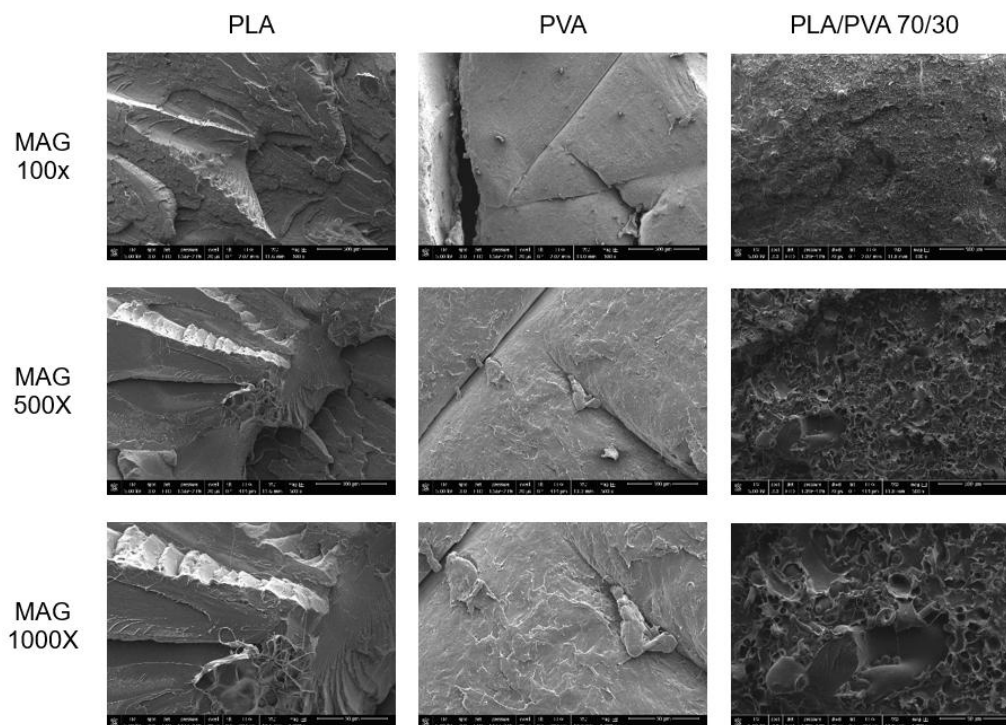
Slika 62: FTIR spekter vzorca PLA/PVA 70/30_10: a) pred potopom v medij umetne sline, b) po izpostavljenosti v mediju umetne sline

Priloga 4: SEM analiza

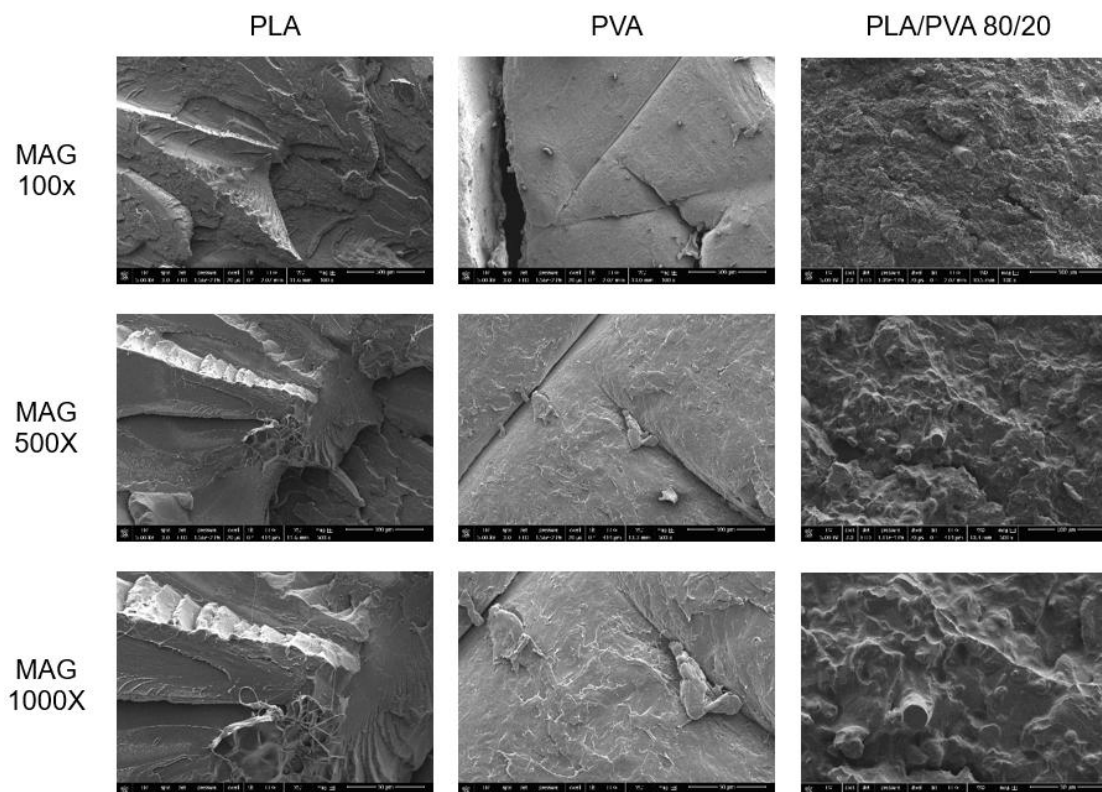
Slika 63: SEM primerjava vzorca PLA/PVA 50/50 in referenčnih polimerov pri različnih magnitudah



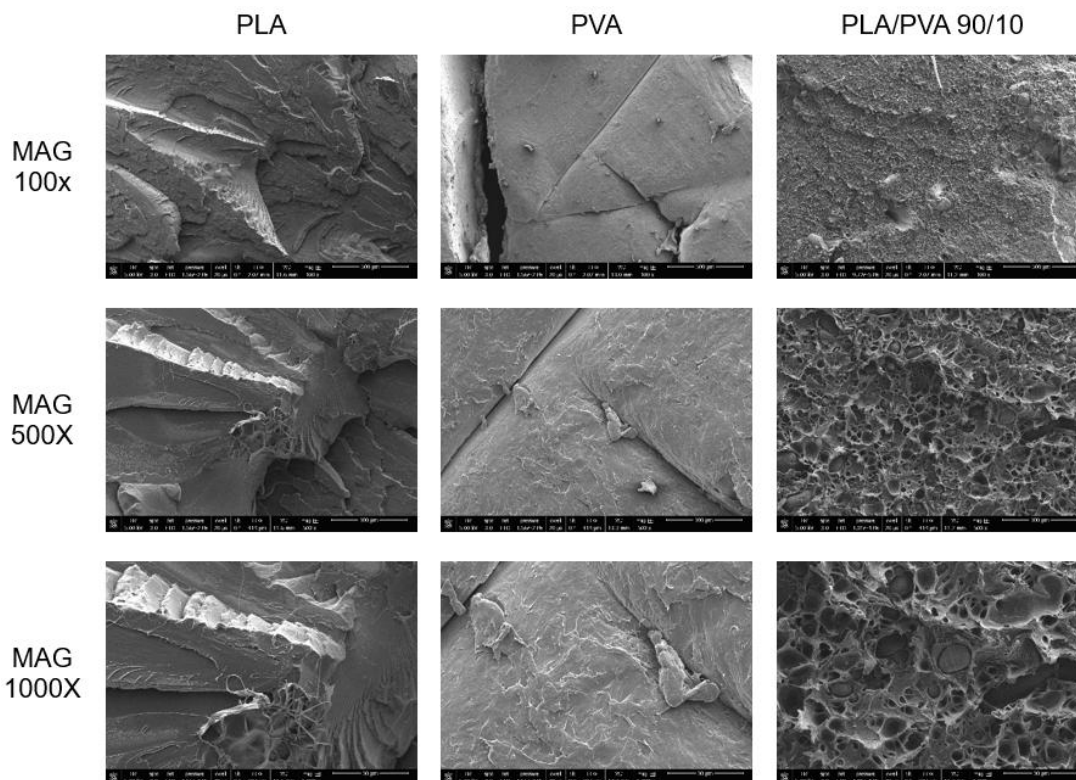
Slika 64: SEM primerjava vzorca PLA/PVA 60/40 in referenčnih polimerov pri različnih magnitudah



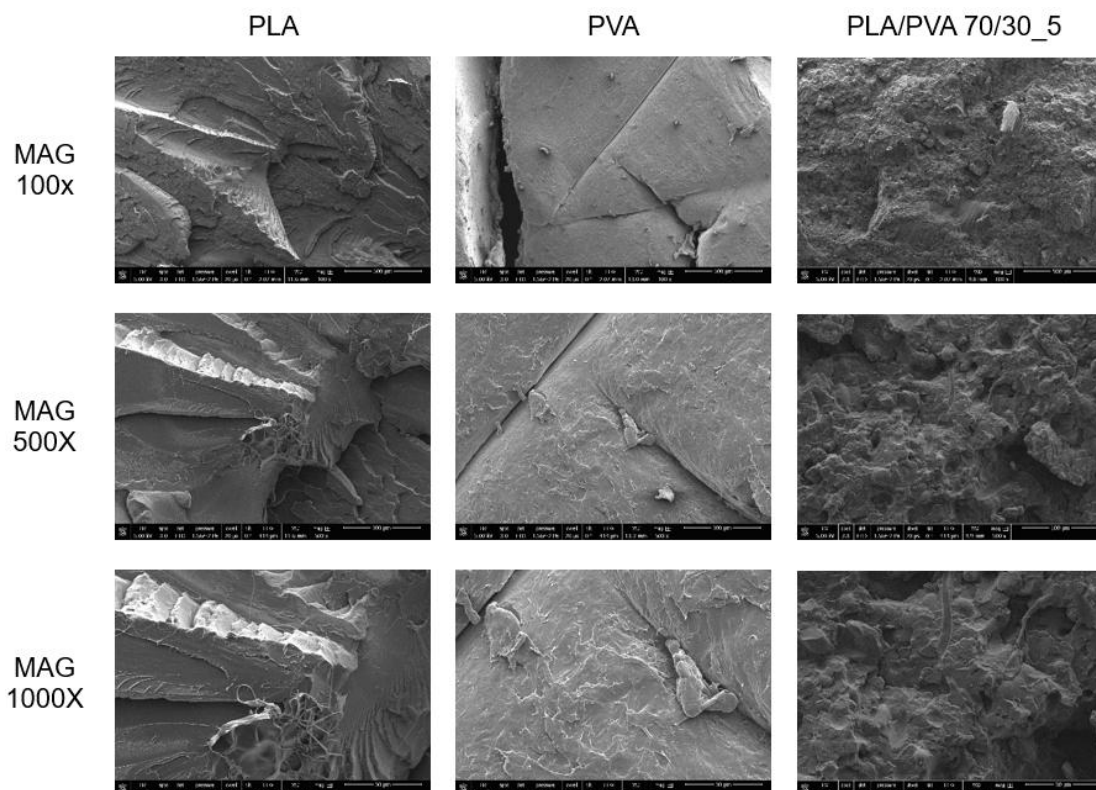
Slika 65: SEM primerjava vzorca PLA/PVA 70/30 in referenčnih polimerov pri različnih magnitudah



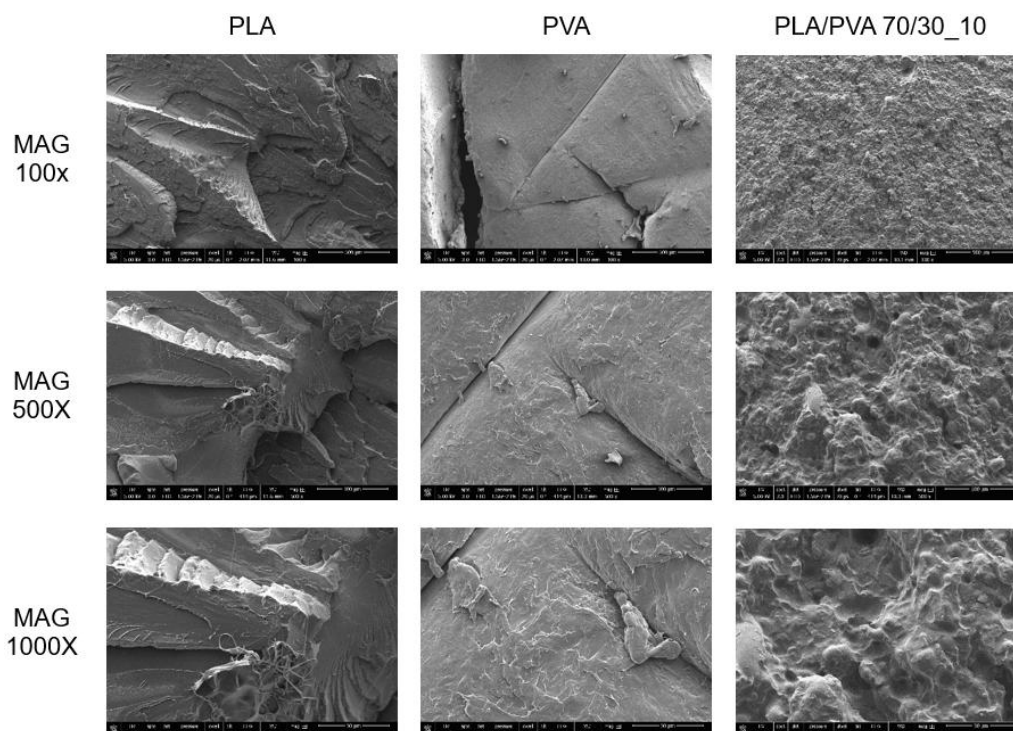
Slika 66: SEM primerjava vzorca PLA/PVA 80/20 in referenčnih polimerov pri različnih magnitudah



Slika 67: SEM primerjava vzorca PLA/PVA 90/10 in referenčnih polimerov pri različnih magnitudah



Slika 68: SEM primerjava vzorca PLA/PVA 70/30_5 in referenčnih polimerov pri različnih magnitudah



Slika 69: SEM primerjava vzorca PLA/PVA 70/30_10 in referenčnih polimerov pri različnih magnitudah