

# Utjecaj ljuskica riže i TiO<sub>2</sub> na svojstva linearnog polietilena niske gustoće

---

Macan, Anja

Master's thesis / Diplomski rad

2022

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **University of Zagreb, Faculty of Chemical Engineering and Technology / Sveučilište u Zagrebu, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije**

Permanent link / Trajna poveznica: <https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:149:989372>

Rights / Prava: [In copyright](#)/[Zaštićeno autorskim pravom.](#)

Download date / Datum preuzimanja: **2024-07-29**



Repository / Repozitorij:

[Repository of Faculty of Chemical Engineering and Technology University of Zagreb](#)



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU  
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE  
SVEUČILIŠNI DIPLOMSKI STUDIJ

Anja Macan

**DIPLOMSKI RAD**

Zagreb, rujan 2022.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU  
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE  
SVEUČILIŠNI DIPLOMSKI STUDIJ

Anja Macan

**DIPLOMSKI RAD**

UTJECAJ LJUSKICA RIŽE I  $\text{TiO}_2$  NA SVOJSTVA LINEARNOG POLIETILENA  
NISKE GUSTOĆE

Voditeljica rada: prof. dr. sc. Emi Govorčin Bajsić, FKIT

Članovi ispitnog povjerenstva:

Prof. dr. sc. Emi Govorčin Bajsić, FKIT

Izv. prof. dr. sc. Ljerka Kratožil Krehula, FKIT

Dr. sc. Lidija Furač, FKIT

Zagreb, rujan 2022.

# Zahvala

Od srca se zahvaljujem svojoj mentorici, prof. dr. sc. Emi Govorčin Bajsić na fleksibilnosti, ugodnoj suradnji i istinskom mentoriranju prilikom izrade mog diplomskog rada. Zahvaljujem se i asistentu Mariu Mehešu za pomoć u laboratoriju. Bez vas, zadnjih nekoliko mjeseci mog studiranja ne bi bili ni upola ovako lijepi i poučni.

Pri kraju svog studentskog života, sretna sam što sam uz sebe na svakom koraku svog studiranja imala prijatelje, koji su mi bili mentori ne samo za studiranje i učenje, već i za životne stvari. Upoznala sam vas nenadano, a sačinjavate veliki dio mog života. Bez svih vas ne bih se izgradila u osobu koja jesam danas, a nadam se da ćemo još dugi niz godina nastaviti rasti skupa kroz druge životne faze. Hvala vam na podršci i pomoći, na izvoru motivacije za pisanje ovog rada do ranojutarnjih sati dok odjekuju zvuci Olivera i onda kad smo bili daleko od doma, hvala na svakom smijehu i razumijevanju, na svakom pozivu i riječima koje puno znače, hvala vam što ste smirivali oluje i što ste još uvijek u brodu sa mnom i onda kad su valovi visoki. Svi ste me naučili lekcijama koje ću čuvati do kraja života.

U mom životu, moj najveći oslonac je moja obitelj - gledali ste me kako odrastam, a sada me gledate kako diplomiram. Ovaj trenutak čini se i malim i velikim, ali znam da ću zauvijek biti zahvalna na vašim žrtvama koje su omogućile moj uspjeh, i nadam se da ću vam jednog dana biti ono što ste vi meni - planina na koju se mogu osloniti, dom koji pruža utočište, tlo koje me prizemljuje. Za kraj, Deo gracias, Ti me vodi gdje su najveće dubine.

“Samo kreni, rasti i cvitaj.”

# Sadržaj

<b>Zahvala</b>	3
<b>Uvod</b>	1
<b>Teorijski dio</b>	2
2. 1. Klasifikacija polimera	3
2.1.1. Sintetski polimeri	8
2.1.2 Prirodni polimeri	8
2.1.3 Biopolimeri	9
2.1.3.1 Celuloza	15
2.1.3.2 Hemiceluloza	19
2.1.3.3 Lignin	20
2.2 Primjena biopolimera - kompoziti linearnog polietilena niske gustoće (LLDPE) i rižinih ljuskica (RLJ)	22
2.2.1 PE - Politetilen	22
2.2.1.1 Vrste politetilena	24
2.2.1.2 Linearni polietilen niske gustoće (LLDPE)	25
2.2.2 Rižine ljuskice	26
2.2.3 Punila	28
2.2.3.1 TiO <sub>2</sub>	28
<b>3. Eksperimentalni dio</b>	30
3. 1. Materijali korišteni u radu	30
3. 2. Priprava LLDPE / RLJ biokompozita	30
3. 3. DMA analiza biokompozita	34
3. 4. SEM analiza biokompozita	35
3. 5. Bubrenje biokompozita	36
<b>4. Rezultati i rasprava</b>	38
4.1. Rezultati SEM analize biokompozita	38
4.1.1. Biokompozit LLDPE/RLJ 50/50 bez i sa dodatkom mTiO <sub>2</sub>	38
4.1.2. Biokompozit LLDPE/RLJ 60/40 bez i sa dodatkom mTiO <sub>2</sub>	42
4.1.3. Biokompozit LLDPE/RLJ 70/30 bez i sa dodatkom mTiO <sub>2</sub>	45
4.1.4. Biokompozit LLDPE/RLJ 80/20 bez i sa dodatkom mTiO <sub>2</sub>	49
4.1.5. Biokompozit LLDPE/RLJ 90/10 bez i sa dodatkom mTiO <sub>2</sub>	52
4.2. Rezultati DMA analize LLDPE / RLJ biokompozita	57
4.2.1. Uzorci biokompozita LLDPE/RLJ bez dodatka TiO <sub>2</sub>	57
4.2.2. Uzorci biokompozita LLDPE/RLJ s dodatkom TiO <sub>2</sub>	60
4.3. Rezultati analize bubrenja LLDPE / RLJ biokompozita	62
<b>Zaključak</b>	66
<b>Literatura</b>	67
<b>Životopis</b>	70

## Sažetak

Svijest i briga o utjecajima industrije polimernih materijala na okoliš glavni su čimbenici koji ubrzavaju razvoj novih biorazgradivih materijala. Upravo taj ekološki aspekt materijala rezultirao je time da prirodna vlakna postaju sve atraktivnijim predmetom istraživanja u kemijskom inženjerstvu, zbog svog velikog potencijala da zamjene klasična vlakna koja se koriste kao punila i ojačavala u polimernim kompozitima. Zbog svoje niske cijene i relativno dobrih mehaničkih svojstava te biorazgradljivosti pariraju konvencionalnim vlaknima kao što su staklena i ugljična vlakna. Čvrstoća koju polimernom kompozitu osiguravaju prirodna vlakna ovisi o međupovršinskoj adheziji između matrice i vlakna. Općenito, vlačna čvrstoća biokompozita raste s udjelom vlakana, do maksimalne ili optimalne vrijednosti, nakon koje čvrstoća opada. Youngov modul, s druge strane, kod kompozita ojačanih prirodnim vlaknima raste s povećanjem opterećenja vlaknima. U radu se istraživao utjecaj udjela rižinih ljuskica i  $m\text{TiO}_2$  na svojstva biokompozita SEM i DMA analizom i metodom bubrenja. Zaključno, određen je optimalni omjer rižinih ljuskica i LLDPE-a koji daje biokompozit s najboljim svojstvima materijala.

**Ključne riječi:** Prirodna vlakna, sintetski biopolimer, biokompoziti, morfologija, mehanička svojstva, rižine ljuskice, LLDPE

## Abstract

Awareness and concern about the impact of polymer materials on the environment are the main factors that accelerate the development of new biodegradable materials. It is this ecological aspect of the material that has resulted in natural fibers becoming an increasingly attractive subject of research in chemical engineering, especially due to their great potential to replace traditional fibers used as fillers and reinforcements in polymer composites. Due to their low cost and relatively good mechanical properties of biodegradability, they rival conventional fibers such as glass and carbon. The strength provided by natural fibers to the polymer composite depends on the interfacial adhesion between the matrix and the fiber. In general, the tensile strength of biocomposites increases with the fiber content, up to a maximum or optimal value, after which the strength decreases. Young's modulus, on the other hand, for composites reinforced with natural fibers increases proportionally with fiber loading. This paper investigated the influence of the mass percentage of rice husks and mTiO<sub>2</sub> on the properties of biocomposites using the SEM and DMA analysis and swelling method. In conclusion, the optimal ratio of rice husks and LLDPE was determined, which constitutes a biocomposite with the best properties of the material.

**Keywords:** Natural Fiber, Synthetic biopolymer, biocomposites, Morphology, Mechanical properties, Rice husk, LLDPE

# 1. Uvod

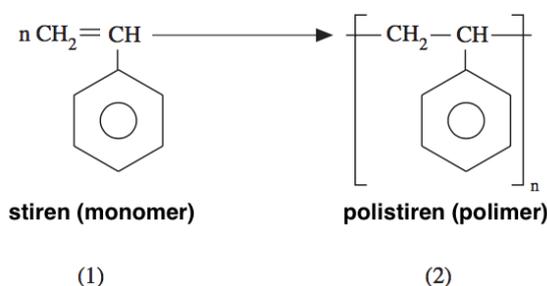
Globalno se širi svijest o zabrinutosti vezanom za negativni utjecaj petrokemije i plastike, i njihove sve očitije implicitne posljedice na okoliš. [1] Iako je plastika pomogla u poboljšanju životnog standarda, biorazgradiva priroda plastike postaje ogroman nedostatak materijala obzirom na iscrpljivanje prirodnih resursa koje vrši pritisak na cijeli ekosustav planeta.

Alternativno, biopolimeri koji se mogu sintetizirati iz obnovljivih izvora, koji su u potpunosti biorazgradivi mogu konkurirati konvencionalnoj plastici, ako se kontinuirano nastave istraživati potrebne modifikacije materijala. [2] Sve češće istražuju se biopolimeri, odnosno proizvodnja polimera iz obnovljivih izvora. Konkretno u ovome radu fokus će biti na ljuskicama riže. Riža služi kao vrlo važna hrana iz usjeva za gotovo dvije trećine svjetske populacije. [3] U zemljama poput Indije gdje je riža osnovna namirnica koja se prerađuje kuhanjem na pari i štoviše, tom metodom se prerađuje oko 50% svjetske proizvodnje riže. [4] Ta metoda zahtijeva veliku količinu vode u svrhu namakanja i kuhanja na pari. [5,6] Velik dio otpada proizvodnje riže čine i ljuskice, koje su u mnogim istraživanjima pokazala izvrsna mehanička svojstva [5]; stoga rižine ljuskice mogu poslužiti kao biorazgradiva komponenta za proizvodnju biopolimera.

Iako je nedavni razvoj biopolimera postigao veliki napredak, mali udio (<5%) biopolimera na komercijalnom tržištu uvelike je posljedica visoke cijene proizvoda i slabijih performansi u usporedbi sa sintetskim polimerima. [7] Daljnja istraživanja oslanjaju su dakle u korištenje otpadne biomase kao novom pristupu modifikaciji postojećih biopolimera za proizvodnju materijala koji u svom dizajnu, postupku pripreme i kontrolirane polimerizacije iz monomera iz obilne biomase koja nastaje kao nusprodukt postojećih procesa s ciljem monetizacije procesa s ekonomske strane. [7]

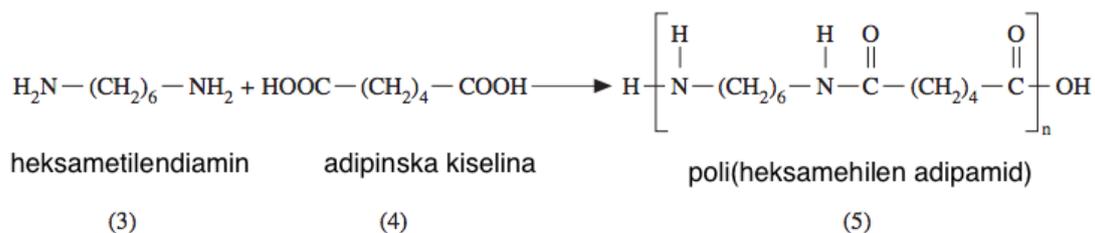
## 2. Teorijski dio

Riječ *polimer* dolazi od starogrčke riječi **poly** koja znači “puno” i **meros** koja znači “dijelovi.” Dakle, polimer je makromolekula sačinjena od malih kemijskih jedinica koje se ponavljaju u nizu. Slikovno je to prikazano na slici 1 na primjeru polimera polistirena.



Slika 1. Formiranje polimera polistirena (2) od monomera stirena (1). [8]

Stiren sadrži dvostruku vezu. Kemičari su osmislili metode otvaranje te dvostruke veze na način da se tisuće molekula stirena poveže u lanac. Kao rezultat nastaje struktura, u uglatoj zagradi na slici 1, polimer polistiren. Sam stiren je monomer, tj. osnovna molekula koja se može pretvoriti u polimer kombinacijom s drugim molekulama iste ili različite vrste. Jedinica koja se nalazi unutar uglatih zagrada naziva se i ponavljajućom jedinicom (engl. repeating unit). Važno je primjetiti da struktura ponavljajuće jedinice nije identična strukturi monomera, iako obje posjeduju identične atome na relativno sličnim pozicijama. Pretvorba monomera u polimer uključuje preraspodjelu elektrona, a ostatak iz monomera koji se koristi u pripremi naziva se strukturalna jedinica (engl. structural unit). U slučaju polistirena, polimer je izveden iz jednog monomera (stirena) i, prema tome, strukturalna jedinica polistirenskog lanca je ista kao i njegova ponavljajuća jedinica. Drugi primjeri polimera ovog tipa su polietilen, poliakrilonitril i polipropilen. Međutim, neki polimeri nastaju međusobnom reakcijom dva ili više monomera koji su kemijski slični, ali ne i identični. Na primjer, poli (heksametilen adipamid) ili najlon 6,6 (5) dobivaju se reakcijom heksametilendiamina (3) i adipinske kiseline (4) (slika 2).

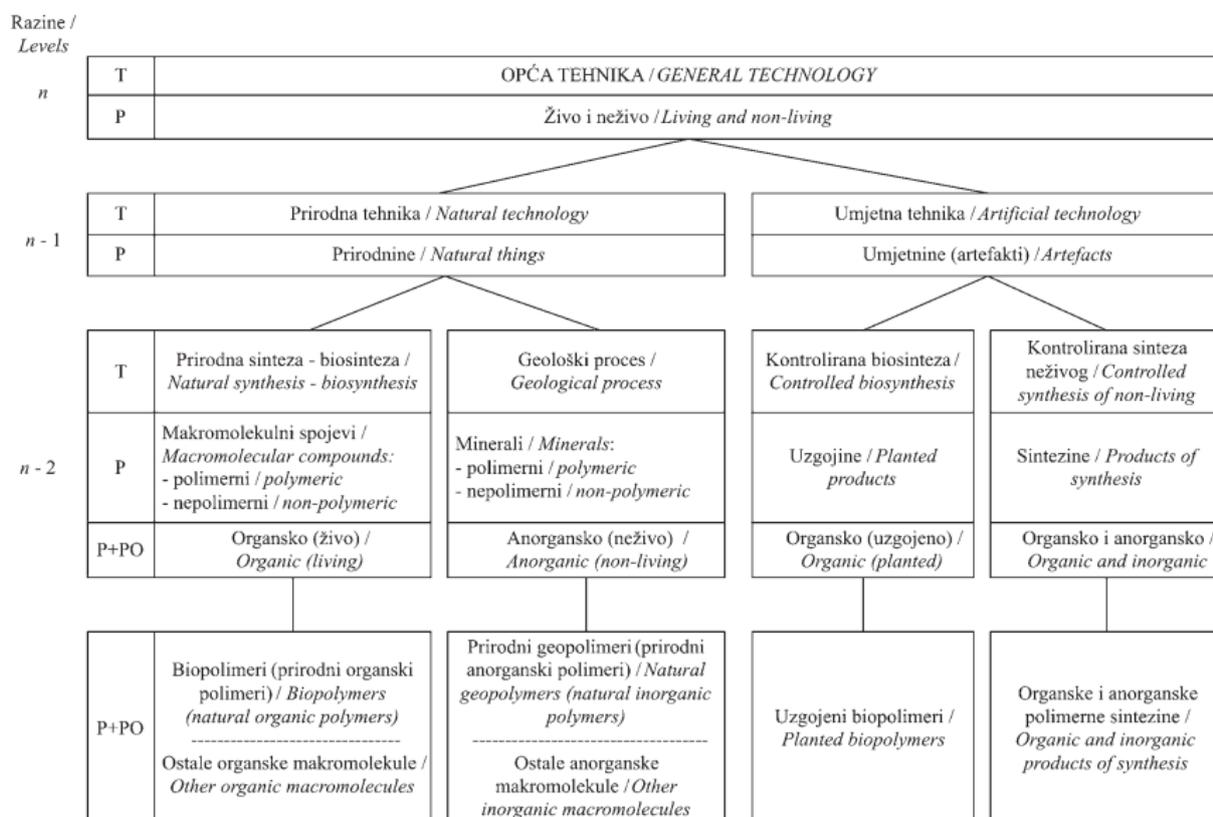


Slika 2. Formiranje polimera najlona 6,6. [8]

## 2. 1. Klasifikacija polimera

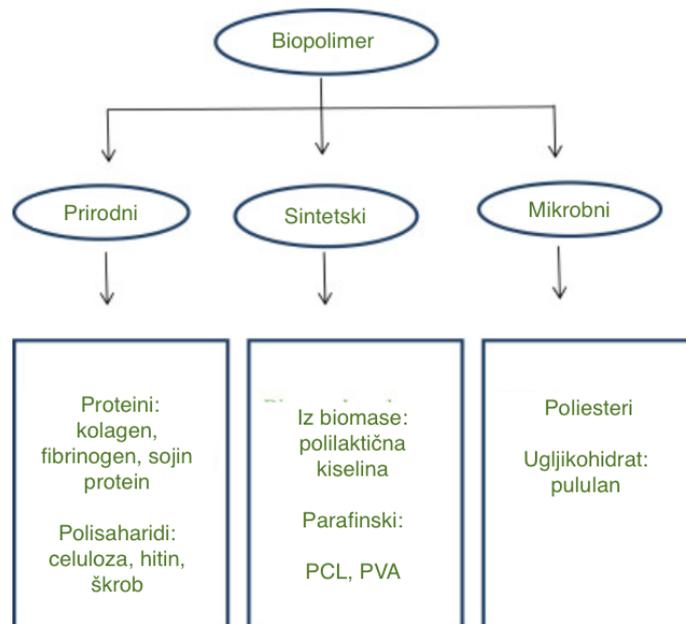
Polimeri se mogu klasificirati na mnogo različitih načina. Najosnovnija klasifikacija temelji se na podrijetlu polimera, tj. prirodni i sintetski polimeri. Ostale klasifikacije temelje se na strukturi polimera, mehanizmu polimerizacije, preparativnim tehnikama ili toplinskom ponašanju.

Polimeri mogu biti prirodni ili sintetski. Svi procesi pretvorbe koji se odvijaju u našem tijelu (npr. stvaranje energije iz unosa hrane) posljedica su prisutnosti enzima. Enzimi, nukleinske kiseline i proteini su polimeri biološkog porijekla. Njihove strukture, koje su inače vrlo složene, nisu bile shvaćene sve do nedavno. Škrob, glavna namirnica u većini kultura, te celuloza i prirodna guma, s druge strane, primjeri su polimera biljnog podrijetla i imaju relativno jednostavnije strukture od enzima ili proteina. Postoji velik broj sintetskih (umjetno stvorenih) polimera koji se sastoje od različitih skupina: vlakana, elastomera, plastike, ljepila, itd. Svaka skupina ima svoje podskupine. Podjela polimera prikazana je na slici 3, gdje je bitno uočiti da su biopolimeri podskupina prirodnih polimera, odnosno organski prirodni polimeri te podskupina sintetskih polimera koji su organsko uzgojeni (engl. planted biopolymers).



Slika 3. Proizvodi opće tehnike: T - tehnika ili postupak, P - proizvod, PO - podrijetlo. [9]

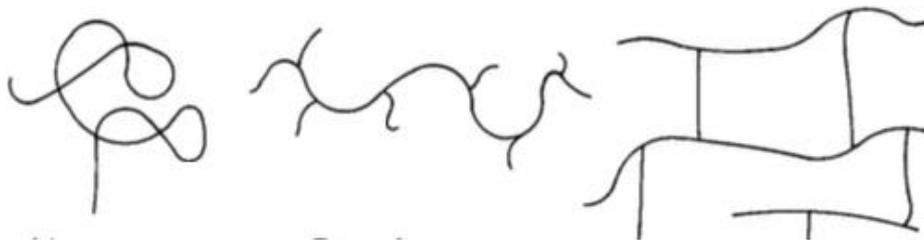
Polimeri čija je osnova proizvodnje iz prirodnih izvora, uključujući i životinjsko i biljno podrijetlo, nazivaju se biopolimeri. S druge strane, polimeri koji nastaju iz bioloških struktura, tj. sustava i tretiraju, dopunjuju ili zamjenjuju bilo koju jedinicu tijela nazivaju se biokompatibilnim polimerima. Polimeri koji se razgrađuju u biološki prihvatljive molekule klasificiraju se kao biorazgradivi polimeri. [10] Gore spomenute vrste polimera zajednički se nazivaju polimeri na biološkoj osnovi. Tipično, ovi polimeri se klasificiraju u dvije vrste: prirodni i sintetski polimeri. Prirodni biopolimeri poput polisaharida i proteina potječu iz obnovljivih ili bioloških izvora koji se sastoje od biljnih, životinjskih, mikrobni i morskih izvora, dok su sintetski polimeri poput poliestera i alifatskih polimera kemijski sintetizirani. Na temelju podrijetla, vrste biopolimera mogu se tradicionalno podijeliti u prirodne, sintetske i mikrobne biopolimere kao što je prikazano na slici 4.



Slika 4. Podjela biopolimera obzirom na podrijetlo: prirodni, sintetski i mikrobni. [10]

Polimer se formira ponavljanjem velikog broja strukturnih jedinica (mera) koji se vežu kovalentnim vezama u prikladnim uvjetima za reakciju. Bitno je razaznati koje jednostavne organske molekule imaju mogućnost tvoriti polimeri preko funkcionalnosti. Funkcionalnost molekule je kapacitet povezivanja, odnosno broj mjesta dostupnih za vezanje druge molekule u uvjetima polimerizacije. Sukladno tome, molekulu se može svrstati u monofunkcionalnu, bifunkcionalnu ili polifunkcionalnu ovisno o broju dostupnih mjesta, tj. jedno, dva ili više dostupnih mjesta. Na primjer, dodatni par elektrona u dvostrukoj vezi u molekulama stirena daje im sposobnost da uđu u

formiranje dviju veza. Stiren je dakle bifunkcionalan. Prisutnost dviju skupina koje se mogu kondenzirati i u heksametilendiaminu ( $-\text{NH}_2$ ) i u adipinskoj kiselini ( $-\text{COOH}$ ) čini svaki od ovih monomera bifunkcionalnim. Međutim, funkcionalnost kako je ovdje definirana razlikuje se od konvencionalne terminologije organske kemije gdje, na primjer, dvostruka veza u stirenu predstavlja jednu funkcionalnu skupinu. Osim toga, iako je sposobnost međusobnog povezivanja monomera obično vidljiva iz njegove strukture, funkcionalnost koja se koristi u reakcijama polimerizacije specifična je za danu reakciju.



Slika 5. Linearni, razgranati i umreženi tip strukture polimera.

Bifunkcionalne strukturne jedinice mogu stupati u dvije i samo dvije veze s drugim strukturnim jedinicama. To znači da je slijed veza između bifunkcionalnih jedinica nužno linearan. Rezultirajući polimer se kaže da je linearan, odnosno svaka ponavljana jedinica vezana je za dvije susjedne, koje su vezane u kontinuiranom nizu u lancu. Međutim, reakcija između polifunkcionalnih molekula rezultira strukturnim jedinicama koje se mogu povezati tako da tvore nelinearne strukture. U nekim slučajevima bočni rast svakog polimernog lanca može biti prekinut prije nego što lanac ima priliku povezati se s drugim lancem - nastaju razgranati polimeri. U tom slučaju, za glavne lance vezani su bočni lanci manjeg stupnja polimerizacije, a raspored i veličina tih bočnih lanaca određuju svojstva makromolekule. Polimer s kraćim bočnim lancima ima veću središnjost strukture, molekule su gušće pakirane što rezultira većom gustoćom i stupnjem kristalnosti. Modeli grananja mogu biti različiti: model zvijezde, češlja, dendridi. U drugim slučajevima, rastući polimerni lanci postaju međusobno kemijski povezani, što rezultira umreženim sustavom (slika 5). Ne postoji glavni lanac, tako da se ponavljanje jedinice spajaju u trodimenzionalnu mrežu. Lanci polimera se povezuju međusobno kovalentnim vezama, što rezultira većom toplinskom postojanošću, ali i netopljivosti takvih umreženih polimera.

Kompozitni materijali su materijali sastavljeni od dvaju ili više komponenata. Točnije, kompozitni materijali sastoje se od kontinuirane faze (matrice) i jedne ili više diskontinuiranih faza (aditiva, punila). Kompozitnim materijalima smatraju se materijali kod kojih je jasno izražena granica

između kontinuirane i diskontinuirane faze. Razvijaju se kako bi se dobila fizikalna, kemijska, mehanička i druga svojstva bolja od svojstava pojedinih komponenata. Njihova podjela najčešće se temelji na vrsti matrice, pa se tako dijele na kompozitne materijale s polimernom, metalnom i keramičkom matricom. Najčešće se za matricu koriste polimerni materijali zbog prednosti poput niske cijene, jednostavnosti obrade te raznolike primjene u različitim područjima. S obzirom na način prerade i primjene, polimerni materijali dijele se na elastomere, plastomere i duromere.

Termoplast je svaki plastični materijal s niskim talištem koji se rastali tokom grijanja, a postane čvrst kada se ohladi i može se ponovno rastaliti ili oblikovati nakon hlađenja. Proces stvrdnjavanja potpuno je reverzibilan i time se neće promijeniti fizikalna, mehanička niti kemijska svojstva materijala. Termoplasti se obično skladište kao kuglice kako bi se olakšalo taljenje tijekom procesa injekcijskog prešanja. Uobičajeni primjeri termoplasta uključuju akril, poliester, najlon i PVC. Najlon pruža jedinstvenu kombinaciju čvrstoće i otpornosti na habanje što ovu skupinu materijala čini prikladnom za niz primjena. Termoplasti su duge, linearne molekule te varijabilno mogu biti mekan i duktilan materijal. Termoplasti su jaki, otporni na skupljanje i relativno jednostavni za korištenje. Njihova inherentna fleksibilnost čini ih izvrsnim izborom za proizvođače koji zahtijevaju proizvode koji apsorbiraju udarce i koji mogu izdržati habanje, a pritom zadržati svoj oblik. Termoplasti su općenito isplativiji od duroplasta jer se lakše obrađuju. Budući da su termoplasti vrlo kompatibilni s procesima injekcijskog prešanja, idealni su za izradu ponovljivih dijelova u velikim količinama te se stoga često koriste za izradu prototipova za procjenu svojstava krajnjeg proizvoda. Na taj način se lako može iskoristiti isti materijal u procesu izrade prototipa taljenjem uz male količine otpadnog materijala. Osim toga, termoplastika je jedna od ekološki prihvatljivije plastike na tržištu, budući da se po dizajnu u velikoj mjeri može reciklirati. Kao dodatna prednost, proizvodnja s termoplastom proizvodi manje otrovnih para nego rad s duroplastom.

Za razliku od termoplasta, duroplast (termoset) je svaki plastični materijal koji se stvrdne zagrijavanjem i ne može se preoblikovati nakon procesa stvrdnjavanja. Strukturom su to umrežene makromolekule, a materijal odlikuju svojstva krutosti i tvrdoće. Tijekom stvrdnjavanja, valentne veze u polimeru se međusobno poprečno povezuju kako bi oblikovale trodimenzionalne kemijske veze koje ne pucaju, čak ni pod ekstremnom toplinom. Duroplasti se obično pohranjuju u obliku tekućina ili sirupa (smole) koji se istovremeno oblikuju i polimeriziraju u kalupu. Često nastaju umreženi materijali tijekom prerade. Termoseti se često nazivaju još i smole. Oblikovanje termoseta postiže se uslijed kemijske reakcije. Reakcija može biti egzotermna (otpušta toplinu), u tom slučaju neophodno je hlađenje kalupa. Uobičajeni primjeri duroplasta uključuju epokside, silikon i

poliuretan. Duroplasti nude širok raspon prednosti; općenito su jaki, stabilni i otporni na kemikalije, te pokazuju veliku toplinsku postojanost na ekstremnim temperaturama. Zagrijavanjem na visokim temperaturama dolazi do razgradnje materijala. Zbog svoje čvrstoće i izdržljivosti, duroplasti se često koriste kao ojačavalo za poboljšanje strukturnih svojstava drugog materijala. Među materijalima koji su najotporniji na udarce na tržištu, često se koriste za brtvljenje proizvoda radi zaštite od deformacije. Dok termoplasti nude raznolikiji raspon primjena visoke i niske funkcionalnosti, duroplasti se mogu koristiti za izradu proizvoda visokih performansi u raznim industrijama.

Neki plastomeri pokazuju veliku otpornost prema početnom stvaranju napuklina, ali vrlo malu otpornost prema njihovom širenju i zato su visoke savojne žilavosti pri ispitivanjima bez ureza, ali i vrlo niske vrijednosti zarezne udarne žilavosti. Slaba otpornost na niskim temperaturama i mala žilavost, što ukazuje na malu deformaciju pri naprezanju, ograničava uporabu plastomera u mnogim područjima. Modificiranje plastomera najdjelotvornije je dodavanjem elastomerne komponente, procesom cijepljene kopolimerizacije ili pripremom mješavina plastomera i elastomera postupkom miješanja u talini. Mješavine plastomer-elastomer višefazni su polimerni sustavi, u kojima su čestice elastomera fino dispergirane u matrici plastomera, što je osnovni preduvjet visokoj žilavosti tih materijala. Takvoj mješavini plastomerna komponenta daje krutost, tvrdoću i laku preradljivost, dok elastomerna komponenta povisuje žilavost i elastičnost materijala.

Elastomer je bilo koji gumeni materijal sastavljen od dugih lančanih molekula ili polimera koji se poprečno povezuju stvarajući makromolekulske umrežene strukture. Ovi materijali podnose velike deformacije uslijed djelovanja sile pri čemu ne dolazi do pucanja materijala, odnosno materijal u potpunosti poprima svoj prvobitni oblik nakon prestanka djelovanja sile, čime ih odlikuje visoka elastičnost. U normalnim uvjetima duge molekule koje čine elastomerni materijal su nepravilno umrežene. Primjenom sile, međutim, molekule se ispravljaju u smjeru u kojem su istegnute. Nakon oslobađanja, molekule se spontano vraćaju u svoj normalni kompaktni, nasumični raspored. Staklasti prijelaz javlja se u amorfim područjima plastomera i u elastomerima. Ispod staklišta,  $T_g$ , materijal je tvrd i krt, a iznad  $T_g$  fleksibilan zbog brzih rotacija segmenata u amorfim područjima (elastomeri su gumasti, tako da gotovo svi segmenti rotiraju). Za elastomere je karakteristična temperatura staklastog prijelaza ispod preporučene radne temperature.

### 2.1.1. Sintetski polimeri

Sintetski polimeri, ovisno o mehanizmu nastanka, mogu biti kondenzacijski, adicijski ili polimeri nastali polimerizacijom otvaranjem prstena.

- Kondenzacijski polimeri nastaju tijekom serijskih reakcija u kojima bilo koje dvije tvari (monomera, dimera itd.) reagiraju dajući veće molekule, uz izdvajanje manjih molekula kao što su voda, amonijak i dr. U pojedinačnim reakcijama reagiraju pojedine funkcionalne skupine molekula. Primjeri kondenzacijskih polimerizacija su nastajanje poliestera te poliamida. [8]
- Polimeri nastali adicijskom polimerizacijom nastaju reakcijom u kojoj se monomeri adiraju na druge monomere stvarajući brzorastući lanac, a primjeri takvih polimera su polistiren, polietilen, poli(vinil-klorid) i drugi.
- Polimerizacija otvaranjem prstena (*engl.* ring-opening polymerization) je reakcija u kojoj polimeri nastaju otvaranjem prstena monomera i to je jedna od najistraživanijih polimerizacija u svrhu razvoja hidrolitički osjetljivih polimera kao što su polifosfazeni ili poliesteri. [8]

Sintetski polimeri uglavnom podliježu hidrolitičkoj razgradnji, tj. hidrolizi odgovarajućih funkcionalnih skupina. Morfologija polimernih materijala ima glavnu ulogu pri procesu razgradnje. Razgradnja polukristalnih poliestera u vodenom mediju odvija se u dva stupnja. U prvom stupnju voda difundira u amorfnu područja pri čemu nasumično kida esterske veze. Drugi stupanj započinje kada je amorfnu fazu većinom razgrađena. Hidroliza se nastavlja tada od ruba prema centru kristalnih domena (lamela). [11] Osim hidrolize, polimere sintetskog podrijetla mogu razgraditi i enzimi. Dugački lanci polimera, kada su izloženi djelovanju enzima smanjuju svoju veličinu lanaca ili se reduciraju sve do monomera.

### 2.1.2 Prirodni polimeri

Svi procesi pretvorbe koji se događaju u ljudskom tijelu (na primjer proizvodnja energije iz hrane unijete u organizam), do njih dolazi zbog prisutnosti enzima. Enzimi, nukleinske kiseline i proteini su polimeri biološkog porijekla. Dok su njihove strukture obično vrlo kompleksne, strukture celuloze i prirodnog kaučuka, su znatno jednostavnije strukture biljnog porijekla. [10] Prirodni polimeri imaju nekoliko prednosti pred sintetskim polimerima u primjeni, a to su bioaktivnost, osjetljivost na protolitičku razgradnju (cijepanje proteina na nukleinske kiseline) i mogućnost (prirodnog) preslagivanja. Bioaktivnost ima i svoje mane, kao što su snažan imunogeni odgovor

povezan s većinom polimera, kompleksnost povezana s njihovom čistoćom te mogućnost prenošenja bolesti. Polisaharidi i poliesteri su dvije glavne skupine biopolimera koji se koriste u raznovrsnim primjenama. Najvažniji polisaharidi dobiveni iz biljaka i mikrobnih izvora su celuloza, škrob i glikogen. Primjer poliestera dobivenog iz bakterija je polihidroksibutirat (PHB), a najznačajniji polimeri životinjskog porijekla i korišteni kao biomaterijali su kolagen, hitin, kitozan i svila. [12] U istraživanjima se koriste vlakna mnogih biljaka, a neke od njih su: konoplja, slama od jute, drvo, rižine ljuskice, trska itd. Mehanička svojstva prirodnih vlakana lošija su u usporedbi sa sintetskim vlaknima poput staklenih vlakna. Prirodna vlakna imaju puno manju termostabilnost od staklenih vlakana. Raspadaju se na iznad 240°C [13], što je gornja granica temperature obrade. Trenutačno, kompoziti matrice smole ojačani prirodnim vlaknima nemaju visok tržišni udio zbog njihovih neadekvatnih mehaničkih svojstava. Stoga je pronalaženje načina za poboljšanje mehaničkih svojstava ovih kompozita važna tema mnogih istraživanja. [14]

Prirodni biopolimeri su makromolekule koje se prirodno pojavljuju u različitim organizmima. Te biopolimere sintetiziraju živi mikroorganizmi koji se sastoje od ponavljajućih jedinica povezanih međusobno kovalentnom vezom. Prirodni biopolimeri nalaze se u mikroorganizmima poput bakterija, gljivica i algi, dok su složeni polimeri poput proteina, nukleinske kiseline, masti i ugljikovodika prisutni u životinjama; celuloza, ulja, škrobovi, pa čak i poliesteri nalaze se u biljkama i nižim organizmima. Ovi polimeri dobivaju svoju industrijsku važnost zbog svoje biorazgradljivosti, biokompatibilnosti i sposobnosti sintetske modifikacije. Razvija se nekoliko metoda industrijske ekstrakcije kako bi se prirodni biopolimeri učinili dostupnima za svakodnevnu potrošnju po pristupačnim cijenama. Struktura, biosinteza, primjena i metode ekstrakcije polimera LDPE razrađeni su u sljedećim odjeljcima.

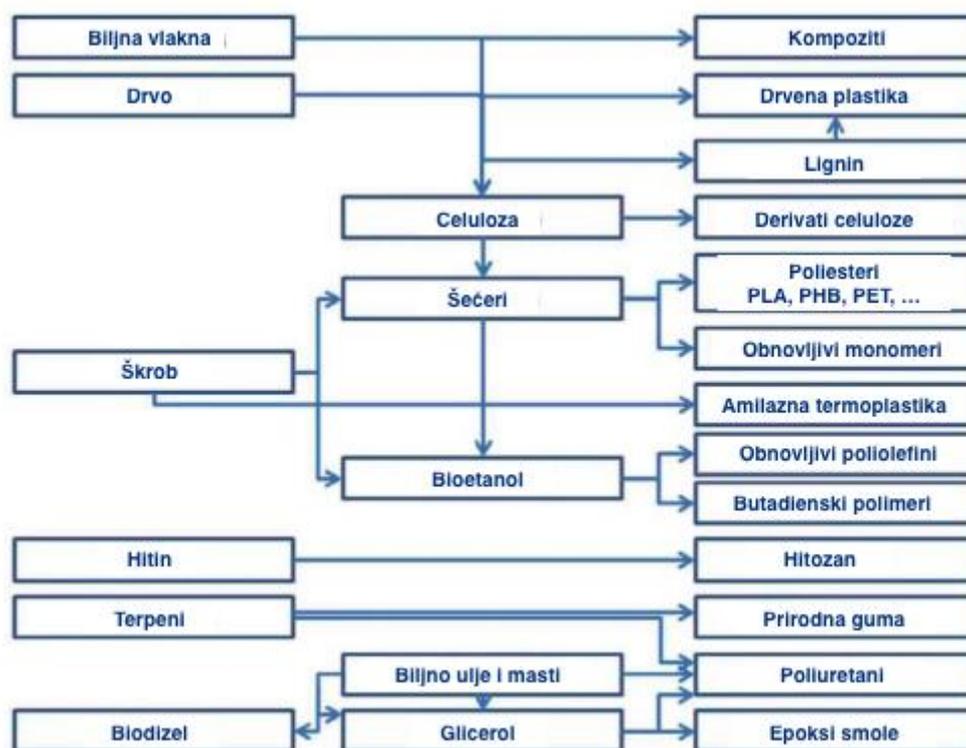
### **2.1.3 Biopolimeri**

Kao što je opisano, polimere djelimo na prirodne i sintetske, odnosno sintetske - na temelju fosilnih izvora i sintetske - na temelju bioloških izvora, te prirodne, odnosno biogene polimere. "Biopolimeri" su podvrsta polimera unutar obje glavne skupine, a karakterizira ih biorazgradivost. Prema definiciji, biopolimeri su biobazirani, biogeni i/ili biorazgradivi polimeri. Važno je razlikovati da biorazgradivost nužno ne podrazumijeva da su biološkog podrijetla (slika 6). Neki od važnijih primjera biopolimera:

- kationski polisaharidi (amonijeva skupina);
- neutralni polisaharidi;
- anionski polisaharadi (karboksilna skupina);

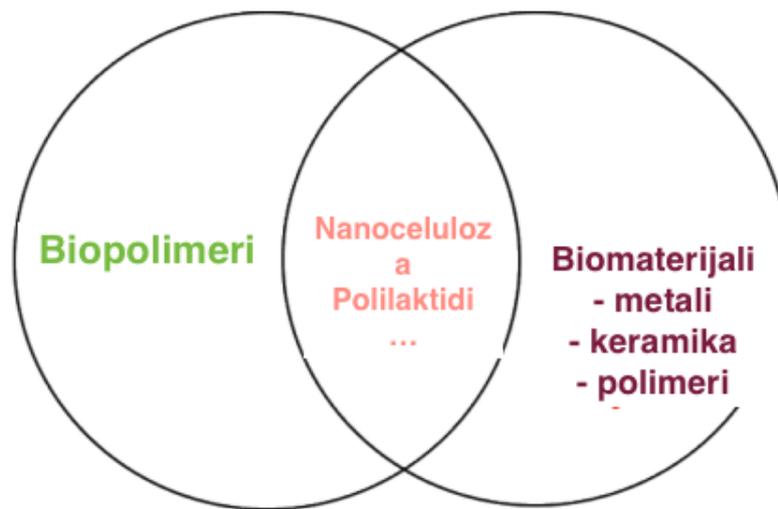
- polipeptidi i proteini;
- nukleinske kiseline (DNA, RNA);
- polifenoli.

Komercijalni značaj ovih polimera je sve veći zbog njihove izvrsne biokompatibilnosti i biorazgradljivosti. Biorazgradnju obično kataliziraju enzimi i može uključivati i hidrolizu i oksidaciju. Biopolimeri koji se koriste u inženjerstvu tkiva, ortopedskim nadomjescima i inženjerstvu nosača imaju zahtjevan utjecaj jer se razgrađuju u kiseline i druge komponente koje životinjsko tijelo može ili probaviti ili eliminirati.



Slika 6. Biorazgradivi polimeri bazirani na ugljikohidratima i terpenima, s odabranim primjerima. [15]

Biomaterijali (slika 7) su definirani kao biološke ili sintetičke tvari koja se može unijeti u tjelesno tkivo kao dio implantiranog medicinskog uređaja ili koristiti za nadomjestak organa, tjelesne funkcije i sl.



Slika 7. Mnogi polimeri spadaju u obje kategorije, odnosno mnogi biopolimeri su i biomaterijali.

Neka od važnijih svojstva biorazgradivih biomaterijala su [16]:

- materijal ne smije izazivati upalnu ili toksičnu reakciju implantata u tijelu;
- materijal mora imati odgovarajući rok trajanja;
- vrijeme razgradnje materijala mora odgovarati vremenu potrebnom za zacjeljivanje ili obnovu tkiva;
- materijal mora imati odgovarajuća mehanička svojstva tijekom primjene, tijekom i nakon razgradnje;
- produkti razgradnje ne smiju biti toksični te moraju imati mogućnost metaboličkog uklanjanja iz tijela.

Također, jednostavno prilagođavanje mehaničkih, kemijskih i toplinskih svojstava tijekom njihove ekstrakcije, sinteze ili metoda modifikacije dodatna je prednost. Industrija pakiranja, kozmetika, konci, zubne primjene kao što su paste za umjetne zube i ispune, fotografija, proizvodnja materijala, industrija hrane i pića samo su neka područja primjene biopolimera. Kao rezultat povećane važnosti biorazgradivih i biokompatibilnih polimera u današnjem svijetu, bitno je usporediti polimere obzirom na izvor, strukturu, svojstva, puteve biosintetske ili kemijske sinteze, metode ekstrakcije i primjene.

Tablica 1. Klasifikacija plastike obzirom na izvor [17]

	Biobazirana plastika (obnovljivi izvori)	Plastika bazirana na ulju (izvor: nafta)
Biorazgradiva plastika	polilaktična kiselina (PLA) polihidroksi-alkanoat (PHA) derivati polisaharida (niski stupanj supstitucije) poli(amino kiselina)	poli(e-kaprolakton) (PCL) poli(butilen sukinat/adipat) (PBS/A) poli(butilen adipat-ko-tereftalat) (PBA/T)
Bionerazgradiva plastika	derivati polisaharida (visoki stupanj supstitucije) poliol-poliuretan bio-polietilen (bio-PE) bio-poli(etilen tereftalat) (bio-PET)	polietilen (PE) polipropilen (PP) polistiren (PS) poli(etilen tereftalat) (PET)

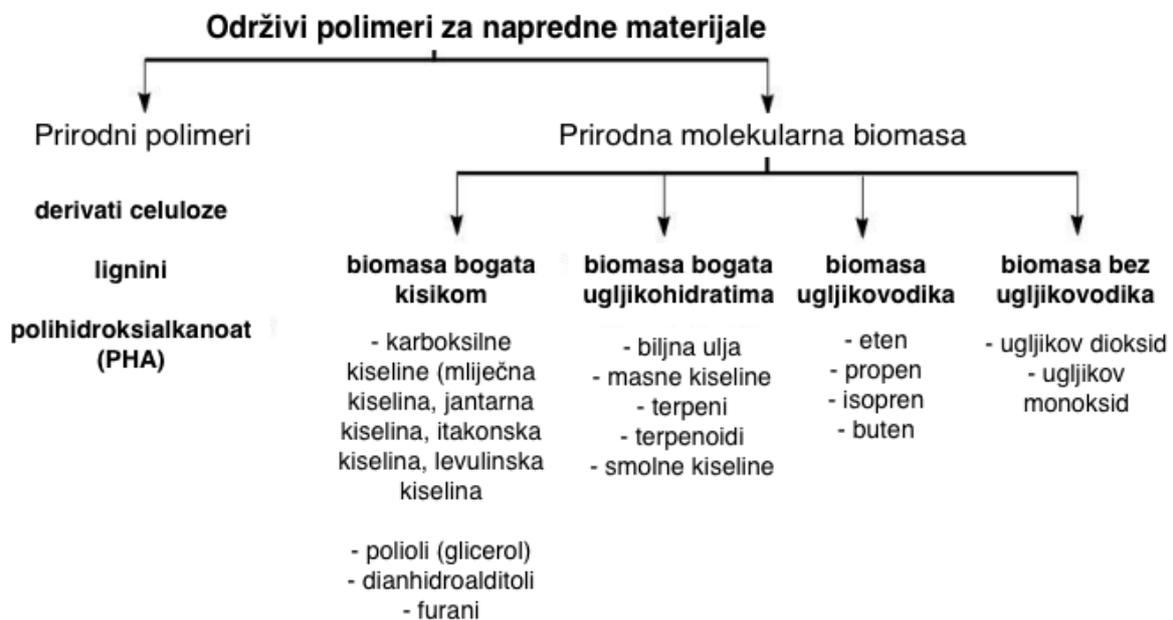
Biorazgradivost je definirana kao postepeni raspad materijala posredovan specifičnom biološkom aktivnošću. Biorazgradnja je prema njemačkoj standardnoj metodi ispitivanja kompostabilnosti plastike definirana preko uvjeta da više od 60% organskog ugljika mora biti pretvoreno unutar najdulje šest mjeseci; štoviše, u stvarnim uvjetima kompostiranja više od 90% plastike mora se razgraditi na fragmente veličine ne veće od 2 mm (DIN V 54909). [19] Biorazgradljivost materijala je neovisna o podrijetlu materijala.

Kada se govori o biorazgradivim polimerima, tada se smatra da su to materijali koji imaju mogućnost obavljanja određenih funkcija tijekom vremena nakon čega se počinju razgrađivati. Razgradnja je praćena kontroliranim mehanizmima, a produkti se lako eliminiraju iz tijela metaboličkim putem. Na ovaj način biorazgradnja smanjuje moguće komplikacije do kojih bi došlo uslijed dugoročne prisutnosti stranih materijala u tijelu ili potrebu za novom operacijom kako bi se implantat nakon određenog vremena uklonio iz tijela. [12]

Bitni čimbenici biorazgradnje su:

- Kontrola brzine biorazgradnje i početna funkcija;
- Produkti raspada (kiseli produkti);
- Enzimi koji kataliziraju razgradnju (polihidroksibutirijat depolimeraza, celulaze, itd.);
- Dodatni sintetski enzimi;
- Ravnotežna polimerizacija.

Tijekom procesa razgradnje, enzimi prvo difundiraju kroz otopinu do površine polimernog materijala. Zatim se adsorbiraju na površinu i kataliziraju reakciju razgradnje nakon čega produkti razgradnje prelaze u otopinu. [12] Primjer biorazgradivog polimera je škrob koji nastaje povezivanjem monomera glukoze  $\alpha(1\rightarrow4)$  glikozidnom vezom. U ljudskom tijelu škrob razgrađuju enzimi amilaze i to tijekom 20 – 60 min. [19] Celuloza, drugi derivat glukoze, za razliku od škroba nije razgradiva u ljudskom organizmu. [19] Biokompoziti se sastoje od biorazgradljivog polimera koji predstavlja matricu (kontinuiranu fazu) i prirodnih vlakana kao ojačavala (diskontinuirana faza). Budući da su obje komponente biorazgradljive, očekuje se da će i konačni produkt, kompozit također biti biorazgradljiv.



Slika 8. Podjela biopolimera za napredne tehnologije i materijale. [19]

Kao što je vidljivo na slici 8., biopolimeri se mogu podijeliti na lignoceluloznu biomasu i prirodnu masu. Lignocelulozna biomasa je najzastupljeniji obnovljivi polimer, a dobiva se fermentacijom mikroorganizama ili iz prirodnih polimera koji grade biljke. Biljke se u najvećem djelu grade od: celuloze, odnosno C6- i C5-šećera koji nastaju polimerizacijom glukoze, hemiceluloze, polimera glukoze i ksiloze, te lignina, visoko umreženog polimera građenog od supstituiranih fenola. Uz to, u sastavu biljke možemo pronaći i lipide, šećere, terpene, smole, škrob, smolu i gumu. [19]

S druge strane, molekularna biomasa izravno dobivena iz prirode se prema podrijetlu prirodne molekularne biomase, može klasificirati monomere u četiri različite kategorije na temelju sastava, odnosno udjela vodika, ugljika i kisika (slika 8):

1. Molekularna biomasa bogata kisikom, s molarnim omjerom C/O manje od proizvodnog broja 5,0: uključuje karboksilne kiseline, poliole, dianhidroalditole i furane;
2. molekularna biomasa bogata ugljikovodikom, s omjerom C/O većim od 5,0: uključuje biljna ulja, masne kiseline, terpene, terpenoide i smolne kiseline;
3. molekularna biomasa ugljikovodika: uključuje bioeten, biopropen i bioizopren;
4. molekularna biomasa bez ugljikovodika: uključuje ugljični dioksid i ugljični monoksid.

Biljna ulja su među najzastupljenijom molekularnom biomasom te ih većina sadrži trigliceride koji se sastoje od molekule glicerola i masnih kiselina. Upotrebljavaju se za izradu raznih monomera za polimerizaciju. [7]

Molekularna biomasa bogata kisikom koja zadovoljava uvjet omjera ugljika i kisika  $C/O < 5,0$  uključuje spojeve kao što su karboksilne kiseline, furani, polioli i dianhidroalditoli. Većina karboksilnih kiselina je pripremljena fermentacijom ugljikohidrata poput glukoze. Glukoza se proizvodi od škroba, celuloze, saharoze i laktoze enzimatskom hidrolizom ili iz drvene biomase kemijskim transformacijom. U skupini karboksilnih kiselina razlikujemo kiseline kao što su mliječna kiselina, jantarna kiselina, itakonska kiselina i levulinska kiselina. Monomere karboksilne kiseline možemo podijeliti na cikličke monomere za otvaranje prstena polimerizacija (ROP) i difunkcionalne monomere (npr. dikiseline, diesteri, diamini, dioli) za kondenzacijsku polimerizaciju. Oba monomera dovode do stvaranja alifatskih poliestera ili poliamida. Mliječna kiselina je najproučavanija karboksilna kiselina iz prirodnih izvora s velikim uspjehom u komercijalizaciji: proizvodnja poli(mliječne kiseline) (PLA). Trenutno se radi intenzivno na poboljšanju svojstva PLA, naročito po pitanju krutosti PLA i niskog staklišta ( $T_g$ ) PLA. [7]

Molekularna biomasa bogata ugljikovodikom, s omjerom C/O većim od 5,0 je najzastupljenija i najjeftinija molekularna biomasa. [7] Pored kolesterola i vitamina, ova skupina uključuje i biljna ulja i masne kiseline. Biljna ulja su tekući spojevi dobiveni na sobnoj temperaturi iz biljke. Među raznim biljnim uljima najviše uobičajeno korištena ulja za sintezu polimera su laneno ulje te suncokretovo, sojino, ricinusovo, palmino i maslinovo ulje. [7] Glavne komponente biljnih ulja su trigliceridi, koji obično imaju tri esterske veze, koje mogu hidrolizirati glicerol i tri masne kiseline. Stupanj nezasićenosti masnih kiselina je najvažniji parametar koji diktira svojstva (i fizikalna i kemijska) biljnih ulja.

Molekularna biomasa ugljikovodika je važna zbog velike dostupnosti i utjecaja koji imaju na svakodnevni život, a u ovu skupinu spadaju spojevi poput etilena, propilena i izoprena. Istraživanje njihove proizvodnje iz obnovljivih izvora je važan napredak, zbog velikog potencijala primjene u

industriji, iako je još uvijek u ranom stadiju. Etilen je jedna od najvažnijih petrokemijskih spojeva za proizvodnju mnogih najvažnijih polimera kao što su polietilen visoke i niske gustoće, poli- (vinil klorid), polistiren, poli(etilen tereftalat), itd. Propilen je druga najveća naftna kemikalija, za koju postoje mnogi putevi za pretvaranje biomase u propilen. [7]

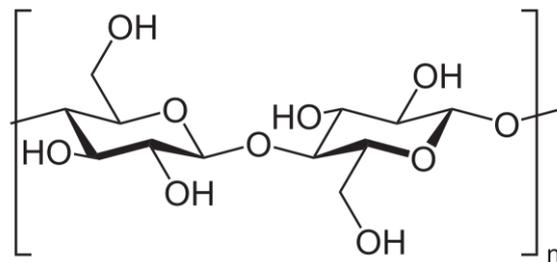
Zadnja skupina je molekularna biomasa bez ugljikovodika, u koju spadaju ugljikov dioksid i monoksid. Ugljikov dioksid je široko rasprostranjen, obnovljivi i nezapaljivi plin. Kao obnovljivi prirodni resurs, ugljikov dioksid ima nisku cijenu i nije toksičan, što ga čini obećavajućim izvorom za kemijsku sintezu, posebno za sintezu polimera. [7] Zbog svoje inertnosti, CO<sub>2</sub> se obično kombinira s visoko reaktivnim reagensima, i reakcije se obično izvode s posebnim katalizatorima. Trenutno jedno od najzanimljivijih područja istraživanja u korištenju CO<sub>2</sub> je sinteza polikarbonata i poliuretana. U ovim se procesima CO<sub>2</sub> koristi kao monomer i kopolimerizira s epoksidom. Mnoge publikacije izvještavaju o reakciji CO<sub>2</sub> s epoksidom za stvaranje polikarbonata zbog njihovog potencijala primjene kao materijala za pakiranje i inženjerske termoplastike. [19,20]

Biopolimeri izravno izdvojeni iz biomase su: polisaharidi (termoplastični škrob, celuloza i njeni derivati, lignocelulozna vlakna, hitin, guma, itd.), polipeptidi (gluten, protein soje, kolagen). Biopolimeri proizvedeni direktno iz prirode ili genetski modificiranih organizama su: mikrobni poliesteri (PHA, PHB), bakterijska celuloza (BC), biopolimeri (poliesteri) sintetizirani iz biodegradiranih monomera (PLA, PGA). Sintetski biopolimeri su: alifatski poliesteri (poliglikolna kiselina (PGA), polilaktidna kiselina (PLA) i njihovi kopolimeri, PBS).

### **2.1.3.1 Celuloza**

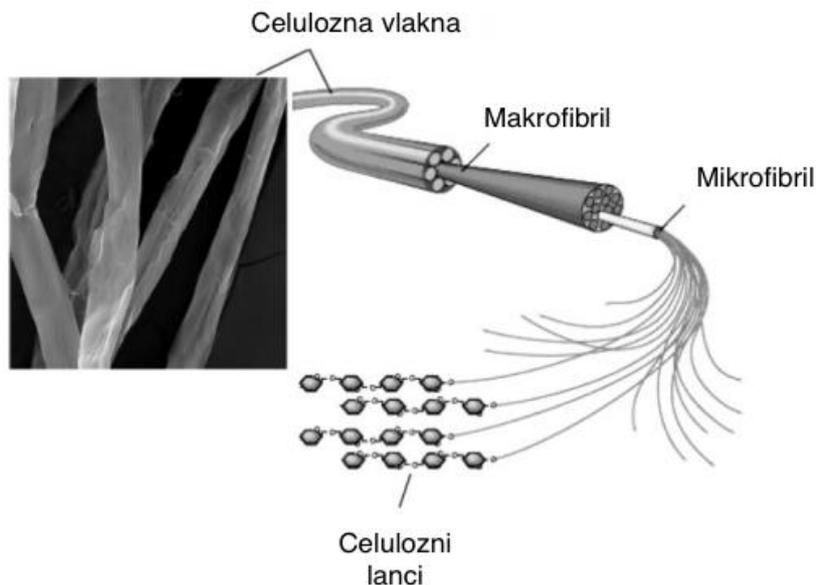
Celuloza je najzastupljeniji prirodni polimer. Prisutna je u svim biljkama i prožima strukturu biljaka u potpunosti. Sa svoje tri hidroksilne skupine, celuloza ima mogućnost stvaranja velikog broja vodikovih veza. Jake međumolekulske sile te pravilna struktura polimera rezultiraju neuobičajeno visokim stupnjem kristalnosti. Talište celuloze daleko je iznad temperature njezine razgradnje. Topivost polimera je vrlo niska; dobivanje otopine celuloze je vrlo neizgledno osim ako se ne formira prvo kemijski derivat celuloze. Međutim, celuloza bubri u otapalima koja stvaraju vodikove veze, uključujući vodu. Bubrenje je, naravno, ograničeno na amorfna područja strukture. Kada se izvorna celuloza otopi kemijskom reakcijom i zatim ponovno istaloži kao čista celuloza, proizvod je poznat kao regenerirana celuloza. Također, za razliku od poliolefina, celuloza se ne može termoplastično preraditi.

Celuloza je polisaharid  $(C_6H_{10}O_5)_n$  (slika 9), sastavljen od nerazgranatih polimernih lanaca povezanih D-glukopiranozilnih jedinica (anhidroglikoznih jedinica). Skupine celuloznih lanaca povezanih vodikovom vezom nazivaju se fibrili. Zbog snažne sklonosti između međumolekulskih vodikovih veza, snopovi molekula celuloze nagomilavaju se u mikrofibrile, koji formiraju ili vrlo uređena (kristalna) ili manje uređena (amorfn) područja. Mikrofibrili se dalje nagomilavaju u fibrile i konačno u celulozna vlakna (slika 10). [20]



Slika 9. Kemijska struktura celuloze.

Zbog svojih vodikovih veza, celuloza tvori otpornu mrežu mikrofibrila, što ju čini čvrstom. Kako bi se postigla termoplastičnost, celuloza se treba modificirati bez značajnog utjecaja na njezina prirodna svojstva. Najčešće se primjenjuje tehnologija gdje se molarna masa celuloze najprije kontrolirano podešava, nakon čega slijedi kemijska obrada te se na kraju proizvodnje dobiva termoplastični materijal.



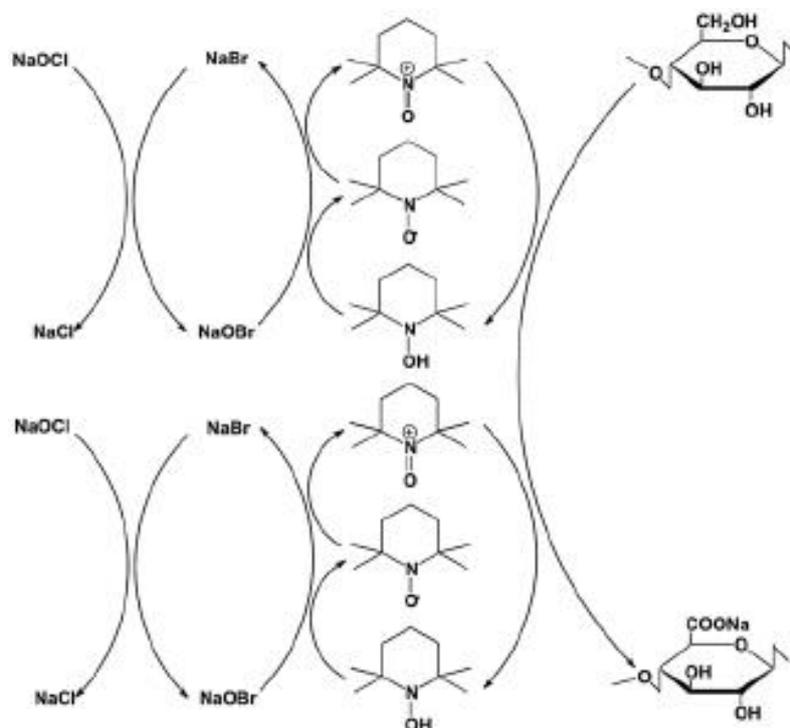
Slika 10. Prikaz gomilanje celuloznih lanaca u celulozna vlakna.

Jedan od derivata celuloze su vlakna viskoze koja se proizvode od vlakana regenerirane celuloze. Proces proizvodnje viskoze sastoji se od tri koraka: 1) dobivanje otopine za *spinning* (pređenje) (viskoza), 2. *spinning* (pređenje) filamenata, 3. naknadna obrada vlakana. Kemijski je identična celulozi, ali ima drugačiju kristalnu rešetku (hidrat celuloze). Dostupna je u obliku celuloznih vlakana i celuloznih listova (celofan). Viskoza ima široku primjenu u medicini i tehnologiji, a najpoznatija je kao polusintetička vrsta tkanine koja se koristi kao zamjena za svilu, jer ima sličan zastor i glatkoću kao taj luksuzni materijal.

Celuloid je derivat nanoceluloze pomiješan s kamforom. Primjenjuje se za izradu raznih predmeta kao što su češljevi, igračke (naročito dječje lutke), glazbeni instrumenti, loptice za stolni tenis, a najšira primjena celuloida je za izradu transparentnog nosača za fotofilm. Nanoceluloza se dobiva iz celuloznih nanovlakana.

Nanoceluloza je posljednjih godina dobila veliku pozornost zahvaljujući svojim izvrsnim fizičkim i biološkim svojstvima, kao što su velika krutost i čvrstoća, velika specifična površina, biokompatibilnost i biorazgradivost te netoksičnost. Korištenje prirodno dobivene nanoceluloze kao građevnog materijala za funkcionalne materijale pruža alternativni način za smanjenje ovisnosti o sintetičkim polimerima na bazi nafte. [21] Trenutačno postoje uglavnom tri vrste nanoceluloze biljnog podrijetla s različitim veličinama i omjerima: nanokristali celuloze (CNC), nanofibrilirana celuloza (NFC) i mikrofibrilirana celuloza (MFC) te bakterijskog podrijetla tzv. bakterijska celuloza (engl. bacterial cellulose, BC). Bakterijska celuloza (BC) je prirodni biomaterijal koji sintetiziraju bakterije. Nanoceluloza se dobiva iz bilo kojeg celuloznog materijala, najčešće je to drvena masa. Mehaničke metode obrade uključuju korištenje homogenizatora, koji može biti visokotlačni ili ultrazvučni homogenizator. Za delaminiranje staničnih stijeki i oslobađanje vlakana koristi se velika količina energije, a zatim slijedi prethodna obrada (enzimska ili mehanička). Nanoceluloza posjeduje jedinstvenu strukturu trodimenzionalne mrežaste mreže tkane od celuloznih nanovlakana koja joj daje izvrsna mehanička svojstva, visoku sposobnost zadržavanja vode i izvanrednu stabilnost suspenzije. Mehanička svojstva nanoceluloze značajno su bolja od mnogih drugih metala i materijala koji se koriste u industriji, kao što je slučaj velike vlačne čvrstoće (otprilike ~500 MPa, što je vrijednost slična aluminiju). Također, nanoceluloza ima i veliku krutost (između 140 i 220 GPa, bolja krutost od staklenih vlakana) te ima omjer snage i težine do 8 puta veći od nehrđajućeg čelika. [21] Uz to posjeduje podesiva svojstva barijere, odnosno sposobnost stvaranja guste mreže vlakana te veliku kristalnost. NFC filmovi pokazuju bolja mehanička i optička svojstva u usporedbi s MFC filmovima. Međutim, MFC filmovi imaju bolja antikorozivna svojstva na djelovanje kisika i

vodene pare. I MFC i NFC filmovi izvrsne su barijere na djelovanje mineralnog ulja, koje se koristi u običnim tiskarskim bojama, i diklorobenzena, uobičajenog otapala koje se koristi u funkcionalnim tiskarskim bojama. [21] Također je utvrđeno da su svojstva barijere na djelovanje biljnog ulja iznimno dobra i za NFC i za MFC filmove. [21]



Slika 11. Shema TEMPO-posredovanog mehanizma oksidacije hidroksimetilnih skupina celuloze. [22]

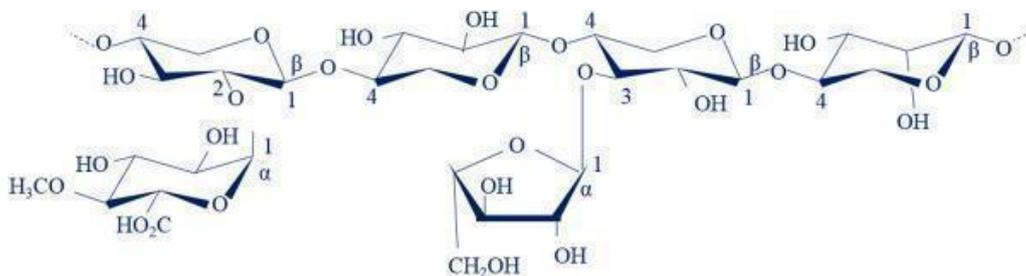
Neke od bitnijih modifikacija celuloze su nekovalentna modifikacija površine, sulfoniranje, TEMPO-posredovana oksidacija te esterifikacija. Skraćenica TEMPO označava 2,2,6,6-tetrametilpiperidin-1-oksil radikal koji inicira razdvajanje individualnih celuloznih vlakana, odnosno kida mrežu -OH veza i oksidira hidroksilne u karboksilne skupine. [22] Mehanizam se provodi u prisustvu NaOCl i NaBr. Na slici 11 prikazan je mehanizam TEMPO-posredovanog mehanizma oksidacije hidroksimetilnih skupina celuloze.

Nanoceluloza se primjenjuje za proizvodnju: papira i kartona, kompozita (za poboljšanje mehaničkih svojstva), hrane (niskokalorična zamjena, zgušnjivači), kozmetičkih proizvoda (maskara, gelovi za kosu), higijenski i upijajući proizvodi (koristi se u kombinaciji sa superapsorberima), nafte (tekućina za lomljenje), medicinskih i farmaceutskih proizvoda (higijenski ulošci, zavoji za rane, matrice za 3D staničnu kulturu, filter medij za transfuziju krvi bez leukocita).

### 2.1.3.2 Hemiceluloza

Hemiceluloza, biopolimer koji se nalazi u lignoceluloznoj biomasi, drugi je pored celuloze najzastupljeniji u prirodi. Stupanj polimerizacije jedinica glukoze u hemicelulozama je u rasponu od 100 - 200 jedinica, što je znatno niže od celuloze. Struktura hemiceluloze je složenija od celuloze i sadrži mnogo ogranaka, s acetilnim skupinama kao najzastupljenijom skupinom. Hemiceluloze su polisaharidi u stjenkama biljnih stanica koji imaju beta-(1→4)-povezane okosnice s ekvatorijalnom konfiguracijom. Hemiceluloza obuhvaća skupinu polisaharida sastavljenih kombinacijom 5- i 6-ugljikovih prstena šećera, a njen najčešći molekularni oblik prikazan je na slici 12. Hemiceluloze uključuju ksiloglukane, ksilane, manane i glukomanane te beta-(1→3,1→4)-glukane. Ovi tipovi hemiceluloza prisutni su u stjenkama stanica svih kopnenih biljaka, osim beta-(1→3,1→4)-glukana, koji su ograničeni na Poales (travolika biljka) i nekoliko drugih skupina. Detaljna struktura hemiceluloze i njezina zastupljenost uvelike variraju između različitih vrsta i tipova stanica. [23]

Najvažnija biološka uloga hemiceluloze je njezin doprinos jačanju stanične stijenke interakcijom s celulozom i u nekim stjenkama, s ligninom. Ove se značajke raspravljaju u odnosu na široko prihvaćene modele primarne stijenke. Hemiceluloza se sintetizira pomoću glikoziltransferaza smještenih u Golgijevim membranama. Poznate su mnoge glikoziltransferaze potrebne za biosintezu ksiloglukana i manana. Nasuprot tome, biosinteza ksilana i beta-(1→3,1→4)-glukana ostaje vrlo nedokučiva, a nedavne studije dovele su do više pitanja nego odgovora. [23] Hemiceluloza se u tvrdom drvu uglavnom sastoji od podjedinica pentoze, odnosno ksiloze. U mekom drvetu hemiceluloza se sastoji od podjedinica heksoze kao što su glukoza, manaza i galaktoza. Općenito, hemiceluloza je amorfna, mekana i hidrolizirana razrijeđenim kiselinama i bazama, ili čak enzimima hemicelulazom [24].

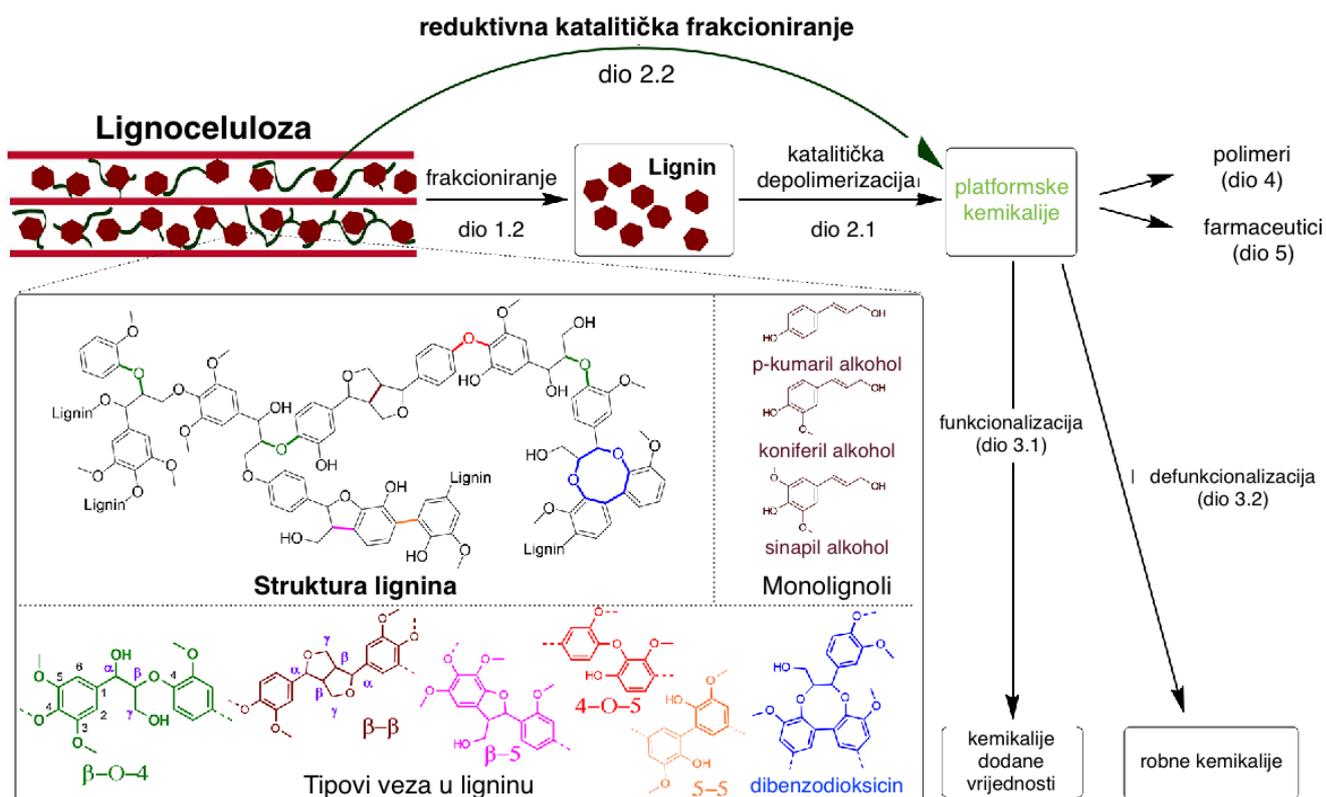


Slika 12. Kemijska struktura hemiceluloze (ksilana) koja se sastoji od ksilopiranoznog kostura, s glukuronskom kiselinom (1→2) i arabinofuranozom (1→3) kao bočnim ograncima. [24]

Hemiceluloze su važni polisaharidi u biljnim stanicama s određenom bioaktivnosti, a hidrogelovi na bazi hemiceluloze sintetizirani novim metodama se primjenjuju u kontroliranom pozicioniranju lijekova, obradi vode i drugim područjima.

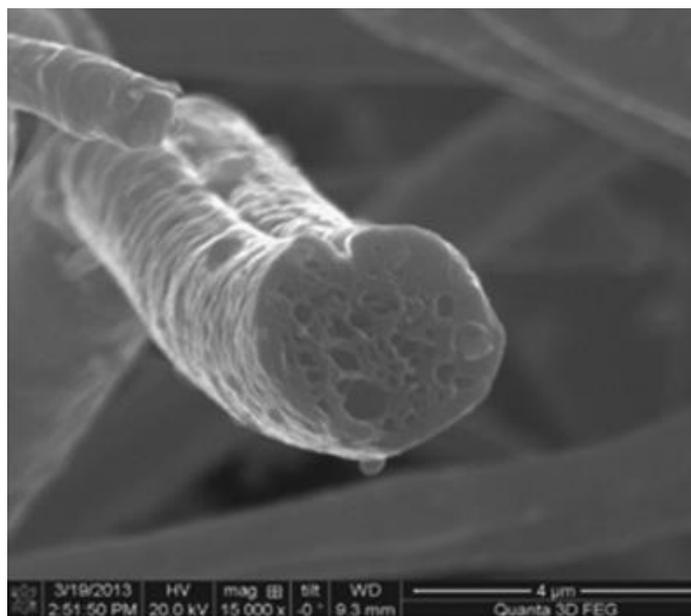
### 2.1.3.3 Lignin

Lignin je kompleksni polimer s alifatskim i aromatskim konstituentima koji biljkama daje krutost, što ga čini potpuno netopljivim u većini otapala i ne može se razgraditi do monomernih jedinica. Lignin je potpuno amorfan i hidrofobne je prirode. Smatra se da kompleks, trodimenzijski kopolimer alifatskih i aromatskih konstituenata vrlo velike molekulske mase, a najvjerojatnija kemijska struktura prikazana je na slici 13. Identificirane su hidroksilne, metoksilne i karboksilne skupine. Ovaj polimer nastaje kao otpadni proizvod kod proizvodnje papira, stoga je jeftin i dostupan u velikim količinama. [25] Lignin se može kategorizirati u tri vrste: lignin tvrdog drveta, lignin mekog drveta i lignin trava. Lignin tvrdog drva koristi se kao izvor za dobivanje karbonskih vlakana. [26]



Slika 13. Prikaz strukture lignina i najčešćih veza u ligninu. (lijevo) Reprerzentativna struktura lignina koja prikazuje tipične monomer jedinice lignina i spojeve na koje nailazimo. (desno) Opći kemijski put za depolimerizaciju lignina i primjenu platformskih kemikalija izvedenih iz lignina. [27]

Ugljik dobiven iz lignina proučavan je za primjenu kod elektrokemijskog skladištenja energije, kao što su litij-ionske baterije. Ligninski ugljik pokazuje izvrstan kapacitet skladištenja litija i adekvatnu sposobnost brzine zbog svoje jedinstvene hijerarhijske porozne strukture (slika 14). [26] Gustoće struje dobivene kod ispitivanja naboja kod punjenja i pražnjenja pokazuju da ugljik dobiven iz lignina ima stabilnu cikličku izvedbu. Nakon 5000 ciklusa punjenja/pražnjenja ugljika dobivenog iz lignina, ostalo je više od 96% zadržavanja kapaciteta, pokazujući potencijal ugljika dobivenog iz lignina u području elektrokemijskog skladištenja energije. [25]

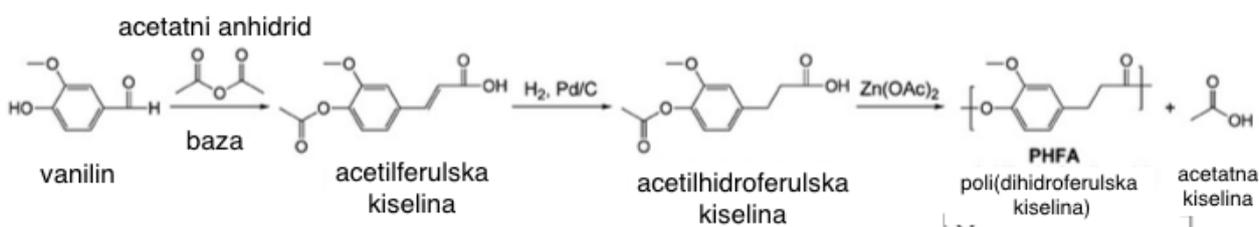


Slika 14. SEM mikrografija lignoceluloznih nanofibrila s PAN jezgrenom vlaknom. [26] Porozno jezgreno vlakno dobiva se od ligninskih i celuloznih nanofibrila. [25]

Poroznost karbonskih vlakana dobivenih od lignina doprinosi većoj sposobnosti pohrane energije, boljoj toplinskoj stabilnosti i nižoj cijeni. Karbonska vlakna dobivena iz lignina pomiješana s polimljičnom kiselinom (PLA) pokazala su smanjenu čvrstoću pri povećanju sadržaja PLA, zbog nastanka mikropraznina koje se nalaze na površini vlakana prilikom isparavanja PLA. [26] Praznine djeluju kao točka koncentracije naprezanja i lome vlakno prije primjene maksimalnog opterećenja. Bitno je naglasiti da lignin odlikuje tlačna čvrstoća, za razliku od celuloze koja ima veću vlačnu čvrstoću. Iz lignina se može sintetizirati široki spektar raznolikih aromatskih spojeva (koji sadrže alifatske i fenolne -OH skupine). Glavni prekursori za kemijske reakcije su kumarni alkohol, koniferni i sinapilni alkohol. Ciklus prerade lignoceluloze u lignin uključuje razdvajanje (koje može i biti reduktivno katalitičko razdvajanje), a zatim slijedi katalitička depolimerizacija gdje se

dobivaju platformske kemikalije kao što su polimeri i farmaceutske tvari (slika 13). Daljnjom funkcionalizacijom, odnosno defunkcionalizacijom dobivamo vrijednosne kemikalije, odnosno goriva i proizvode velike zapremnine. Vanilin je trenutno jedan od rijetkih molekularnih fenolnih spojeva proizvedenih u industrijskim razmjerima iz biomase lignina. Stoga, ima potencijal postati ključni međuprodukt za sintezu polimera na biološkoj osnovi, za koje su potrebni aromatski monomeri da bi se postigla dobra termo-mehanička svojstva. Mnoga istraživanja fokusiraju se na ispitivanje mogućnosti za širu upotrebu vanilina. kao potencijalno novog ključnog spoja za kemijsku industriju. [28]

Na slici 15 prikazan je proces kemijske pretvorbe vanilina do poli(dihidroferulične) kiseline, kao bio-alternativu najčešće korištenoj plastici - polietilenu tereftalatu (PET).



Slika 15. Proces kemijske pretvorbe vanilina do poli(dihidroferulične) kiseline. [29]

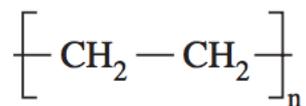
## 2.2 Primjena biopolimera - kompoziti linearnog polietilena niske gustoće (LLDPE) i rižinih ljuskica (RLJ)

Kao što je već rečeno, kompozitni materijali su materijali sastavljeni od dvaju ili više komponenata. Za stvaranje biopolimera, koristi se matrica od polietilena (najčešće LLDPE), odnosno termoplastični materijal niže temperature taljenja, kako bi se ublažila toplinska razgradnja biološke komponente, odnosno u ovom slučaju rižinih ljuskica.

### 2.2.1 PE - Politetilen

Polietilen (PE), polimer s amorfnom i kristalnom strukturom, je najzastupljeniji plastični materijal. Od 2017. godišnje se proizvede preko 100 milijuna tona PE, što čini 34% ukupnog tržišta plastike. [30] Polietilen ima najjednostavniju strukturu od bilo kojeg drugog polimernog materijala. Molekularna struktura PE može se vidjeti na slici 16. [31] Osim niske cijene, polietilen posjeduje izvrsna električna izolacijska svojstva, vrlo dobru kemijsku otpornost, dobru obradivost. Značajna

mehanička i fizikalna svojstva polietilena su žilavost i veliki modul elastičnosti. S povećanjem gustoće, dolazi do povećanja modula elastičnosti, krutosti i tvrdoće dok se udarna žilavost smanjuje.



Slika 16. Molekularna struktura polietilena.

PE je obično mješavina sličnih polimera etilena s različitim vrijednostima  $n$ . PE je termoplast; međutim, može postati duroplast kada se modificira (kao što je umreženi PE). [32] PE se klasificira prema gustoći i stupnju grananja. Njegova mehanička svojstva značajno ovise o varijablama kao što su stupanj i vrsta grananja, kristalna struktura i molekulska masa. Postoji nekoliko vrsta PE, a stupanj grananja različitih vrsta PE može se shematski prikazati kao na slici 17. [33]

Polietilen je bijeli, voskasti i prozirni materijal, a odlikuju ga i svojstva mekosti, žilavosti, niske gustoće te ima izvrsna dielektrična svojstva. Prozirnost materijala opada s povećanjem kristalnosti, a pod određenim stupnjem kristalnosti, prozirnost se povećava s povećanjem molekulske mase. [31] Podržava gorenje i lako je zapaljiv. PE ima prilično nisku vrijednost zapaljivosti, koju Nacionalna udruga za zaštitu od požara daje kao 1 (blaga); također, temperature bljeskalice i temperature samozapaljivosti prijavljene su kao 409°C i 430°C za PE. [31] Raspon tališta polietilena se kreće između 132°C i 135°C za HDPE, odnosno oko 112°C za LDPE. Na sobnoj temperaturi nije topljiv u uobičajenim otapalima. Njegova apsorpcija vode je mala, ali se može polako otopiti u nekim organskim otapalima zbog svoje linearne strukture. Na temperaturama višim od 70°C se otapa u organskim otapalima kao što je toluen, trikloretilen i dr. Optimalna radna temperatura doseže iznose od 70 do 100 °C. [31] Osim toga, PE ne bubri i dobar je električni izolator. [31]

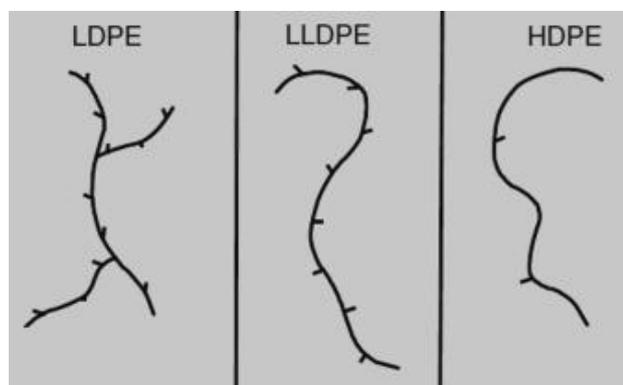
Međutim, polietilen je vrlo osjetljiv na naprezanja iz okoline (kemijska i mehanička) i ima slabu toplinsku otpornost. Svojstva polietilena variraju ovisno o vrsti što naknadno ovisi o njegovoj molekulskoj strukturi i gustoći. Enkapsulacija PE doprinosi remedijaciji kada se koristi kao stabilizator. [34] S druge strane, PE može izgubiti svoju plastičnost i postati lomljiv pod ultraljubičastim uvjetima [35]. Sukladno ovim poznatim svojstvima, mnoga istraživanja su pokazala da polimerni nanokompozit PE/TiO<sub>2</sub>, koji je sintetiziran imobilizacijom praha TiO<sub>2</sub> na pjenastom PE listu, može razgraditi razne organske tvari, kao što su mnoge organske boje i metilensko plavilo [36], te je pogodan za pročišćavanje otpadnih voda. [31, 36].

### 2.2.1.1 Vrste polietilena

Etilen se može polimerizirati nizom postupaka za proizvodnju različitih varijanti polietilena. Komercijalno najvažniji od ovih polimera su polietilen niske gustoće (LDPE); polietilen visoke gustoće (HDPE); i, u novije vrijeme, linearni polietilen niske gustoće (LLDPE) i polietilen ultra visoke gustoće (UHDPE). Prvi komercijalni polimer etilena bio je niskokristalni (razgranati) polietilen niske gustoće (LDPE). [34] LDPE se proizvodi masovnom polimerizacijom slobodnih radikala uz upotrebu tragova kisika ili peroksida (benzoiil ili dietil), a ponekad i uz hidroperoksid i azo spojeve kao inicijatore reakcije. Da bi se dobio proizvod visoke molekulske mase, nečistoće kao što su vodik i acetilen, koji djeluju kao sredstva za prijenos lanca, moraju se pažljivo ukloniti iz monomera. [34] Različiti tipovi polietilena razlikuju se po stupnju razgranatosti, odnosno po strukturi, kao što je prikazano na slici 17. [37]

Polimerizacija se provodi ili u visokotlačnim reaktorima tipa tornja (autoklavi) ili u kontinuiranim cjevastim reaktorima na temperaturama do 250°C i pri tlakovima između 1000 i 3000 atm. [34] Egzotermna toplina polimerizacije (oko 25 kcal/mol) kontrolira se provođenjem polimerizacije u fazama od 10 do 15% konverzije. [8] Polimerizacija etilena u otopini s benzenom i klorbenzenom kao otapalima također je moguća pri korištenim temperaturama i tlakovima.

Polietilen s ograničenim grananjem, to jest linearni polietilen ili polietilen visoke gustoće (HDPE), može se proizvesti polimerizacijom etilena s katalizatorima metal-oksida na nosaču ili u prisutnosti koordinacijskih katalizatora. Prva skupina metal-oksidnih katalizatora (Phillipsov tip) sastojala se od kromovog oksida (CrO<sub>3</sub>) na bazi aluminijevog oksida (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) ili silicij-aluminijevog oksida. [37] Polimerizacija se provodi pri 100 atm i 60 do 200°C u ugljikovodičnim otapalima u kojima su katalizatori netopivi korištenjem procesa s fiksnim slojem, pokretnim slojem, fluidiziranim slojem ili kašastim procesima. [8] Linearni polietilen niske do srednje gustoće (LLDPE) s kraćim lančanim granama od LDPE također se izrađuje pri niskom tlaku (Dow Chemical). [34]



Slika 17. Tipovi polietilena (LDPE, LLDPE i HDPE) i njihove odgovarajuće strukture.

Polimerizacijom etilena slobodnim radikalima dobivaju se razgranate polimerne molekule. Ogranci djeluju kao defekti, čime razina grananja bočnog lanca određuje stupanj kristalnosti, što zauzvrat utječe na brojna svojstva polimera. Postoje dva tipa grananja - prvi i prevladavajući tip grananja, koji proizlazi iz intermolekularnog lančanog prijenosa, sastoji se od kratkolančanih alkilnih skupina kao što su etil i butil; drugi tip grananja lanca nastaje međumolekularnim prijenosom lanca. [8] Polietilen visoke gustoće ima nekoliko bočnih lanaca, obično 1 na 200 atoma ugljika glavnog lanca. Linearni polietileni (HDPE) su vrlo kristalni, s talištem preko 127°C obično oko 135°C i specifičnom težinom u rasponu od 0,94 do 0,97. [8] Polietilen niske gustoće, s druge strane, je djelomično kristalna krutina sa stupnjem kristalnosti u rasponu od 50 do 70%, temperaturom taljenja od 100 do 120°C i specifičnom težinom od oko 0,91 do 0,94. [8] Broj grana u LDPE-u može biti čak 10 do 20 na 1000 atoma ugljika.

Fizička svojstva LDPE-a ovise o tri strukturna čimbenika. To su stupanj kristalnosti (gustoća), molekulska masa i distribucija molekulske mase. Stupanj kristalnosti i, prema tome, gustoća polietilena prvenstveno je diktirana količinom grananja kratkog lanca. [8] Svojstva kao što su neprozirnost, krutost, vlačna čvrstoća, čvrstoća na trganje i kemijska otpornost, koja ovise o kristaliničnosti, povećavaju se s povećanjem gustoće (tj. smanjuje se količina grananja kratkog lanca). S druge strane, propusnost za tekućine i plinove opada, a žilavost opada s povećanjem kristalnosti.

Kopolimerizacija s polarnim monomerima, kao što su vinil esteri (npr. vinil acetat, akrilatni esteri, karboksilne kiseline i vinil eteri) može se koristiti za podešavanje kristalnosti i modificiranje svojstava proizvoda. Esterski komonomeri daju kratkolančane grane koje smanjuju kristalnost. Na primjer, LDPE filmovi s povećanom žilavošću i sjajem dobiveni su dodatkom manje od 7 mas% vinil acetata. Filmovi izrađeni od kopolimera etilena i etil akrilata (EEA) imaju izvanrednu vlačnu čvrstoću, istezanje pri prekidu, prozirnost, otpornost na pucanje kod naprezanja i fleksibilnost na niskim temperaturama. Kod HDPE-a, kontrola grananja obično se postiže dodavanjem komonomera kao što su propilen, buten i heksen tijekom polimerizacije. [8]

### **2.2.1.2 Linearni polietilen niske gustoće (LLDPE)**

Linearni polietilen niske gustoće semikristalan je polimer. Izgledom je poluproziran, mliječne boje. LLDPE se proizvodi polimerizacijom etilena s 1-butenom i manjim količinama 1-heksena i 1-oktena, korištenjem Ziegler-Natta ili metalocenskih katalizatora. Do kristalizacije uglavnom dolazi

u ortorompskom obliku. Strukturno je sličan LDPE-u, s nižim stupnjem grananja. Struktura LLDPE-a ima linearnu okosnicu s kratkim, uniformnim granama (za razliku od dužih grana LDPE-a). Ove kratke grane mogu kliziti jedna prema drugoj nakon istezanja, a da se ne zapetljaju kao što se događa kod LDPE-a. [38] Pri jednakoj gustoći i debljini, LLDPE ima veću udarnu i vlačnu čvrstoću, otpornost na prodiranje i istezanje od LDPE-a. LLDPE može podnijeti vrlo veliko istezanje prije nastanka loma, što objašnjava njegovu široku upotrebu u rastezljivoj foliji. Kao i LDPE, LLDPE ima dobra barijerna svojstva za vodenu paru, ali slaba za kisik, ugljični dioksid i mnoge spojeve mirisa i okusa. [39] Kao što je već opisano, LLDPE ima određeni stupanj kristalnosti, koji ovisi o sadržaju  $\alpha$  – olefina, odnosno alkena kao što su buten, heksen ili okten. Linearni polietilen niske gustoće brzo kristalizira iz taline uz stvaranje sferolita. Sferoliti su male sferične kristalne jedinice, veličine od 1 do 5 mm i lako su vidljive i pod mikroskopom. Elementarni strukturni blokovi u sferolitima su lamele. Lamelle su mali, ravni kristaliti koji nastaju presavijanjem linearnih segmenata u lancima LLDPE-a. Lamelle su međusobno povezane polimernim lancima koji prelaze iz jedne lamelle u drugu. Takvi polimerni lanci vežu susjedne lamelle pri čemu pridonose boljim mehaničkim svojstvima, odnosno čvrstoći sferolita. Kristalne lamelle takvim rasporedom utječu na svojstva krutosti, žilavosti i čvrstoće LLDPE-a. [40]

Talište linearnog polietilena niske gustoće nalazi se u rasponu od 115 °C do 120 °C. [40] S obzirom da je linearni polietilen niske gustoće zasićeni alifatski ugljikovodik, on ne provodi električnu struju. Povećanjem udjela  $\alpha$  – olefina smanjuje se kristalnost i gustoća što je popraćeno značajnim smanjenjem krutosti i povećanjem žilavosti materijala. Također, to čini i LLDPE vrlo fleksibilnim materijalom s visokom udarnom čvrstoćom. Odlikuje ga i dobra otpornost na lom i udarce, što vidimo da pri istezanju, dolazi do malog smanjenja vlačne čvrstoće te do malog porasta izduženja na mjestu loma. [40]. Jedna od glavnih prednosti LLDPE-a nad LDPE-om je proizvodnja s manjim utjecajem na okoliš, odnosno pri dobivanju LLDPE-a nastaju manje količine nusprodukta koji su štetni za okoliš i djeluju kao onečišćivači. [41]

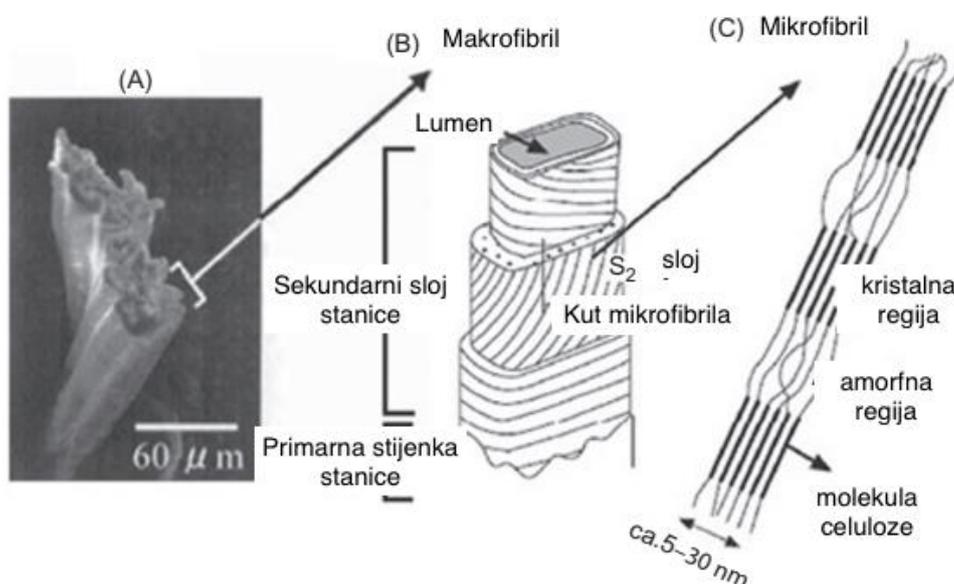
### **2.2.2 Rižine ljuskice**

Riža je važna prehrambena kultura u svijetu, s visokom prilagodljivošću i hranjivom vrijednosti. Nažalost, ograničeno na postojeću tehnologiju mljevenja riže, 15%-20% slomljenih zrnca riže će se proizvesti tijekom prerade polirane riže. [42] Rižina ljuskica je jeftin nusproizvod nastao preradom riže koji se odvaja od riže tijekom procesa mljevenja. Otprilike se formira 0,13 tona rižinih ljuskica iz jedne tone riže. Rižina ljuskica je vlaknasti materijal na bazi celuloze s različitim udjelom osnovnih komponenata. Osnovne komponente prikazane su u Tablici 2.

Tablica 2. Sastav rižinih ljuskica [43]

Komponente	Udio (%)
celuloza	25 - 35
hemiceluloza	18 - 21
lignin	26 - 31
SiO <sub>2</sub>	15 - 17
topljive tvari	2 - 5
vлага	5 - 10

Iz sastava rižine ljuskice možemo vidjeti da se radi o tipu lignoceluloznog vlakna, odnosno prirodnog vlakna od kojeg se sastoje sva biljna vlakna. Većina biljnih vlakana ima većinski udio celuloze, kao što je i slučaj kod rižine ljuskice (Tablica 2). Struktura stanične stijenke predstavlja zapravo strukturu makrofibrila, a milijuni tih makrofibrila konstituira prirodno vlakno. Makrofibrile konstituira tri glavne komponente - celuloza, hemiceluloza i lignin. Svaki makrofibril se sastoji od vanjskog sloja primarne stijenke te tri sloja unutarne sekundarne stijenke (slika 18). [44]



Slika 18. Prikaz prirodnog vlakna na (A) SEM-u, (B) makrofibril, (C) mikrofibril biljke. [45]

Unutarnji dio makrofibrila naziva se lumen, koji je zapravo šupljina u centru makrofibrila koja doprinosi smanjivanju gustoće prirodnog vlakna te kao akustični i toplinski izolator. Mikrofibril, debljine 5 do 30 nm, u sekundarnoj stijenci se sastoji od kristalinične celuloze ili hemiceluloze i amornog lignina. Kristalna i amorfna zona se naizmjenice nižu. Svaki sloj mikrofibrila ima

određeni kut koji drži vlakno u svim smjerovima. Uloga komponenti prirodnih vlakana te njihovo stanje prikazano je u tablici 3.

Tablica 3. Kemijski sastav i uloga prirodnih biljnih vlakana [46]

Kemijske komponente	Polimerno stanje	Molekularni derivati	Uloga
celuloza	kristalinična, visoko uređena velika molekula	glukoza	vlakno
hemiceluloza	amorfna, mala molekula	polisaharidi, galaktoza	matrica
lignin	amorfna, velika 3D molekula	fenil propan, aromati	matrica
ostale tvari	polimerne i nepolimerne	masti, masne kiseline, fenoli, terpeni, voskovi	vanjski sloj

Zbog velike dostupnosti rižinih ljuskica, odličnih mehaničkih svojstva (žilavost, abrazivnosti, otpornosti na vremenske uvjete) te visokog udjela silicijeva dioksida u amorfnom i kristalnom obliku, rižine ljuskice su poželjno punilo za razvoj polimernih materijala. Prisutnost amorfnog silicijevog dioksida određuje porculanski efekt rižinim ljuskicama, čime se povećava čvrstoća samog vlakna. Dijelovi rižine ljuske - Awn i Rachilla, a karakterizira ih čekinjasta struktura na vrhu i kratka peteljka na dnu rižine ljuske. Lemma i Palea su donji i gornji pricvjetak klasića trave u rižinoj ljusci. [47]

## 2.2.3 Punila

### 2.2.3.1 TiO<sub>2</sub>

Titanijev dioksid je oksid prijelaznog metala koji plijeni sve veći tehnološki interes. Često se koristi u kozmetici, pigmentima, fotokatalizi, biosenzorima, lijekovima i solarnim ćelijama, i dr. [48] Konačna svojstva kompozita koji sadrže TiO<sub>2</sub> ovise o interakciji organskih molekula s površinom TiO<sub>2</sub>. Interakcije između molekula i površine te međumolekulske interakcije značajno će utjecati na kemijska svojstva i sastav organskih molekula u kontaktu s površinom TiO<sub>2</sub>. [48] U istraživanjima nanomaterijala, TiO<sub>2</sub> je privukao posebnu pozornost zbog svojih jedinstvenih svojstava kao što su visoka fotokatalitička aktivnost i učinkovitost kemijskog procesa, jednostavnost pripreme, kemijska i foto- stabilnost, biokompatibilnost, netoksičnost, mogućnost recikliranja i niska cijena. [49]

TiO<sub>2</sub> je oksid prijelaznog metala koji se pojavljuje u tri prirodne kristalne faze: anataz, rutil i brukit. To je širokopoljasni n- tip poluvodiča s energijom zabranjenog pojasa od 3.0 do 3.2 eV, ovisno o polimorfnoj kristalnoj strukturi [50, 51]. Fotokatalitička aktivnost TiO<sub>2</sub> ovisi o njegovoj morfologiji, ali se pripisuje svim masama, NP-ovima, nano-/mikrostrukturama kao što su nanoštapići, nanovlakna, nanocijevi, šuplje sfere i ostale strukture kao i površinama kao što su nanofilmovi i nanoslojevi. Zbog svojih obećavajućih svojstava, TiO<sub>2</sub> se već koristi u raznim fotokatalitičkim i fotonaponskim primjenama. [48,49]

Njegova jedinstvena strukturalna, fizikalno-kemijska, optička i električna svojstva klasificiraju TiO<sub>2</sub> kao višenamjenski materijal koji može pružiti polimernim vlaknima različite funkcionalnosti, uključujući fotokatalitičko samočišćenje, antimikrobnu aktivnost, UV zaštitu, električnu vodljivost i rezultirajuća antistatička svojstva te povećanu toplinsku stabilnost i smanjenu higroskopsnost materijala. [49]

## 3. Eksperimentalni dio

### 3. 1. Materijali korišteni u radu

Priređeni su biokompoziti na osnovi linearnog polietilena niske gustoće (LLDPE-EFDA 7047), proizvođač Equate Petrochemical Company, Kuwait, MFR=1,0 g/10 min, gustoće 0,918 g/cm<sup>3</sup>. Karakteristike rižinih ljuskica koje su korištene su sljedeće: porijeklo/mjesto: Kočani, Makedonija, tip riže: SANT ANDREA, Italija. Kao punilo korišteno je mikropunilo titanijev dioksid, mTiO<sub>2</sub> (Aeroxide P25, Titania, Titanium dioxide), srednjeg promjera čestica 500 Pm i gustoće 3,9 g cm<sup>-3</sup> proizvođača ALDRICH Chemistry. Udio mTiO<sub>2</sub> u biokompozitima bio je 5,0 mas. %.

Prije vaganja, rižine ljuskice usitnjene su u mikseru IKA-WERKE M20 (slika 19).



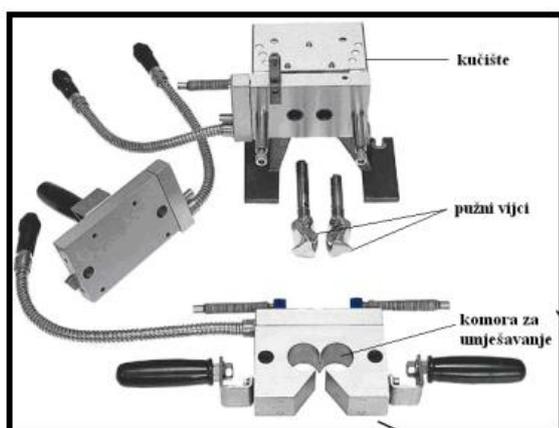
Slika 19. Mikser IKA-WERKE M20.

### 3. 2. Priprava LLDPE / RLJ biokompozita

Umješavanjem rižinih ljuskica (RLJ) u čisti LLDPE dobiveni su biokompoziti LLDPE/RLJ, bez dodatka i s dodatkom 5 mas. % mTiO<sub>2</sub>. Udio RLJ iznosio je 10, 20, 30, 40 i 50 mas. %, kao što je prikazano u tablici 4. Umješavanje je provedeno u Brabender gnjetilici (slika 20), koja se sastoji od dvije povezane komore u kojima se valjci rotiraju u suprotnom smjeru s uskim međuprostorom uz stijenku. Stijenke i valjci se zagrijavaju pomoću grijača. [52] Nakon umiješavanja smjesa se uklanja iz komore i reže na manje djelove koji se skladište ili idu na daljnji postupak preradbe. Kod Brabender gnjetilice važni parametri su temperatura, brzina i vrijeme umješavanja, koji se mijenjaju ovisno o sastavu materijala koji se umješava. [52] Za potrebe ovog rada, umješavanje je provedeno pri temperaturi od 155 °C i brzini 60 o/min kroz 5 minuta.

Tablica 4. Popis uzoraka LLDPE/RLJ biokompozita bez i s dodatkom TiO<sub>2</sub>

Uzorak	Biokompozit
1	LLDPE/RLJ 50/50
2	LLDPE/RLJ/mTiO <sub>2</sub> 50/50/5
3	LLDPE/RLJ 60/40
4	LLDPE/RLJ/TiO <sub>2</sub> 60/40/5
5	LLDPE/RLJ 70/30
6	LLDPE/RLJ/TiO <sub>2</sub> 70/30/5
7	LLDPE/RLJ 80/20
8	LLDPE/RLJ/mTiO <sub>2</sub> 80/20/5
9	LLDPE/RLJ 90/10
10	LLDPE/RLJ/mTiO <sub>2</sub> 90/10/5



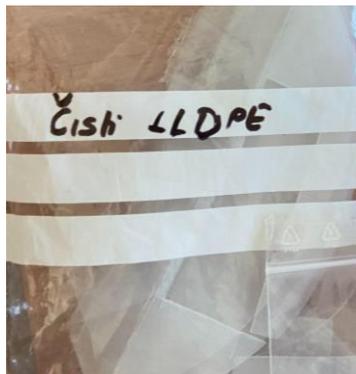
Slika 20. Brabender gnjetilica. [52]

Pripremljeni materijal se zatim prešao pod tlakom u kalupu pri temperaturi od 180°C, na preši Dake Model 44-226 (slika 21). Mješavina se prvo tali polako 15 minuta bez pritiska do temperature 180°C, a nakon toga se podese tlak i nastavlja se prešanje 5 minuta. Uzorak se ohladi do sobne temperature prije nego se izvadi iz preše.



Slika 21. Preša Dake model 44-226. [52]

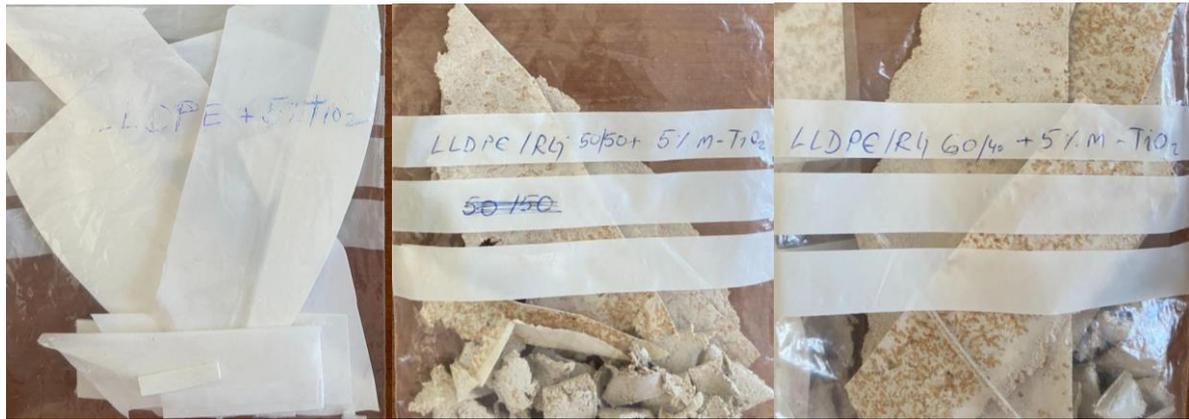
Tako pripremljeni uzorci se režu na manje dimenzije za potrebe određenih analiza (DMA, bubrenje). Izgled čistog LLDPE-a prikazan je na slici 22, uzoraka biokompozita LLDPE/RLJ bez dodatka TiO<sub>2</sub> prikazan je na slici 23, a izgled biokompozita s dodatkom TiO<sub>2</sub> na slici 24.



Slika 22. Uzorak čistog LLDPE-a.



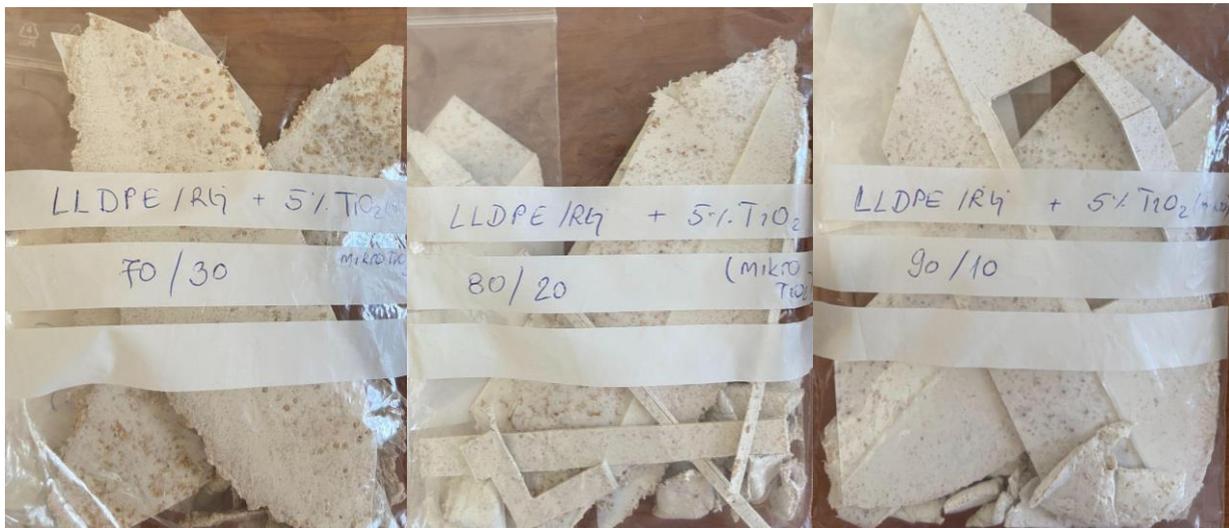
Slika 23. Uzorci LLDPE/RLJ s različitim udjelom RLJ: a) LLDPE/RLJ 80/20, b) LLDPE/RLJ 70/30, c) LLDPE/RLJ 60/40, d) LLDPE/RLJ 50/50, e) LLDPE/RLJ 90/10.



a)

b)

c)



d)

e)

f)

Slika 24. Uzorci LLDPE/RLJ s dodatkom 5% mTiO<sub>2</sub>, s različitim udjelom RLJ: a) čisti LLDPE s dodatkom TiO<sub>2</sub>, b) LLDPE/RLJ 50/50, c) LLDPE/RLJ 60/40, d) LLDPE/RLJ 70/50, e) LLDPE/RLJ 80/20, f) LLDPE/RLJ 90/10.

### 3. 3. DMA analiza biokompozita

DMA analiza provodi se na DMA analizatoru, DMA 983, proizvođač TA instruments (slika 25). Ovom analizom određujemo primarne viskoelastične funkcije, modul pohrane  $E'$  te modul gubitka  $E''$ .  $E'$  (modul pohrane (krutosti)) vezan je za elastičnu komponentu, odnosno sposobnost materijala da pohrani energiju. Modul gubitka  $E''$  vezan je za viskoznu komponentu te predstavlja mjeru gubitka energije u obliku topline. Mjerenja se provode na konstantnoj frekvenciji od 1 Hz uz

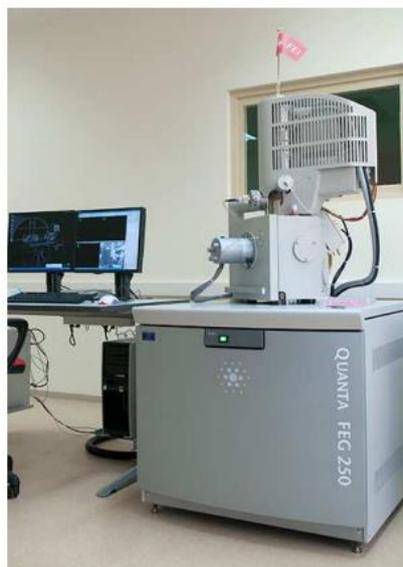
amplitudu od 0,3 mm. Dinamičko mehanički analizator primjenjuje naprezanje (silu) ili deformaciju (pomak) na uzorku i mjeri deformaciju, tj. naprezanje. Ostali parametri analize su sljedeći: brzina zagrijavanja 2°C/min, temperaturno područje od -100°C do 200°C, dimenzije uzorka 20,00 x 13,00 x 1,00 mm. Za hlađenje uzorka na niske temperature koristio se tekući dušik.



Slika 25. DMA 983 analizator. [52]

### 3. 4. SEM analiza biokompozita

Tehnike elektronske mikroskopije su vrlo korištene i brze tehnike za određivanje morfologije polimernih mješavina. Jedna od često korištenih mikroskopskih tehnika je pretražna elektronska mikroskopija (engl. Scanning Electron Microscopy, SEM) kojom se određuje veličina i oblik čestica u polimernoj mješavini, kao i adhezija između komponenata u mješavini. Ovom tehnikom može se brzo proučavati utjecaj uvjeta procesiranja na morfološku strukturu kao i homogenost mješavina. SEM analiza provedena je na pretražnim elektronskim mikroskopom s emisijom polja s OXFORD PENTA FET EDS detektorom na instrument FEI QUANTA FEG 250 SEM (slika 26).



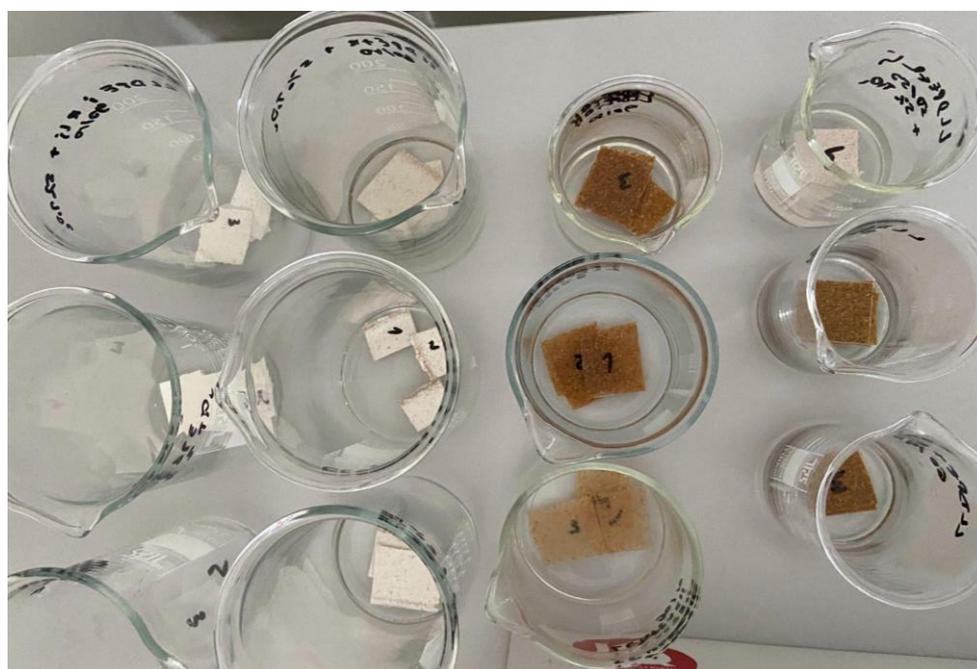
Slika 26. pretražni elektronski mikroskop FEI QUANTA 250 FEG.

### **3. 5. Bubrenje biokompozita**

Svaki uzorak biokompozita izrezan je na 3 kvadrata identične veličine (otprilike 2 cm x 2 cm) te su izvagani prije početka eksperimenta na analitičkoj vagi ALJ 220-4NM, proizvođača Kern, kao što je prikazano na slici 27. Zatim je u svaku čašu s uzorkom dodana destilirana voda do otprilike visine 2.5 cm (slika 28). Bubrenje se provodilo tokom 48h, a uzorci su se vagali nakon 24h i 48h izlaganja vodi, kako bi se zabilježio porast mase uzorka. Inače se metoda bubrenja provodi dok se uzastopnim mjerenjem ne dobije isti rezultat mase, odnosno dok se ne dosegne maksimalno bubrenje u otopini, no za potrebe izrade ovog rada, ispitivanje bubrenja nije bilo potrebno toliko precizno odrediti.



Slika 27. Uzorak prije izrezivanja i pripremljeni uzorci za inicijalno vaganje početne mase.



Slika 28. Uzorci biokompozita uronjeni u vodu.

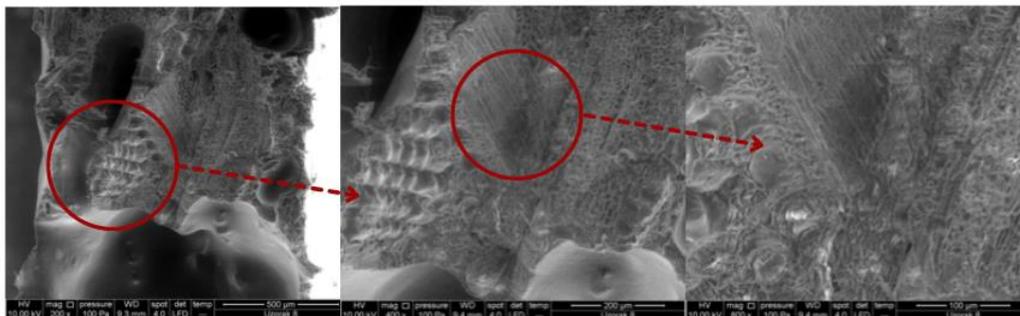
## 4. Rezultati i rasprava

### 4.1. Rezultati SEM analize biokompozita

Morfologija mješavina polimera koje se ne miješaju ovisi o komponentama, omjerima, viskozitetima komponenti i uvjetima obrade. U većini heterogenih sustava opaža se morfologija po kojoj je jedna faza raspoređena u drugoj fazi. Ljuskica riže na SEM mikrografijama izgleda slično kukuruzu, odnosno to su dijelovi s mjehuričastom hrapavom strukturom. Na mikrostrukтури vanjske površine rižine ljuske mogu se uočiti dobro raspoređene mikroizbočine na površini. Utvrđeno je i da je vanjski epidermis neravna i visoko izbrazdana struktura s izbočinama. Promjer vanjske izbočine (DEP) varira od 45 do 70  $\mu\text{m}$  među različitim vrstama rižine ljuske. [47] U svim vrstama rižine ljuske, epidermna i hipodermna vlakna poredana su okomito jedno na drugo, a hipodermis ima uz to i spiralnu strukturu čime daje strukturnu potporu samoj ljuskici. Isto tako, u svim vrstama rižinih ljusaka, sub-hipodermis (SH-vlakna) su poredana paralelno i kompaktna u subhipodermisu odjeljku gdje se formira struktura poput omota mjehurića, koja može imati funkciju zaštite sjemena. Utvrđeno je također da unutarnji dio epidermisa zrna obično ima strukturu s tankim stijenkama i malim rupama ili otvorima. [47] Morfologija presjeka rižine ljuske uglavnom se sastoji od tri dijela: epidermisa (E-vlakno), hipodermis (H-vlakno) i sub-hipodermis (SH-vlakno) što je vidljivo na SEM mikrografijama na idućim stranicama. S druge strane, LLDPE je pločaste, ravne i glatke strukture.

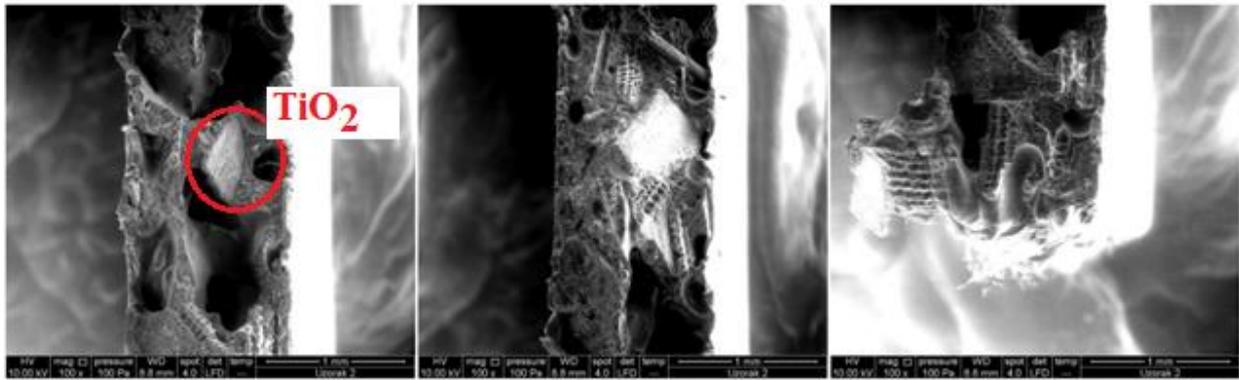
#### 4.1.1. Biokompozit LLDPE/RLJ 50/50 bez i sa dodatkom $\text{mTiO}_2$

Na slici 29 vidljiv je dio biokompozita gdje vidimo jasno izdvojenu ljuskicu riže te odmah pored nje glatku strukturu LLDPE-a. Na mnogim dijelovima ovog biokompozita vidimo šupljikavu morfologiju, koja ukazuje na poroznost strukture te time manju tvrdoću uzorka.

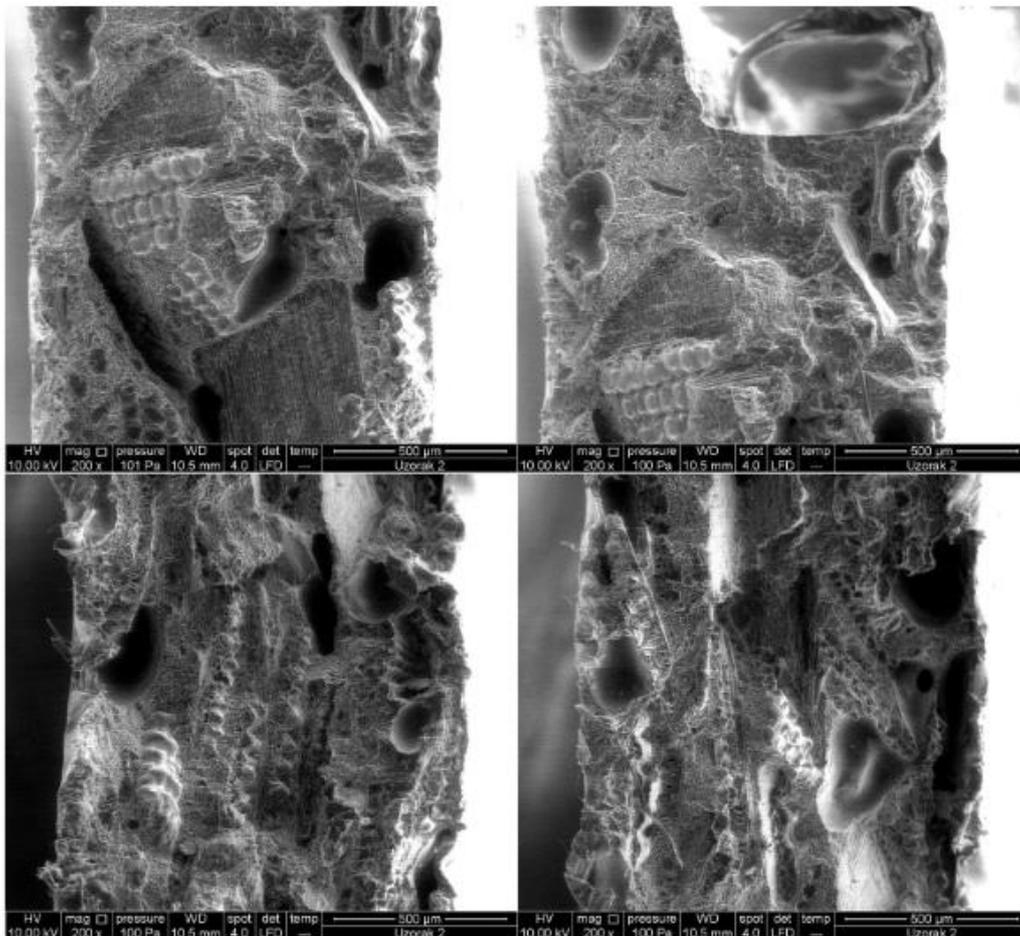


Slika 29. SEM mikrografije LLDPE/RLJ 50/50 biokompozita bez dodatka  $\text{mTiO}_2$ : uvećanje 500x, 200x i 100x.

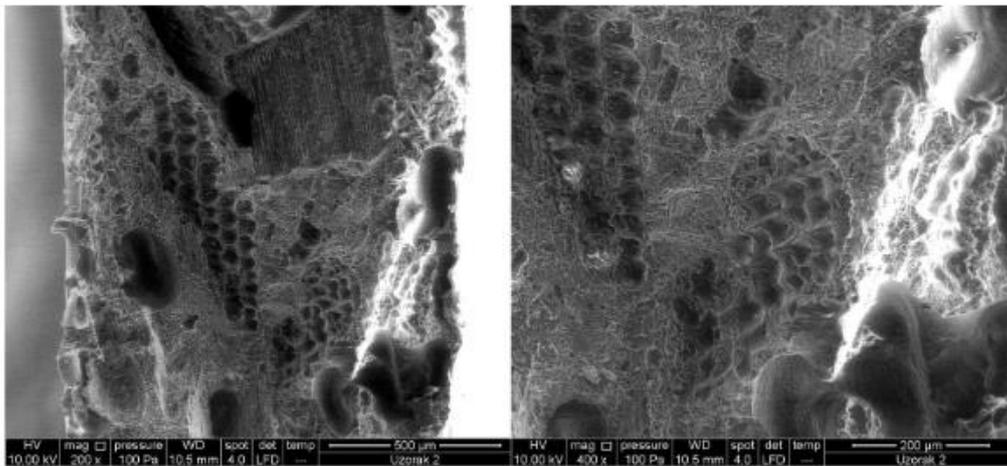




Slika 31. SEM mikrografije LLDPE/RLJ 50/50 biokompozita s dodatkom m TiO<sub>2</sub>: uvećanje 100x.

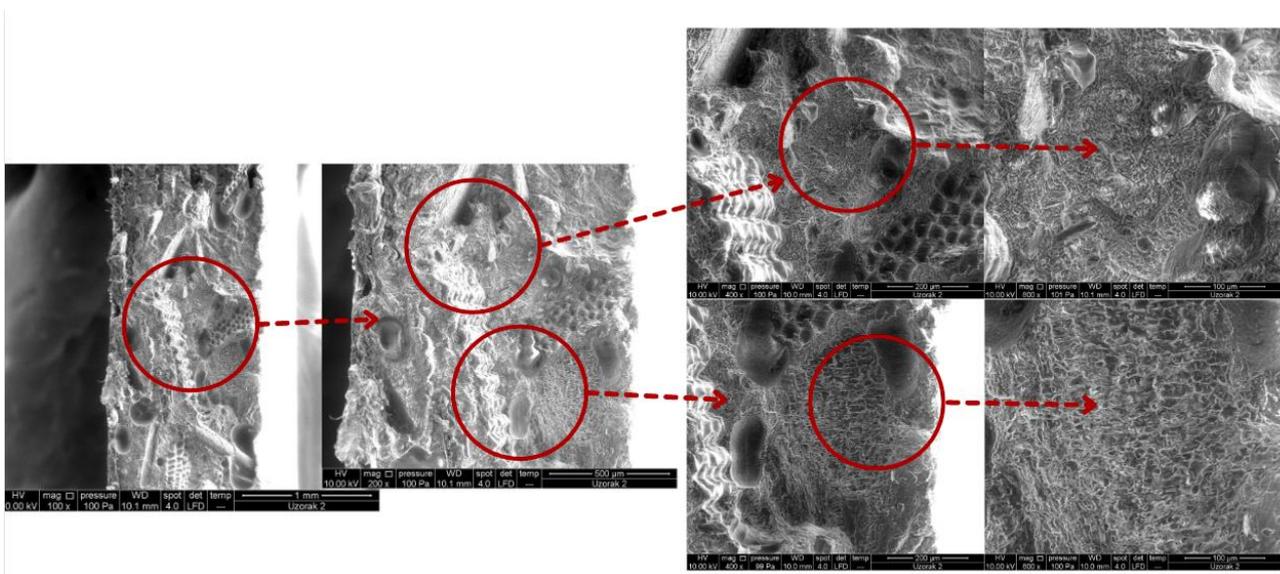


Slika 32. SEM mikrografije LLDPE/RLJ 50/50 biokompozita s dodatkom m TiO<sub>2</sub>: uvećanje 200x.



Slika 33. SEM mikrografije LLDPE/RLJ 50/50 biokompozita s dodatkom m TiO<sub>2</sub>: uvećanje 200x i 400x.

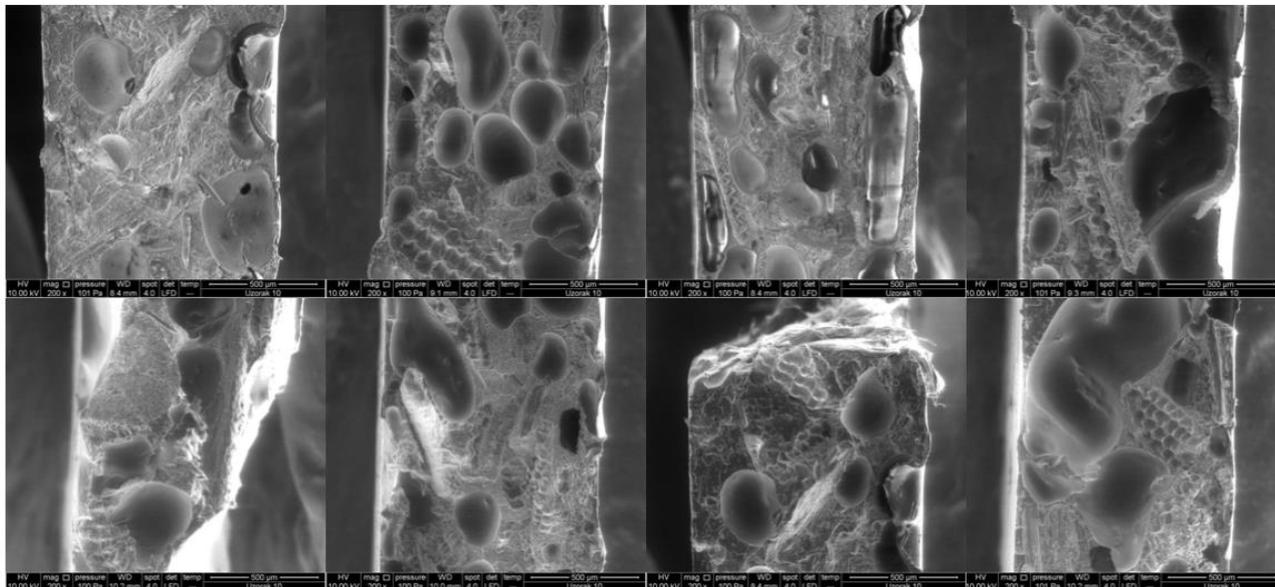
Kao što je vidljivo na slici 32 i 33, kod LLDPE/RLJ/TiO<sub>2</sub> 50/50/5 biokompozita je gotovo na svakom dijelu uočljiv dio ljuskice riže te ne postoji mnogo mjesta na kojima možemo vidjeti fazu LLDPE-a (ravne pločaste strukture). Na slici 34 jasno je vidljivo ujednačeno miješanje komponenti, gdje na naizgled ravnim pločastim dijelovima na uvećanju od 200x i 500x, pri većim uvećanjima vidljive su i rižine ljuskice (naročito vidljivo na uvećanju 100x).



Slika 34. SEM mikrografije LLDPE/RLJ 50/50 biokompozita s dodatkom m TiO<sub>2</sub>: uvećanje 100x, 200x i 500x.

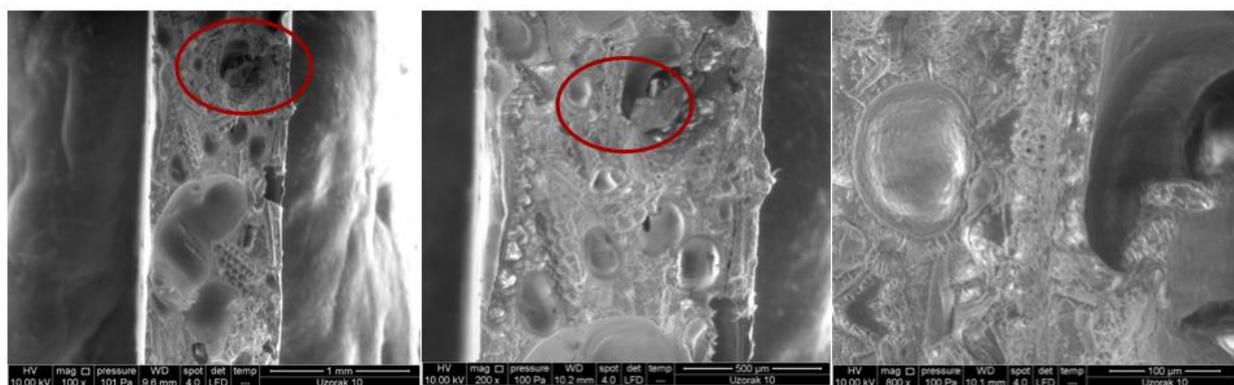
#### 4.1.2. Biokompozit LLDPE/RLJ 60/40 bez i sa dodatkom mTiO<sub>2</sub>

Na slici 35 vidljiva je morfologija uzorka biokompozita LLDPE/RLJ 60/40 bez dodatka m TiO<sub>2</sub>. Za razliku od prethodnog LLDPE/RLJ 50/50 biokompozita, biokompozit ima pliće šupljine te manji broj šupljina na površini.



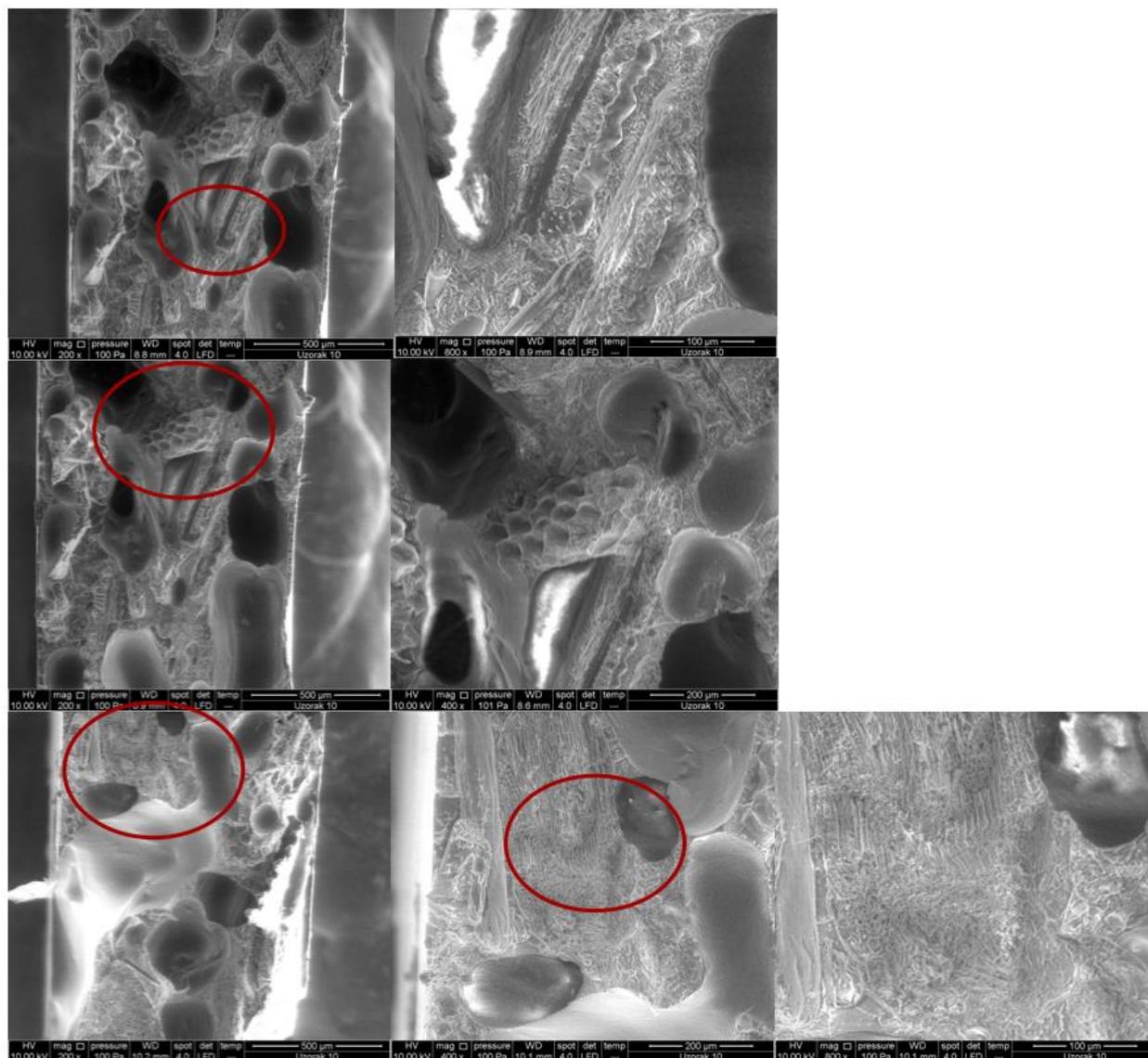
Slika 35. SEM mikrografije LLDPE/RLJ 60/40 biokompozita bez dodatka m TiO<sub>2</sub>: uvećanje 200x.

Dojam dubine se znatno mijenja s uvećanjem, tako na SEM mikrografiji uz uvećanje 100x naizgled duboka šupljina, na većim uvećanjima (200x i 800x) vidimo suprotan efekat morfologije, tj. duboka šupljina na uvećanju 100x na uvećanjima 200x i 800x pokazuje pliće šupljine (slika 36).



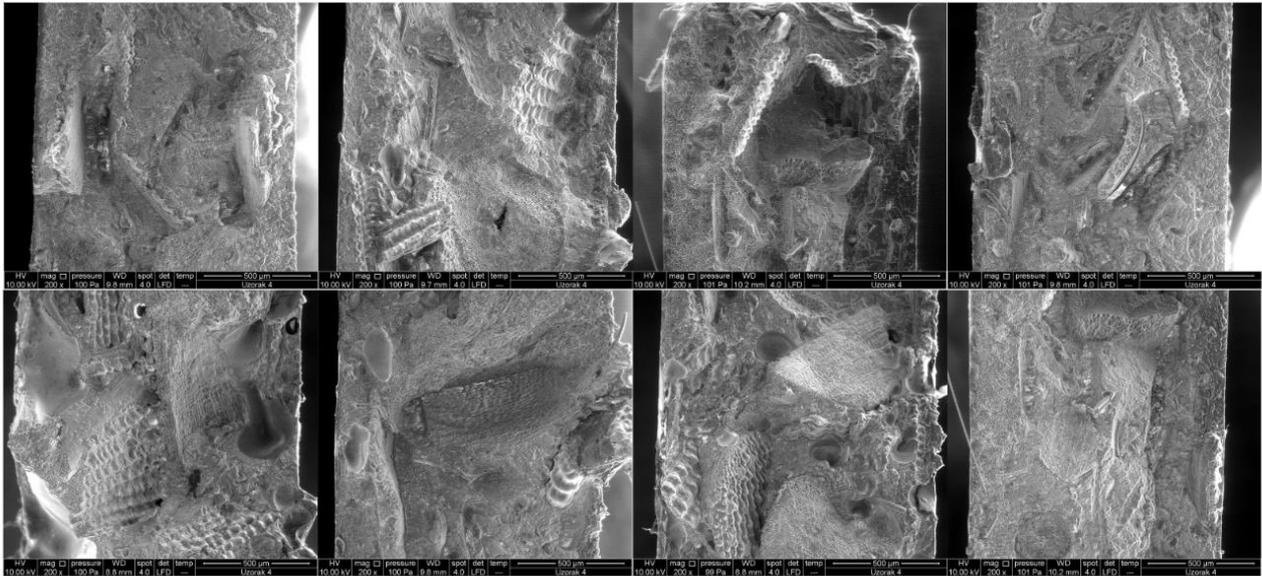
Slika 36. SEM mikrograf uzorka LLDPE/RLJ 60/40 bez dodatka m TiO<sub>2</sub>: uvećanje 100x, 200x i 800x.

Slično kao i kod prethodnog LLDPE/RLJ 50/50 biokompozita, pri omjeru LLDPE/RLJ 60/40 rižine ljuskice prožimaju strukturu kompozita te je na pločastim mjestima vidljiva struktura ljuskice. Ovo je vidljivo na slici 37, gdje na tri različita mjesta vidimo manje ili veće dijelove rižine ljuskice obavijene LLDPE-om.

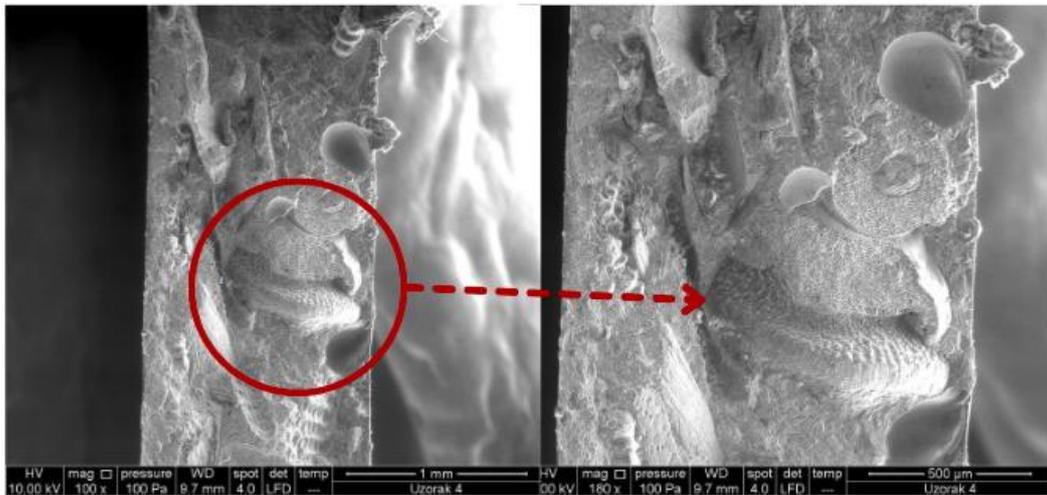


Slika 37. SEM mikrografije LLDPE/RLJ 60/40 biokompozita bez dodatka m TiO<sub>2</sub> na različitim lokacijama: uvećanje 200x, 400x i 800x.

Dodatkom mTiO<sub>2</sub> znatno se mijenja struktura biokompozita. Na slici 35 vidljive su šupljine koje se ne javljaju na slici 38. Bolje miješanje rižinih ljuskica i LLDPE-a dakle postignuto je dodatkom titanijevog dioksida. Na slici 39 prikazana je morfologija biokompozita uz uvećanje od 100x, gdje se uočavaju dvije šupljine.

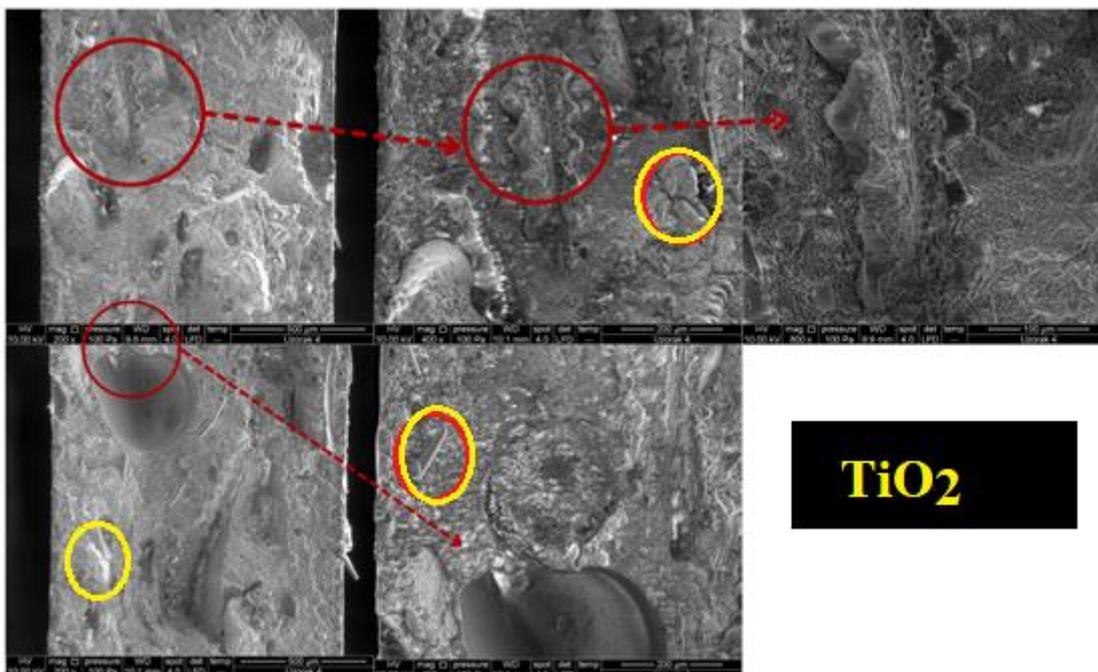


Slika 38. SEM mikrografije LLDPE/RLJ 60/40 biokompozita s dodatkom m TiO<sub>2</sub>: uvećanje 200x.



Slika 39. SEM mikrografije LLDPE/RLJ 60/40 biokompozita s dodatkom m TiO<sub>2</sub>: uvećanje 100x.

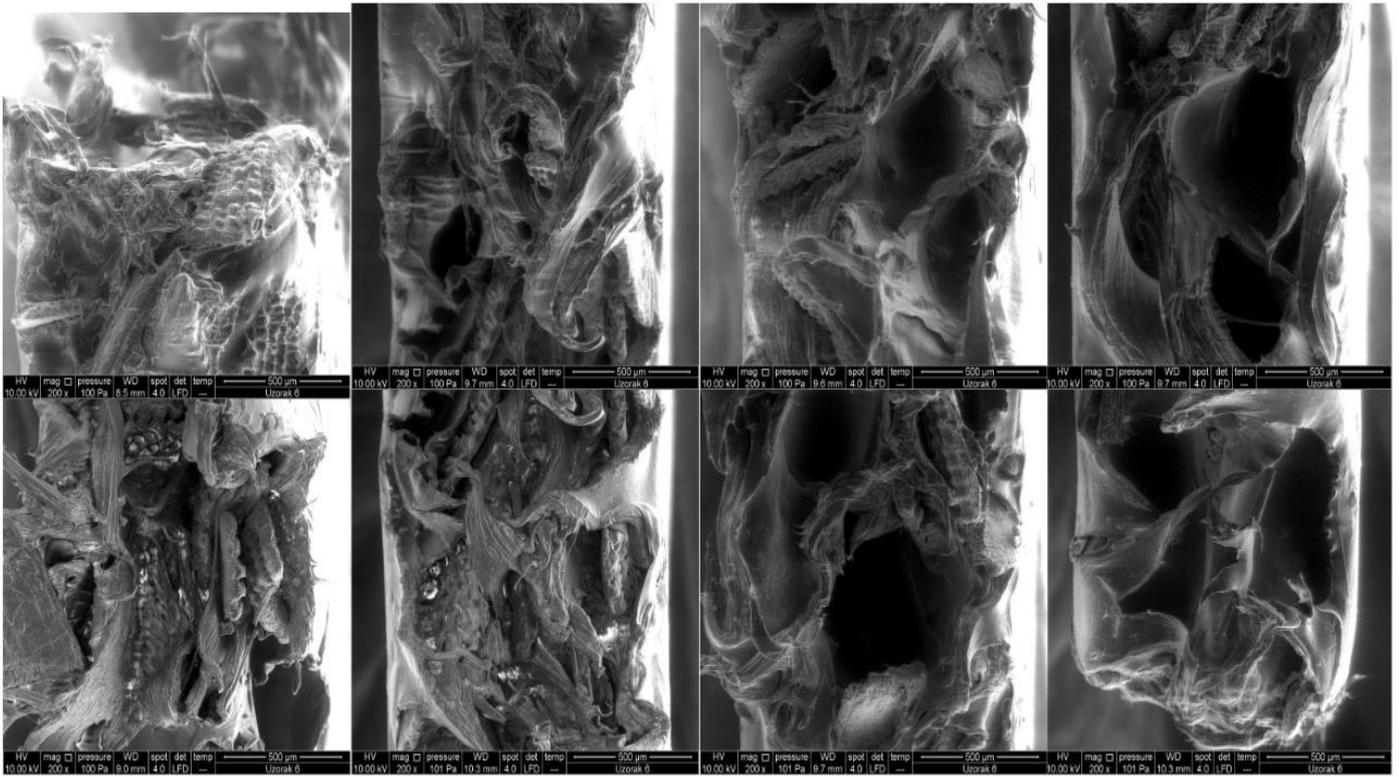
SEM mikroskopijom analizirana je i struktura rižinih ljuskica, odnosno njena vidljivost. Na slici 40 na dvije lokacije jasno su vidljive valovite strukture koje su zapravo dio odlomljene rižine ljuskice.



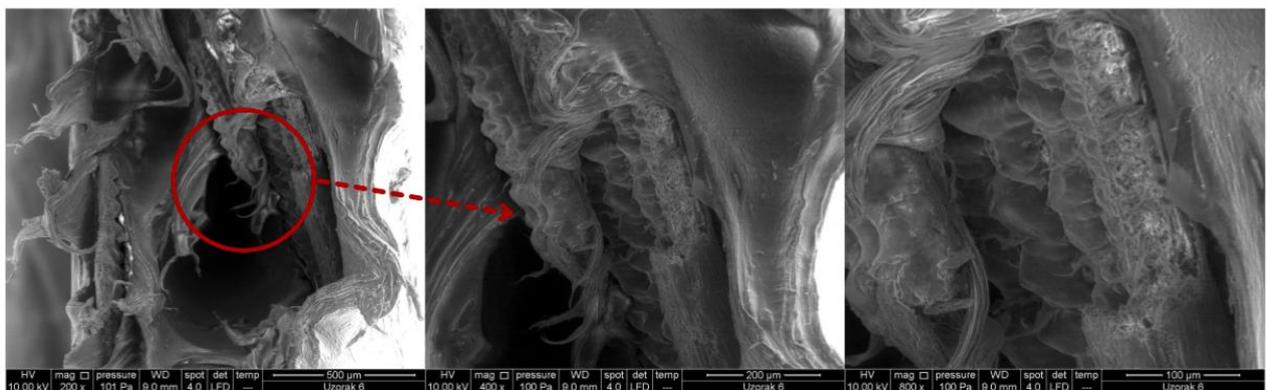
Slika 40. SEM mikrografije LLDPE/RLJ 60/40 biokompozita s dodatkom m TiO<sub>2</sub> na različitim lokacijama: uvećanje 100x, 400x i 800x.

#### 4.1.3. Biokompozit LLDPE/RLJ 70/30 bez i sa dodatkom mTiO<sub>2</sub>

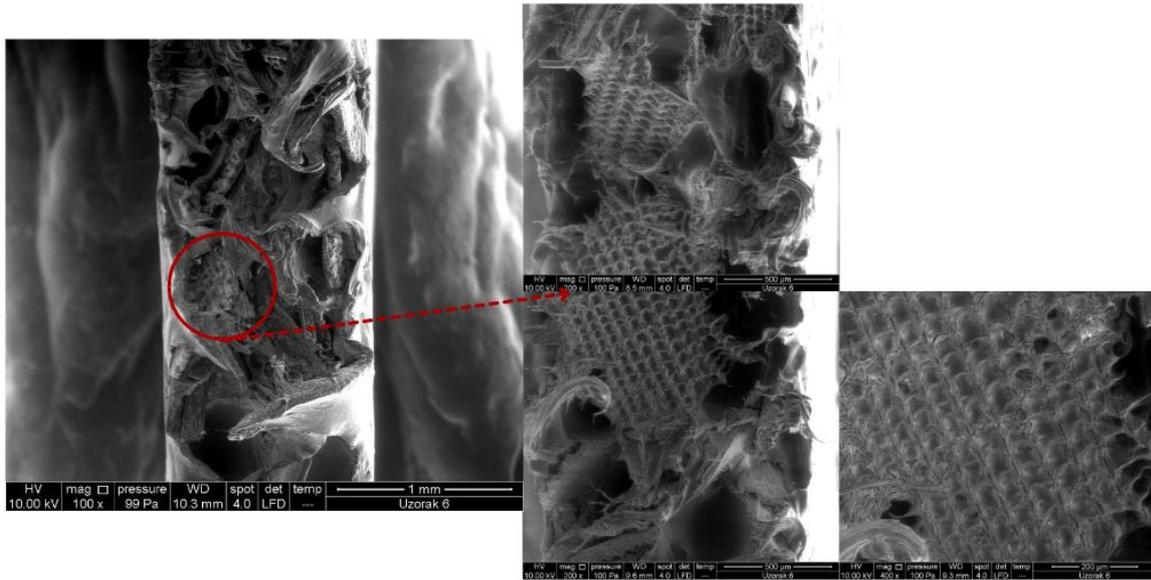
Na slici 41 vidljiva je morfologija LLDPE/RLJ 70/30 biokompozita bez dodatka m TiO<sub>2</sub>, koji za razliku od prethodna dva uzorka ima znatno dublje šupljine nepravilnijeg oblika. Rub šupljina je “poderanog” izgleda, kod kojih je jasno vidljiva struktura rižine ljuskice (slika 42 i 43).



Slika 41. Razni SEM mikrografije LLDPE/RLJ 70/30 biokompozita bez dodatka m TiO<sub>2</sub>: uvećanje 200 x.

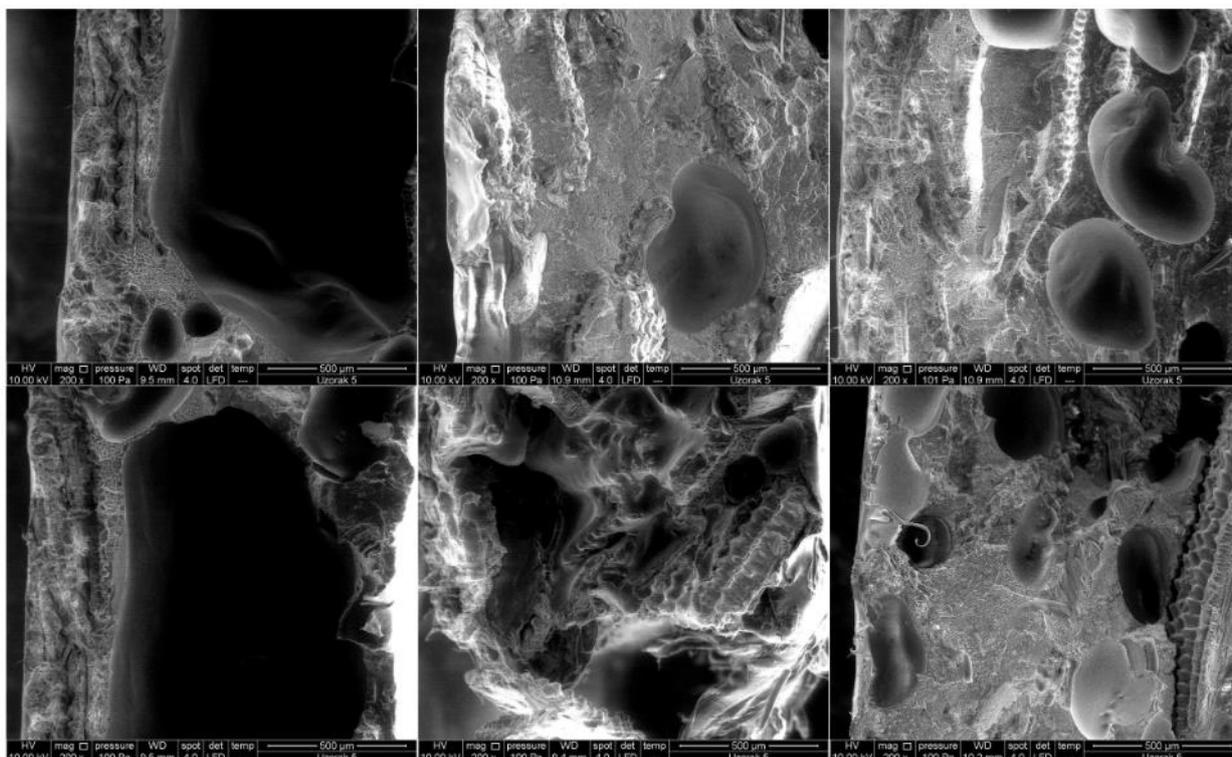


Slika 42. Uvećani prikaz ljuskice riže kod šuplje strukture uzorka.

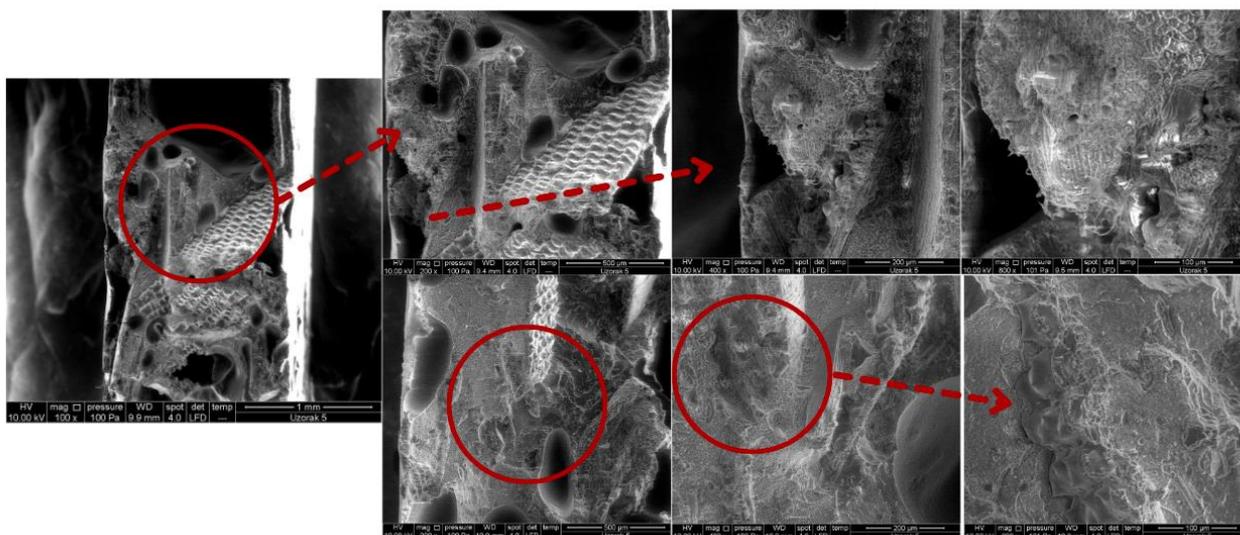


Slika 43. Uvećani prikaz ljuskice riže kod “poderanog” ruba uzorka.

Vidljivo je da je morfologija uzorka biokompozita LLDPE/RLJ 70/30 s dodatkom mTiO<sub>2</sub> značajno drugačija od očekivanog efekta titanijevog dioksida. Iako je kod drugih udjela RLJ mTiO<sub>2</sub> smanjio učestalost i dubinu šupljina, ovdje je prisutno značajno više šupljina nego u bilo kojem prethodnom uzorku biokompozita (slika 44). Na mnogim mjestima i dalje je prisutan “poderani” rub šupljina (slika 44). Na slici 45 može se uočiti raspodjeljenost komponenti.



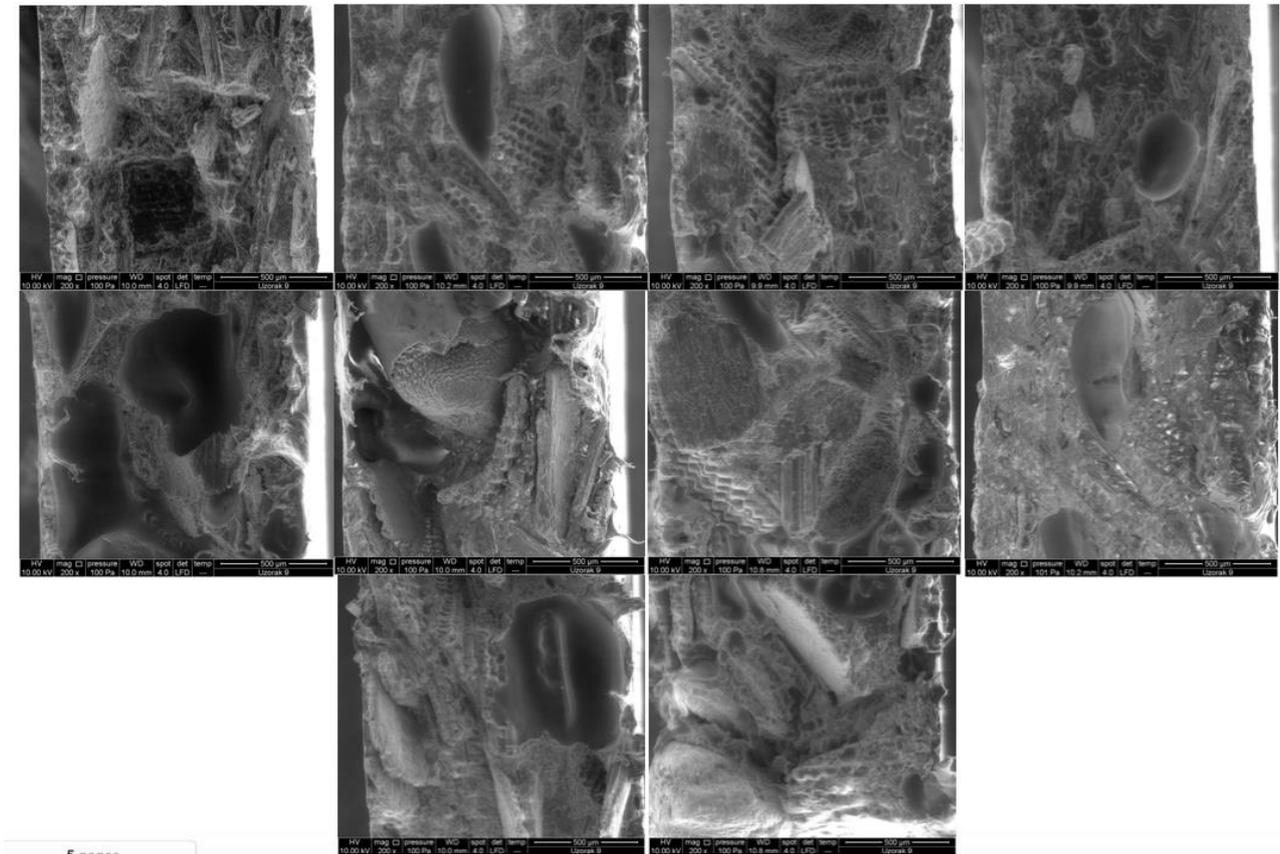
Slika 44. SEM mikrografije LLDPE/RLJ 70/30 biokompozita s dodatkom m TiO<sub>2</sub>: uvećanje 200x.



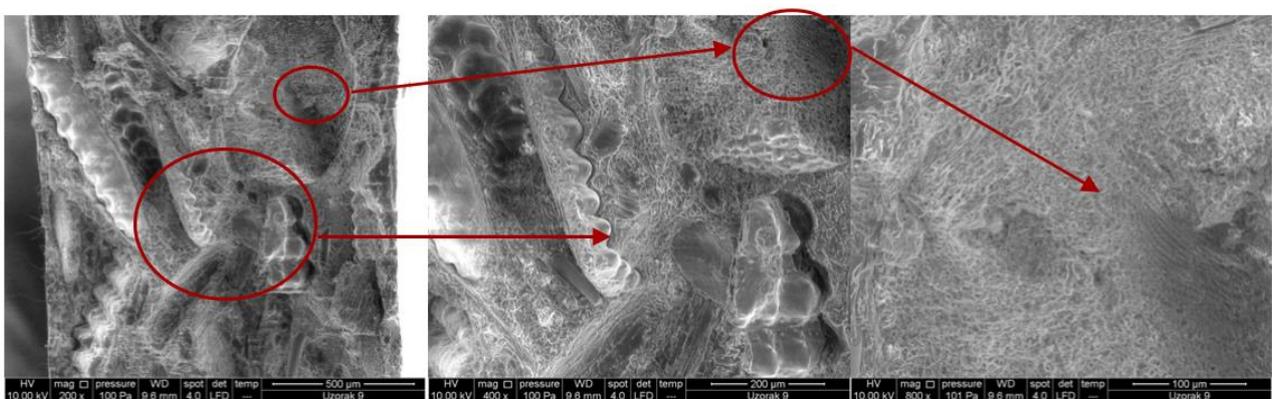
Slika 45. SEM mikrografije LLDPE/RLJ 70/30 biokompozita s dodatkom m TiO<sub>2</sub>: uvećanje 100x, 200x i 400x.

#### 4.1.4. Biokompozit LLDPE/RLJ 80/20 bez i sa dodatkom mTiO<sub>2</sub>

Biokompozit LLDPE/RLJ 80/20 bez dodatka m TiO<sub>2</sub> ima manje šupljine nego u uzorku 70/30 te morfologijom podsjeća na uzorak 60/40 bez dodatka m TiO<sub>2</sub>. U uzorku se izmjenjuju naizmjenice strukture RLJ, šupljne te glatke ploče LLDPE-a (slika 46).

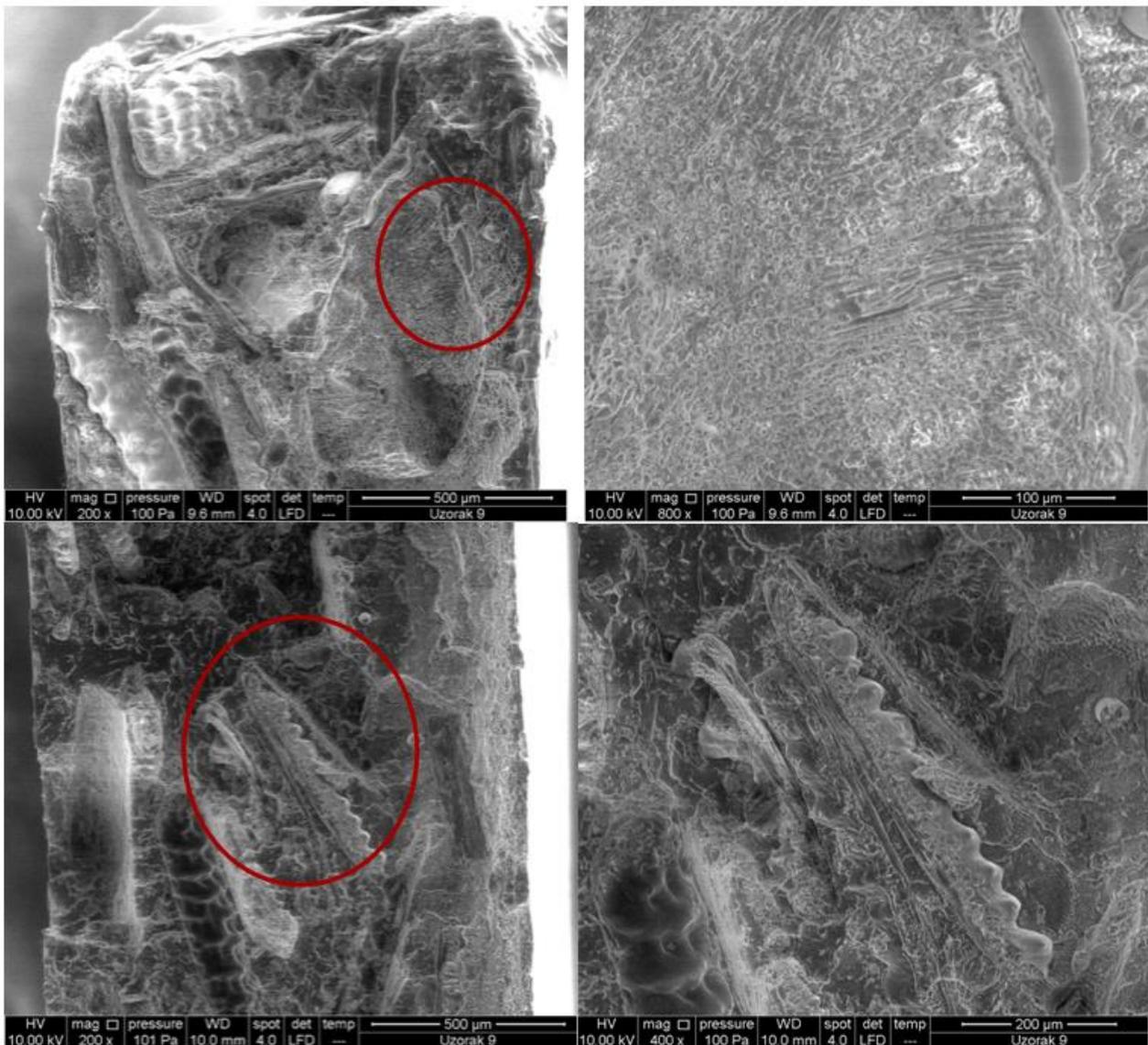


Slika 46. SEM mikrografije LLDPE/RLJ 80/20 biokompozita bez dodatka m TiO<sub>2</sub>: uvećanje 200x.



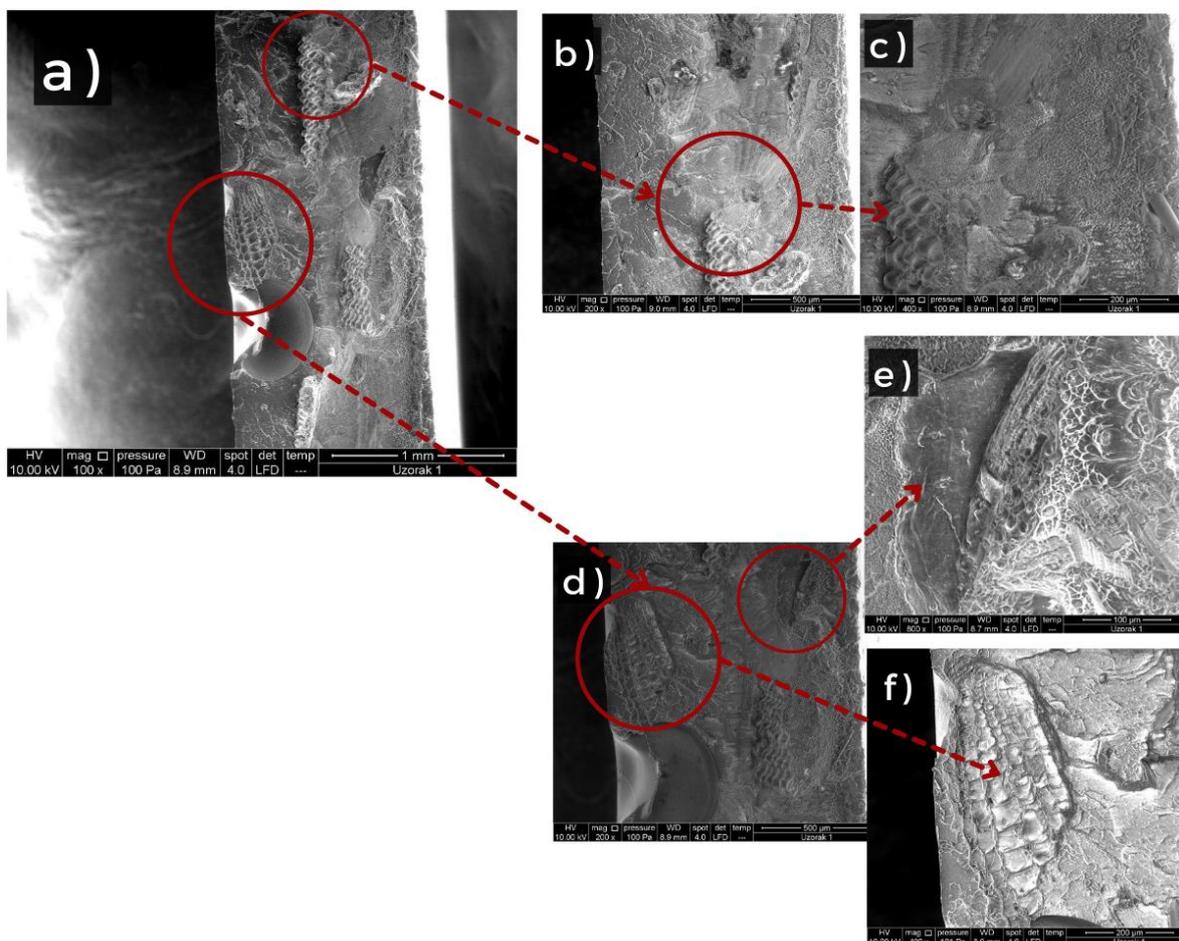
Slika 47. SEM mikrografija LLDPE/RLJ 80/20 biokompozita bez dodatka m TiO<sub>2</sub>: uvećanje 200x, 400x i 800x - detalj LLDPE-a.

Na slikama 47 i 48 prikazani su detalji rižine ljuskice, gdje se jasno vidi granica faza rižine ljuskice i matrice u koju je dodana.

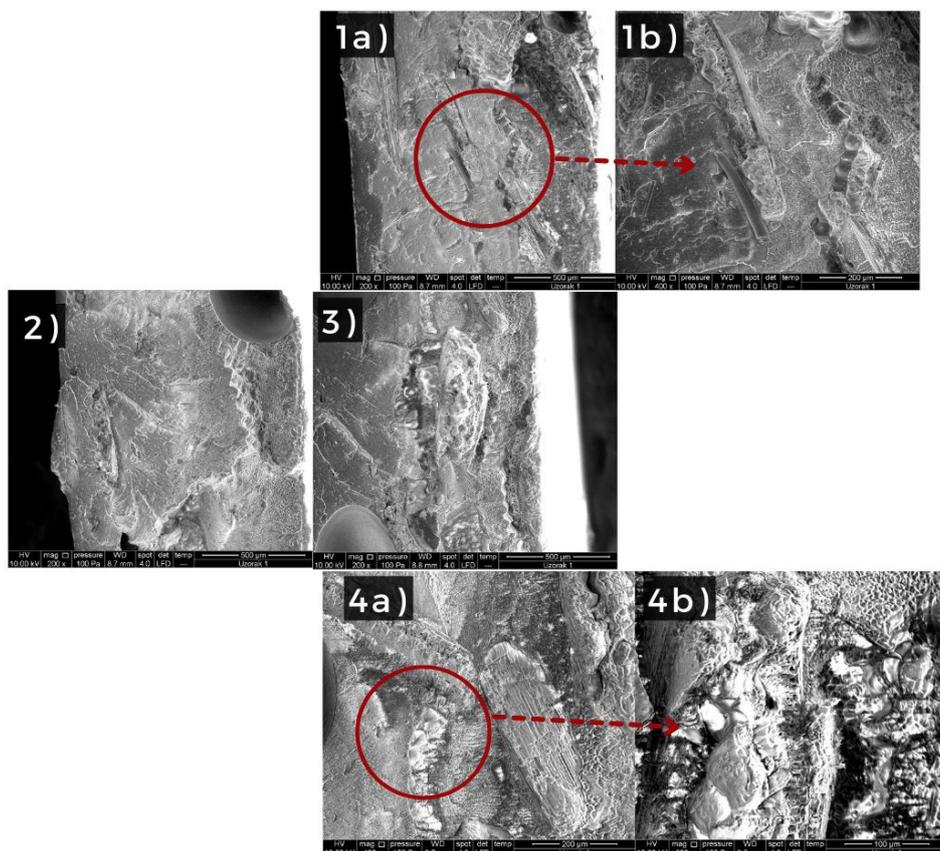


Slika 48. SEM mikrografije LLDPE/RLJ 80/20 biokompozita bez dodatka  $m\text{TiO}_2$ : uvećanje 200, 800 i 400 - prikaz detalja ljuskice.

Dodatkom  $m\text{TiO}_2$ , biokompozit je puno kompaktniji i manje porozan, što je rezultat manjeg broja šupljina vidljivih na SEM mikrografijama. Slika 49 prikazuje dio površine biokompozita u kojem se jasno razaznaju dvije faze - glatke površine LLDPE-a i ćelijasta struktura RLJ. Vidljive su pokoje šupljine raspoređene po LLDPE matrici, kao i izvlačenje biovlakna RLJ. To ukazuje na relativno bolju interakciju između vlakna i matrice u odnosu na druge udjele LLDPE-a i RLJ. Također je vidljiva ravnomjerna raspodjela RLJ unutar LLDPE matrice (slika 50).



Slika 49. SEM mikrografije LLDPE/RLJ 80/20 biokompozita s dodatkom m TiO<sub>2</sub>: a) uvećanje 100x, b) i d) uvećanje 200x te c), e) i f) uvećanje 400x koji se fokusiraju na segmente na kojima je jasno uočljiv fragment RLJ



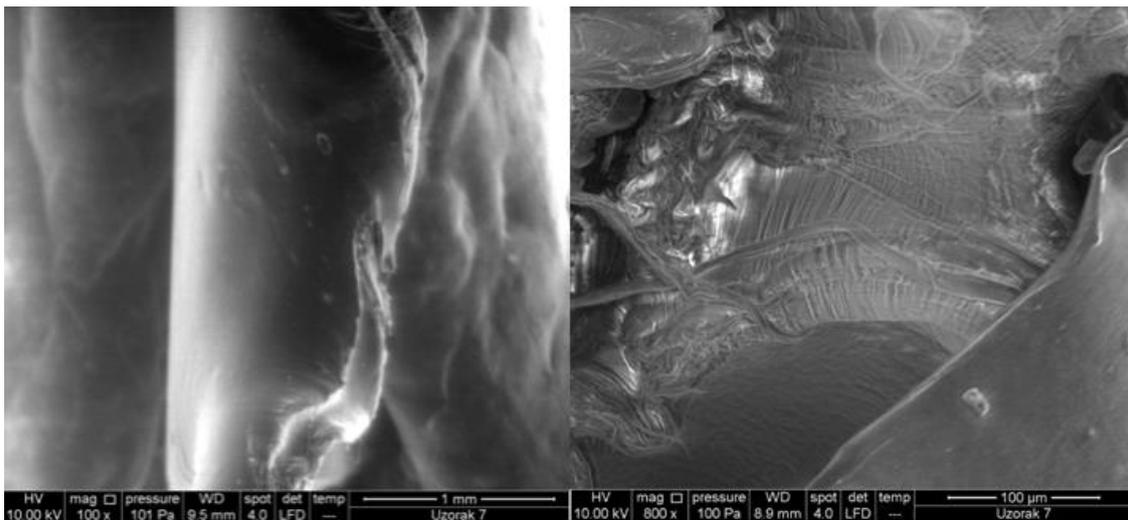
Slika 50. SEM mikrografije LLDPE/RLJ 80/20 biokompozita s dodatkom m TiO<sub>2</sub>: uvećanje 200x i 400x (1a), 1b)), 200x (2 i 3) te 400x i 800x (4a) i 4b)) - prikaz detalja ljuskice.

#### 4.1.5. Biokompozit LLDPE/RLJ 90/10 bez i sa dodatkom mTiO<sub>2</sub>

Na slici 51 prikazane su SEM mikrografije LLDPE/RLJ 90/10 biokompozita bez dodatka m TiO<sub>2</sub>, vidljiva je šuplja struktura vlakna biokompozita, vlakno je glatko s vanjske strane (slika 52), dok je iznutra na pojedinim mjestima stijenka vlakna s unutarnje strane obložena RLJ što je posebno vidljivo na slici 53. Na slici 54, jasno su vidljiva šuplja vlakna rižinih ljuskica.



Slika 51. SEM mikrografija LLDPE/RLJ 90/10 biokompozita bez dodatka  $\text{m TiO}_2$ : uvećanje 200x.



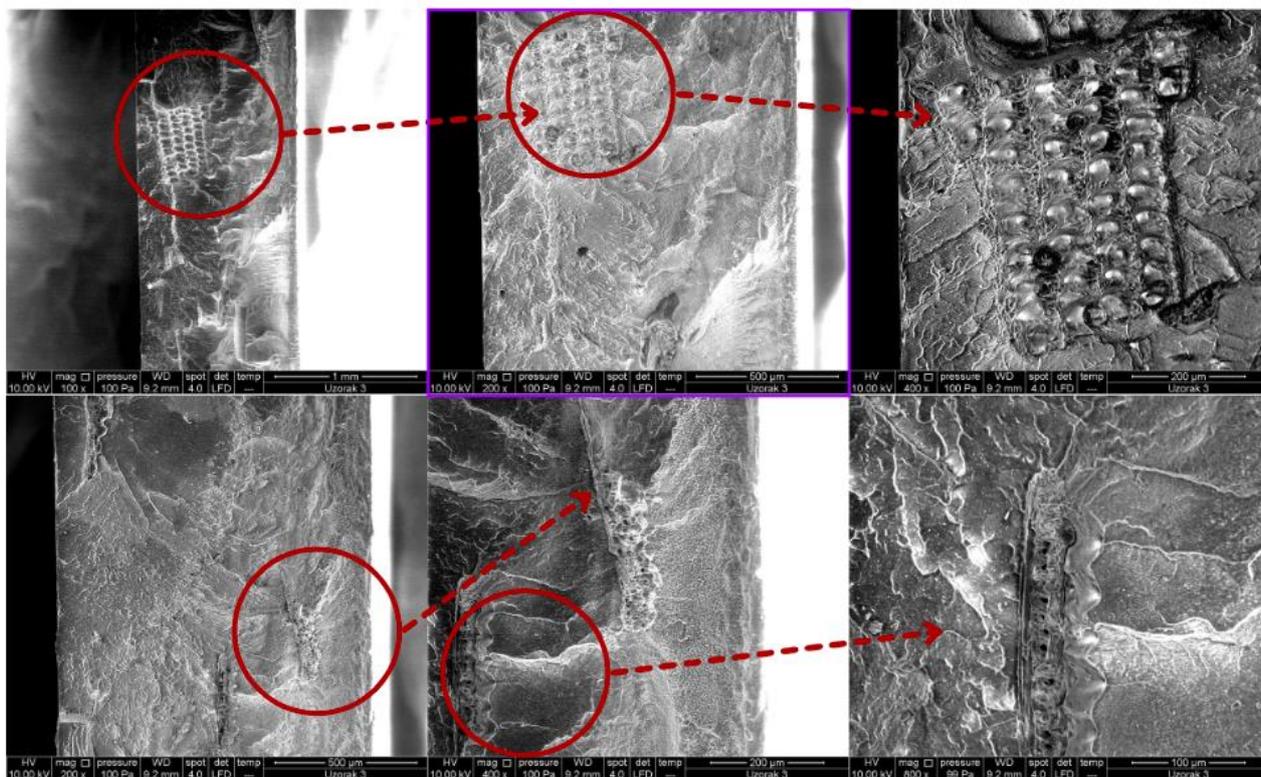
Slika 52. SEM mikrografija vanjske strane stijenke LLDPE/RLJ 90/10 biokompozita bez dodatka  $\text{m TiO}_2$ : uvećanje 100 i 800x.



Slika 53. SEM mikrografije LLDPE/RLJ 90/10 biokompozita bez dodatka mTiO<sub>2</sub>: uvećanje 200x i 400x - prikaz oblaganja unutarnje strane stijenke vlakna RLJ.

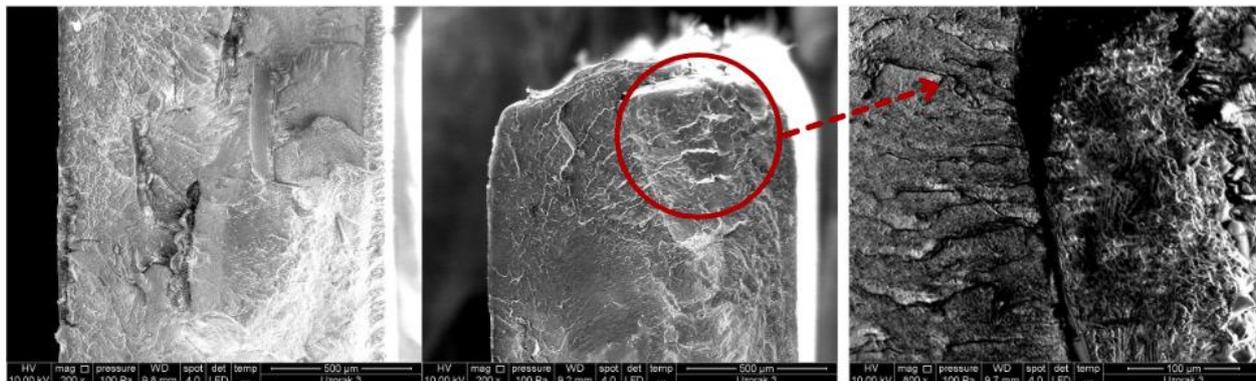


Slika 54. SEM mikrografije LLDPE/RLJ 90/10 biokompozita bez dodatka  $mTiO_2$ : uvećanje 100x i 200x - prikaz vlakana RLJ prilikom otvaranja stijenke biokompozita.



Slika 55. SEM mikrografije LLDPE/RLJ 90/10 biokompozita s dodatkom  $mTiO_2$ : uvećanje 100x, 200x, 400x i 800x - detalji rižine ljuskice.

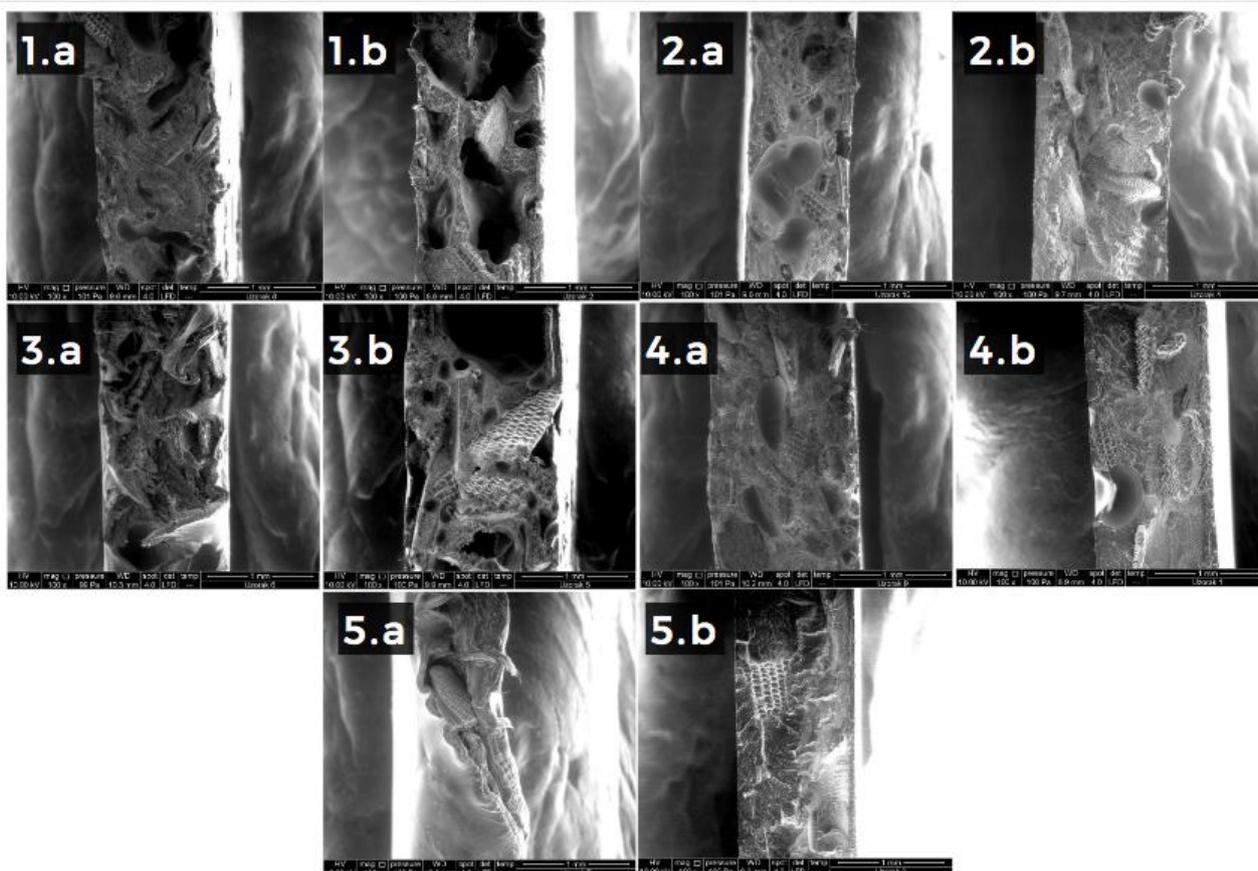
Dodatkom  $m\text{TiO}_2$ , biokompozit je kompaktniji te nisu vidljive veće pore i šupljine (slika 55). Vidljiva je pojava brazdi koje sadrže RLJ (slika 56).



Slika 56. SEM mikrografije LLDPE/RLJ 90/10 biokompozita s dodatkom  $m\text{TiO}_2$ : uvećanje 200x i 800x - detalj pukotine u matrici LLDPE-a.

Vizualnom usporedbom svih biokompozita bez i s dodatkom  $m\text{TiO}_2$  pri uvećanju od 100x (slika 57), vidimo da se kod LLDPE/RLJ 50/50 i LLDPE/RLJ 70/30 biokompozita u strukturi pojavljuju najveće šupljine, koje se dodatkom  $\text{TiO}_2$  dodatno produbljuju i narušavaju strukturu.

U ostalim biokompozitima,  $\text{TiO}_2$  smanjuje nastanak šupljina. Najjače interakcije između LLDPE matrice i RLJ uočavamo u uzorcima 2 b) (LLDPE/RLJ/ $m\text{TiO}_2$  60/40/5 biokompozit), i 4 b) (LLDPE/RLJ/ $\text{TiO}_2$  80/20/5 biokompozit), s time da najbolju morfologiju pokazuje LLDPE/RLJ/ $m\text{TiO}_2$  60/40/5 biokompozit.



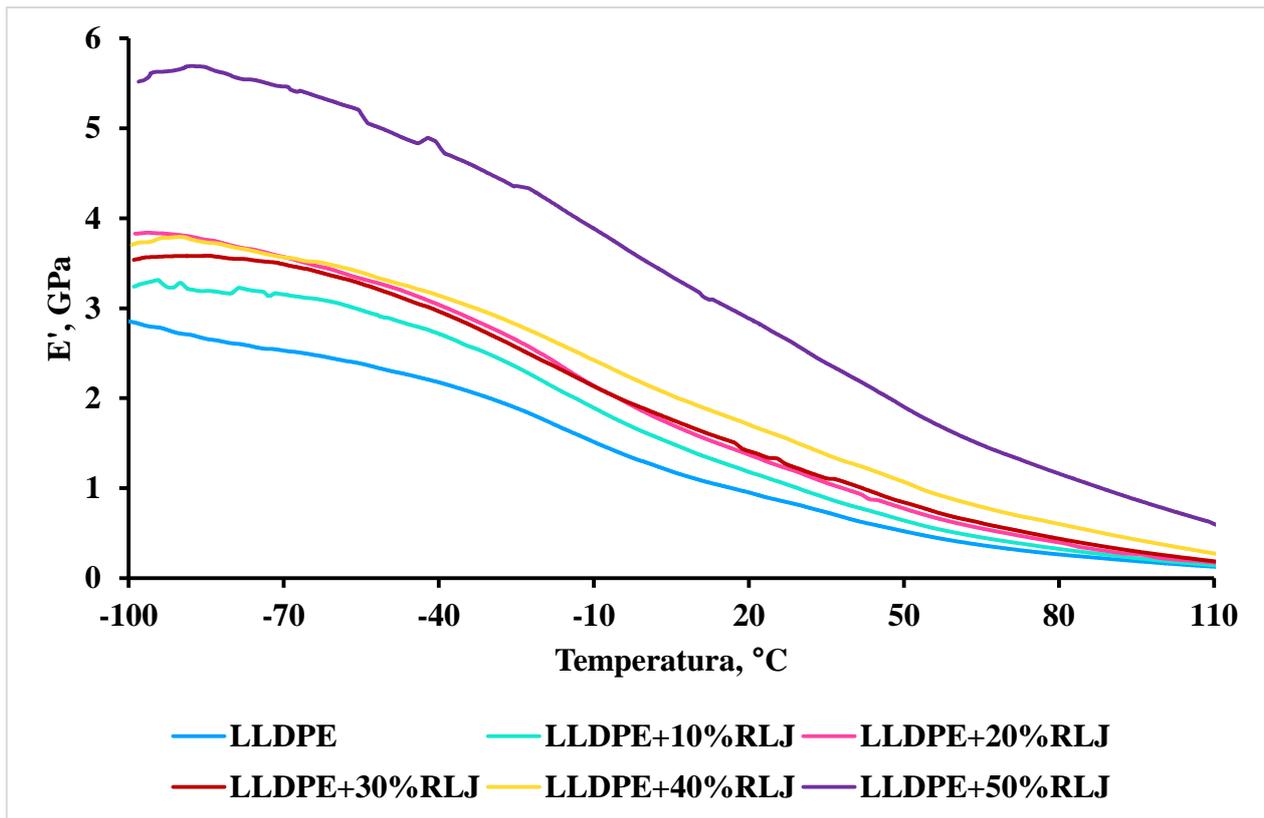
Slika 57. SEM mikrografije svih biokompozita bez i s dodatkom mTiO<sub>2</sub>, pri uvećanju od 100x  
 1.a) LLDPE/RLJ 50/50, 1.b) LLDPE/RLJ/mTiO<sub>2</sub> 50/50/5; 2.a) LLDPE/RLJ 60/40, 2.b)  
 LLDPE/RLJ/mTiO<sub>2</sub> 60/40/5; 3.a) LLDPE/RLJ 70/30, 3.b) LLDPE/RLJ/mTiO<sub>2</sub> 70/30/5; 4.a)  
 LLDPE/RLJ 80/20, 4.b) LLDPE/RLJ/mTiO<sub>2</sub> 80/20/5; 5.a) LLDPE/RLJ 90/10, 5.b)  
 LLDPE/RLJ/mTiO<sub>2</sub> 90/10/5.

## 4.2. Rezultati DMA analize biokompozita

### 4.2.1. Biokompoziti LLDPE/RLJ bez dodatka TiO<sub>2</sub>

Dinamička mehanička analiza (DMA) tehnika je kojom se određuju viskoelastična svojstva kompozita u ovisnosti o temperaturi. Dinamičko mehaničkom analizom dobiveni su: modul pohrane, E', pri 25 °C i temperatura staklastog prijelaza (T<sub>g</sub>) iz modula gubitka, E''. Na slici 58 prikazane su krivulje modula pohrane u ovisnosti o temperaturi za LLDPE/RLJ biokompozite bez dodatka TiO<sub>2</sub>, a vrijednosti dobivene iz DMA krivulja prikazani su u tablici 5.

Modul pohrane za čisti LLDPE iznosi 0,876 GPa i iz tablice 5 je vidljivo da je  $E'$  za sve LLDPE/RLJ biokompozite veći je od čistog LLDPE-a, a raste porastom udjela RLJ. U svim biokompozitima dolazi do naglog pada modula pohrane s porastom temperature. Uzrok tomu je veća pokretljivost polimernih lanaca, koja se smanjuje pri staklastom prijelazu u rasponu od -19 i -14 °C i dolazi do omekšavanja materijala. Ovaj rezultat pripisuje se dodatku vlakna koja općenito poboljšavaju modul pohrane. Ovakvo ponašanje može se objasniti porastom stupnja kristalnosti dodatkom RLJ. Najveći modul pohrane ima biokompozit LLDPE/RLJ 50/50.

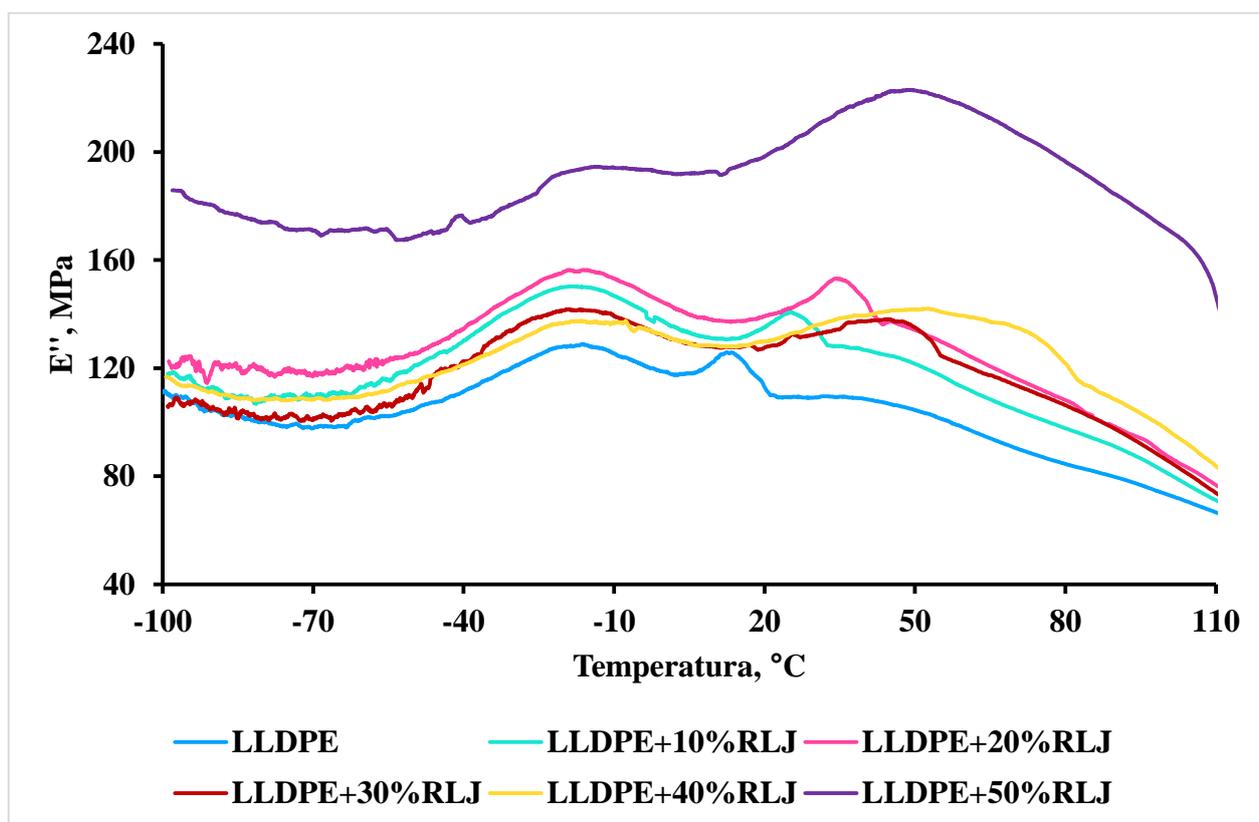


Slika 58. DMA krivulje modula pohrane  $E'$  čistog LLDPE-a i LLDPE/RLJ biokompozita s različitim udjelom RLJ.

Krivulje modula gubitka  $E''$  čistog LLDPE-a te biokompozita LLDPE/RLJ s različitim udjelom RLJ prikazane su na slici 59. Modul gubitka ( $E''$ ) mjera je apsorbirane energije uslijed relaksacije i povezana je s viskoznim odzivom viskoelastičnih materijala.

Na  $E''$  krivulji čistog LLDPE-a i LLDPE/RLJ biokompozita vidljiva su dva relaksacijska maksima. Niži relaksacijski maksimum na temperaturi od -16,4 °C povezan je prijelazom iz staklenog u viskoelastično područje amorfne faze LLDPE-a i odgovara temperaturi staklastog prijelaza ( $T_g$ ).

[53] Drugi relaksacijski maksimum  $\alpha_h$ , na višim temperaturama, vezan je za kristalnu fazu u semikristalnim polimerima. Temperatura  $\alpha_h$  relaksacijskog maksimuma u svim LLDPE/RH biokompozitima pomiče se prema višim temperaturama i proširuje se povećanjem udjela RLJ. Prema istraživanjima Sirotkina i surad. ovaj porast temperature  $\alpha_h$  dovodi se u vezu s debljinom lamela bez obzira na stupanj kristalnosti i povezuje se s c-smicanjem unutar kristalnih lamella. [54] Temperature staklastog prijelaza i temperatura  $\alpha_h$  za sve kompozite prikazane su u tablici 5. Iz tablice je vidljivo da porastom udjela RLJ u biokompozitima,  $T_g$  se pomiče prema nižoj temperaturi za slučaj LLDPE/RLJ 90/10 biokompozit sa  $-16,4\text{ }^\circ\text{C}$  na  $-18,9\text{ }^\circ\text{C}$ , što se može dovesti u vezu sa smještanjem amorfne faze RLJ (lignin i hemiceluloza) u amorfnu fazu LLDPE-a uslijed čega dolazi do veće pokretljivosti lanaca LLDPE-a. U slučaju LLDPE/RLJ biokompozita s udjelom od 20, 30 i 40 mas % RLJ udio RLJ nema značajan utjecaj na  $T_g$ , vrijednosti  $T_g$ -a su gotovo nepromijenjene. Kod LLDPE/RLJ biokompozita s 50 mas % udjela RLJ temperature  $T_g$ -a pomiče se na višu temperaturu ( $-10\text{ }^\circ\text{C}$ ) što se može dovesti u vezu sa smještanjem kristalne faze (celuloza) RLJ u amorfnu fazu LLDPE-a, što dovodi do ograničene pokretljivosti polimernih molekula na temperaturi relaksacije.



Slika 59. DMA krivulje modula gubitka  $E''$  čistog LLDPE-a i LLDPE/RLJ biokompozita s različitim udjelom RLJ.

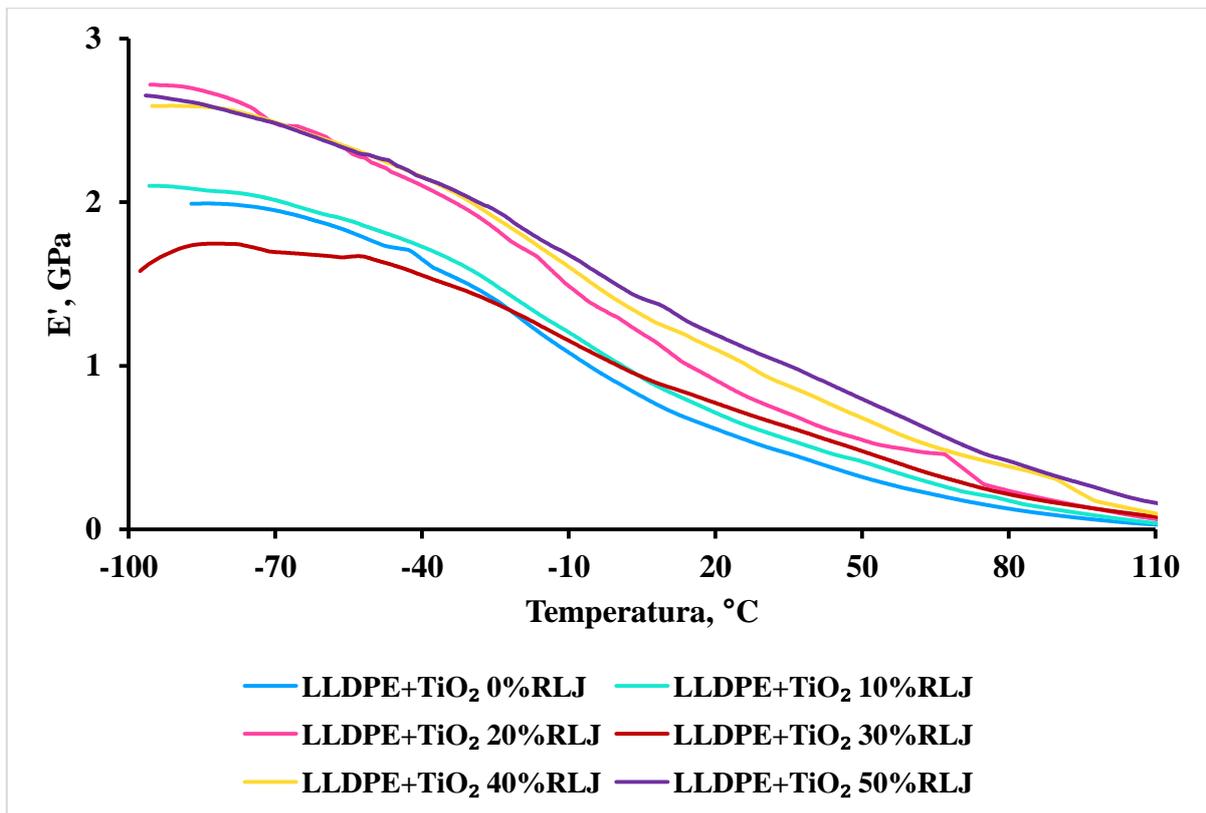
Tablica 5. Rezultati DMA analize čistog LLDPE-a i LLDPE/RLJ biokompozita

Uzorak	$T_g$ (°C)	$\alpha_h$ (°C)	$E'_{25^\circ\text{C}}$ (GPa)
LLDPE	-16.4	12.5	0.876
LLDPE/RLJ 90/10	-18.9	24.9	1.086
LLDPE/RLJ 80/20	-16.3	34.0	1.264
LLDPE/RLJ 70/30	-16.8	44.2	1.333
LLDPE/RLJ 60/40	-16.5	51.5	1.600
LLDPE/RLJ 50/50	-10.0	48.5	2.725

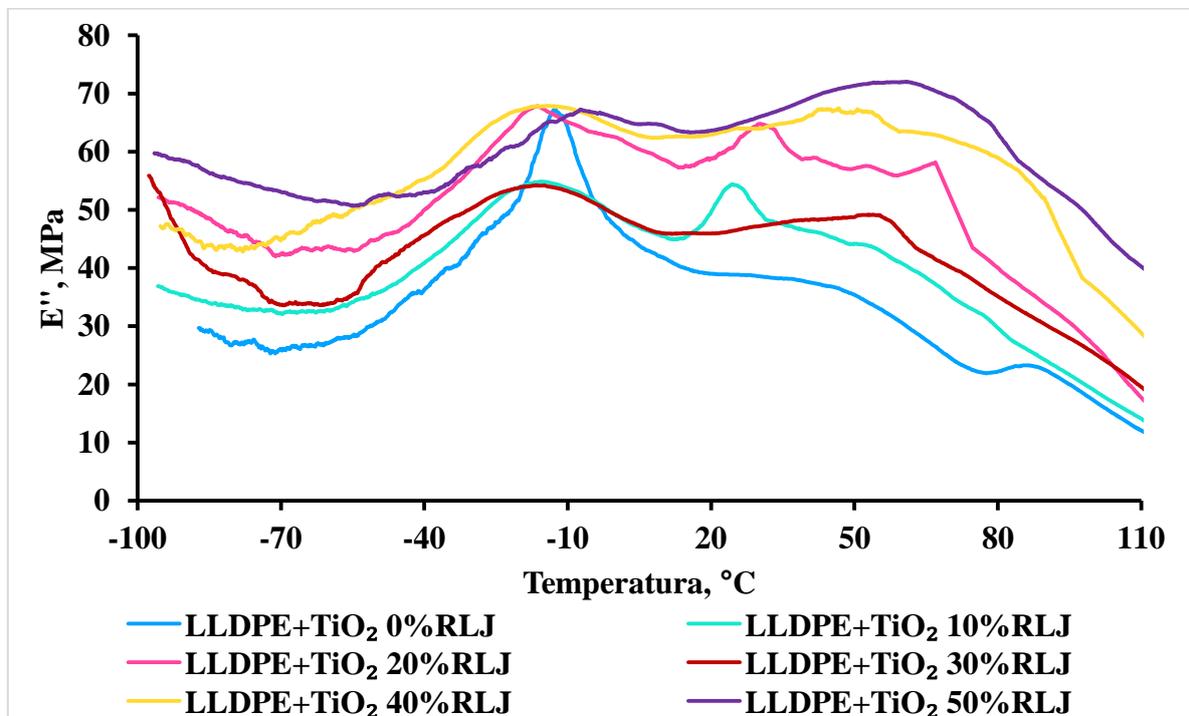
#### 4.2.2. Uzorci biokompozita LLDPE/RLJ s dodatkom $\text{TiO}_2$

Utjecaj  $\text{TiO}_2$  kao ojačanja na modul pohrane LLDPE/RLJ biokompozita prikazan je na slici 60. Dodatkom  $\text{TiO}_2$  smanjuje se vrijednost modula pohrane u svim LLDPE/RLJ/ $\text{TiO}_2$  biokompozitima u odnosu na biokompozite bez dodatka  $\text{TiO}_2$ , što nije bilo za očekivati obzirom da  $\text{TiO}_2$  može djelovati kao centar nukleacije.

Na slici 61 prikazane su krivulje modula gubitka  $E''$  čistog LLDPE-a te LLDPE/RLJ/ $m\text{TiO}_2$  biokompozita s različitim udjelom RLJ, gdje svaka ima dva relaksacijska maksimuma vezana za  $T_g$  i  $\alpha_h$ . Vrijednosti temperature  $T_g$  –a i temperature  $\alpha_h$  za sve biokompozite prikazane su u tablici 6. Temperatura staklastog prijelaza i  $\alpha_h$  se pomiče prema višim temperaturama u odnosu na LLDPE/RH biokompozite bez dodatka  $\text{TiO}_2$ , što ukazuje na smiještanje čestica  $m\text{TiO}_2$  u amorfnu fazu LLDPE-a i smanjenje njezine pokretljivosti.



Slika 60. DMA krivulje modula pohrane  $E'$  čistog LLDPE-a i LLDPE/RLJ/mTiO<sub>2</sub> biokompozita s različitim udjelom RLJ.



Slika 61. DMA krivulje modula gubitka  $E''$  čistog LLDPE-a i LLDPE/RLJ/mTiO<sub>2</sub> biokompozita s različitim udjelom RLJ.

Tablica 6. Rezultati DMA analize čistog LLDPE-a i LLDPE/RLJ biokompozita s dodatkom mTiO<sub>2</sub>

Uzorak	T <sub>g</sub> (°C)	α <sub>h</sub> (°C)	E' <sub>25°C</sub> (GPa)
LLDPE/TiO <sub>2</sub> 100/5	-12.70	25.75	0.5600
LLDPE/RLJ/mTiO <sub>2</sub> 90/10/5	-15.38	24.31	0.6500
LLDPE/RLJ/mTiO <sub>2</sub> 80/20/5	-16.20	30.42	0.8325
LLDPE/RLJ/mTiO <sub>2</sub> 70/30/5	-14.90	53.92	0.7210
LLDPE/RLJ/mTiO <sub>2</sub> 60/40/5	-14.00	46.76	1.0270
LLDPE/RLJ/mTiO <sub>2</sub> 50/50/5	-7.08	56.87	1.1250

### 4.3. Rezultati analize bubrenja LLDPE / RLJ biokompozita

Bubrenje je ispitivano tokom 48h za sve biokompozite bez i s dodatkom mTiO<sub>2</sub>, osim za biokompozite LLDPE/RLJ 60/40, LLDPE/RLJ 50/50 i LLDPE/RLJ/TiO<sub>2</sub> 50/50/5 zbog nedostatne količine uzorka. Usporedbom uzoraka čistog LLDPE-a i uzorka čistog LLDPE-a s dodatkom 5 mas % mTiO<sub>2</sub>, vidljivo je značajno smanjenje u porastu mase prilikom izlaganja vodenom mediju. Poznato je da TiO<sub>2</sub> ima nukeacijski učinak te pospješuje stvaranje kristalnih struktura s većim stupnjem uređenosti. Dodatkom mTiO<sub>2</sub> u LLDPE, povećava se stupanj kristalnosti, a time i veća otpornost na bubrenje. mTiO<sub>2</sub> dakle djeluje kao antistatik, odnosno sprječava ili smanjuje stvaranje elektrostatičkog naboja na površini materijala. Općenito, TiO<sub>2</sub> čini materijal slabo higroskopskim, tj. smanjena je sposobnost materijala za upijanje vode iz okoline.

Dodatkom rižinih ljuskica, uočava se trend ovisnosti intenziteta bubrenja o udjelu RLJ. Najmanji intenzitet bubrenja je označen zelenom bojom, riječ je o biokompozitu LLDPE/RLJ/mTiO<sub>2</sub> 90/10/5. Zanimljivo je usporediti da je vrijednost bubrenja ovog biokompozita znatno manja (i do 3 puta) u odnosu na biokompozit istog omjera LLDPE-a i rižinih ljuskica. Razlog ovome je isti kao i u slučaju čistog LLDPE-a, jer je i dalje dominantna komponenta ovog kompozita LLDPE.

S druge strane, kako raste udio rižinih ljuskica u biokompozitu, vidljivo je da biokompoziti istog omjera LLDPE-a i rižinih ljuskica uspoređeni jedni s drugima obzirom na prisustvo mTiO<sub>2</sub> imaju suprotan trend. Dakle, biokompoziti bez mTiO<sub>2</sub> imaju manje vrijednosti intenziteta bubrenja (veću razliku mase) u odnosu na iste biokompozite s mTiO<sub>2</sub>.

Tablica 7. Rezultati dobiveni mjerenjem bubrenja LLDPE/RLJ biokompozita

uzorak/masa (mg)	$\Delta_1$ (m(24)- m(0))	$\Delta_2$ (m(48)- m(0))	$\Delta_1$ (m(24)- m(0))	$\Delta_2$ (m(48)- m(0))	$\Delta_1$ (m(24)- m(0))	$\Delta_2$ (m(48)- m(0))
LLDPE 100/0	4.1	5.4	0.5	0.8	0.5	0.7
LLDPE/RLJ/mTiO <sub>2</sub> 100/0/5	0.4	0.5	0.4	0.6	0.2	0.4
LLDPE/RLJ 90/10	6.1	6.3	1.7	2.1	1.7	3.2
<b>LLDPE/RLJ/mTiO<sub>2</sub> 90/10/ 5</b>	<b>2.7</b>	<b>3.7</b>	<b>2.4</b>	<b>2.7</b>	<b>1.5</b>	<b>2.4</b>
LLDPE/RLJ 80/20	5.3	6.8	1.9	4.1	4.9	6.6
LLDPE/ RLJ/mTiO <sub>2</sub> 80/20/5	12.3	21.1	17.4	27.2	9.2	14.9
LLDPE/ RLJ 70/30	8.4	13.2	8.1	10	3.9	12.8
LLDPE/RLJ/mTiO <sub>2</sub> 70/30/5	14.6	19.9	11	18.6	13.9	21.1
LLDPE/RLJ 60/40	10.1	-	7.1	-	4.6	-
<b>LLDPE/RLJ/mTiO<sub>2</sub> 60/40/5</b>	<b>78.7</b>	<b>135.2</b>	<b>46.9</b>	<b>79.8</b>	<b>36.5</b>	<b>93.6</b>
LLDPE/RLJ 50/50	19.4	-	23.2	-	11.9	-
LLDPE/RLJ/mTiO <sub>2</sub> 50/50/5	20.5	-	22.3	-	15.8	-

Biokompozit s najvećim intezitetom bubrenja je označen u tablici crveno, a to je LLDPE/RLJ/TiO<sub>2</sub> 60/40/5, koji ima i do 7 puta veću vrijednost promjene mase u odnosu na biokompozit LLDPE/RLJ 60/40. Drugi po veličini promjene mase je biokompozit LLDPE/RLJ/TiO<sub>2</sub> 50/50/5 koji se unutar 24h ne razlikuje znatno od biokompozita LLDPE/RLJ 60/40 bez dodatka mTiO<sub>2</sub>.

Na temelju ovih rezultata, može se pretpostaviti da pri manjim udjelima rižinih ljuskica one ne ometaju proces nastanka kristala, što je vidljivo u primjerima kada je udio RLJ u biokompozitu manji od 20 mas %. Pri većim udjelima, rižine ljuskice nadvladavaju higroskopsko djelovanje mTiO<sub>2</sub> i dolazi do narušavanja kristalne strukture.

Tablica 8. Stupanj bubrenja uzoraka

uzorak / masa (mg)	$\alpha_1$	$\alpha_2$	$\alpha_3$	$\bar{\alpha}$
LLDPE 100/0	0.0117	0.0016	0.0016	0.0049
LLDPE/RLJ/mTiO <sub>2</sub> 100/0/5	0.0011	0.0013	0.0008	0.0011
LLDPE/RLJ 90/10	0.0142	0.0042	0.0070	0.0084
LLDPE/RLJ/mTiO <sub>2</sub> 90/10/ 5	0.0061	0.0037	0.0034	0.0044
LLDPE/RLJ 80/20	0.0109	0.0069	0.0106	0.0095
LLDPE/ RLJ/mTiO <sub>2</sub> 80/20/5	0.0312	0.0406	0.0238	0.0319
LLDPE/ RLJ 70/30	0.0233	0.0161	0.0210	0.0201
LLDPE/RLJ/mTiO <sub>2</sub> 70/30/5	0.0520	0.0496	0.0595	0.0537
LLDPE/RLJ 60/40	0.0307	0.0160	0.0108	0.0192
LLDPE/RLJ/mTiO <sub>2</sub> 60/40/5	0.1304	0.0916	0.080	0.1006
LLDPE/RLJ 50/50	0.0358	0.0366	0.0205	0.0310
LLDPE/RLJ/mTiO <sub>2</sub> 50/50/5	0.0386	0.0458	0.0311	0.0385

Stupanj bubrenja  $\alpha$  ovisi o stupnju umreženja polimera te o interakcijama između otapala i polimera. Što su interakcije veće između otapala i polimera, materijal ima veći stupanj bubrenja. U slučaju većeg stupnja umreženja polimera, polimer slabije bubri.

Na temelju toga, stupanj bubrenja služi kao i indikator tvrdoće i stupnja umreženosti polimera. Biokompozit LLDPE/RLJ/TiO<sub>2</sub> 60/40/5 ima najveći stupanj bubrenja, te prema se prema ovim mjerenjima može zaključiti da ima i najmanju tvrdoću.

Biokompozit LLDPE/RLJ/TiO<sub>2</sub> 90/10/5 ima najveću tvrdoću i najmanji stupanj bubrenja.

Iz tablice 8 vidljivo je da stupanj bubrenja raste u LLDPE/RLJ biokompozitima bez TiO<sub>2</sub> porastom udjela RLJ. Također je stupanj bubrenja viši kod LLDPE/RLJ/TiO<sub>2</sub> biokompozita.

## Zaključak

U ovome radu istraživana su dinamičko mehanička svojstva te morfologija biokompozita linearnog polietilena niske gustoće (LLDPE) i rižinih ljuskica (RLJ) u različitom udjelu bez i s dodatkom  $mTiO_2$ .

Na temelju dobivenih rezultata može se zaključiti sljedeće:

- Biokompoziti s većim udjelom RLJ imaju manju kristalnost, a morfološki ih odlikuju veće šupljine i porozna struktura. Ti biokompoziti dakle imaju manju tvrdoću, čvrstoću i elastičnost;
- Biokompoziti s većim udjelom RLJ imaju više temperature staklastog prijelaza i veći modul pohrane;
- LLDPE/RLJ biokompoziti imaju veći modul pohrane od čistog LLDPE-a, što ukazuje na poboljšanje krutosti biokompozita s dodatkom i s povećanjem udjela RLJ;
- Pri manjim udjelima RLJ one ne ometaju proces nastanka kristala, što je vidljivo u slučaju bubrenja biokompozita s udjelom RLJ manjim od 20 mas %. Pri većim udjelima, RLJ nadvladavaju higroskopsko djelovanje  $mTiO_2$  i dolazi do narušavanja kristalne strukture;
- Dodatkom  $mTiO_2$ , struktura biokompozita je puno kompaktnija i manje porozana, čime se osigurava relativno bolja interakcija između RLJ i matrice u odnosu na biokompozit LLDPE-a i rižinih ljuskica bez dodatka  $mTiO_2$ ;
- Biokompoziti bez  $mTiO_2$  imaju niži modul pohrane nego biokompoziti s istim omjerom RLJ ali bez dodatka  $mTiO_2$ ;
- Biokompoziti bez  $mTiO_2$  imaju manje vrijednosti intenziteta bubrenja (veću razliku mase) u odnosu na iste biokompozite s  $mTiO_2$ , što ukazuje na higroskopsko djelovanje  $mTiO_2$  do određenog udjela RLJ te slabiju umreženost biokompozita.

## Literatura

- [1] Aramvash, Z.A. Shahabi, S.D. Aghjeh, M.D. Ghafari, Statistical physical and nutrient optimization of bioplastic polyhydroxybutyrate production by *Cupriavidus necator*, *Int. J. Environ. Sci. Technol.* 12 (2015) 2307–2316.
- [2] P.C. Sabapathy, S. Devaraj, A. Parthiban, P. Kathirvel, Bioprocess optimization of PHB homopolymer and copolymer P3 (HB-co-HV) by *Acinetobacter junii* BP25 utilizing rice mill effluent as sustainable substrate, *Environ. Technol.* 39 (2018) 1430–1441.
- [3] P. Roy, T. Orikasa, H. Okadome, N. Nakamura, T. Shiina, Processing conditions, rice properties, health and environment, *Int. J. Environ. Res. Public Health* 8 (2011) 1957–1976.
- [4] P. Pillaiyar, Household parboiling of parboiled rice, *Kishan World* 8 (1981).
- [5] P.V. Shrivastava, A.B. Soni, H. Kumar, Treatment of rice mill effluents for pollution control, *I Control Pollut.* 27 (1970).
- [6] D.D. Cornell, Biopolymers in the existing postconsumer plastics recycling stream, *J. Polym. Environ.* 15 (2007) 295–299.
- [7] K. Yao, C. Tang, *Controlled Polymerization of Next-Generation Renewable Monomers and Beyond*, *Macromolecules*, ACS Publications, USA, 2012, 1-24
- [8] Ebewele, R. O., *Polymer science and technology*, CRC Press, New York, 2000, str. 30-45
- [9] Suriani Ibrahim, Oussama Riahi, Suhana M. Said, Mohd F.M. Sabri, Shaifulazuar Rozali, *Biopolymers From Crop Plants*, Reference Module in Materials Science and Materials Engineering, Elsevier, 2019, 3
- [10] I. Čatić, et al. "Polimeri – od prapočetaka do plastike i elastomera." *Polimeri*, vol. 31, br. 2, 2010, str. 59-70.
- [11] Li, S., Hydrolytic degradation characteristics of aliphatic polyesters derived from lactic and glycolic acid, *Journal of Biomedical Materials Research* 48 (1999) 342-353
- [12] Azevedo H. S., Peis, R. L., *Understanding the enzymatic degradation of biodegradable polymers and strategies to control their degradation rate*, u: *Biodegradable Systems in Tissue Engineering and Regenerative Medicine*, USA, CRC Press, 12 (2005) 177-201.
- [13] Kabir MM, Wang H, Lau KT, Cardona F. *Compos. Part B-Eng.* 2012, 43, 2883–2892.
- [14] Sun, Zhanying. "Progress in the research and applications of natural fiber-reinforced polymer matrix composites" *Science and Engineering of Composite Materials*, vol. 25, no. 5, 2018, pp. 835-846.
- [15] R. Mülhaupt, *Macromol. Chem. Phys.* 2013, 214, 159-174.
- [16] Lloyd, A. W., *Interfacial bioengineering to enhance surface biocompatibility*, *Medical Device Technologies* 13 (2002) 18-21.
- [17] T. Iwata, *Angew. Chem. Int. Ed.* 2015, 54, 3210-3215.
- [18] <https://www.beuth.de/de/vornorm/din-v-54900-1/10362689>, pristup: srpanj 2022.
- [19] J. Pernar, E. Vujasinović, *Biorazgradiva i održiva vlakna*, 258 *Tekstil* 67 (9-10) 258-278 (2018.)
- [20] B. Ghanbarzadeh, H. Almasi, *Biodegradable Polymers "Biodegradation - Life of Science"*, ed. Chamy R., Rosenkranz F. (2013)
- [21] V. Kumar, R. Bollström, A. Yang, Q. Chen, G. Chen, P. Salminen, D. Bousfield, M. Toivakka: Comparison of nano- and microfibrillated cellulose films. *Cellulose*. 21, 3443-3456, (2014)

- [22] Y. Habibi, Key advances in the chemical modification of nanocelluloses. *Chemical Society Reviews*, 43(5), 1519-1542, (2014)
- [23] Scheller HV, Ulvskov P. Hemicelluloses. *Annu Rev Plant Biol.*; 61:263-89, 2010
- [24] Narendra Kumar, Ambesh Dixit, Chapter 4 - Management of biomass, In *Micro and Nano Technologies, Nanotechnology for Rural Development*, Elsevier, 97-140, 2021
- [25] In Sapuan, S. M., In Ismail, H., & In Zainudin, E. S.: *Natural fiber reinforced vinyl ester and vinyl polymer composites: Development, characterization and applications* (2018)
- [26] Xu, X., Zhou, J., Jiang, L., Lubineau, G., Chen, Y., Wu, X.-F., & Piere, R. (2013). Porous core-shell carbon fibers derived from lignin and cellulose nanofibrils. *Materials Letters*, 109, 175–178.
- [27] Hu, S., Zhang, S., Pan, N., Hsieh, Y.-L., 2014. High energy density supercapacitors from lignin derived submicron activated carbon fibers in aqueous electrolytes. *J. Power Sources* 270, 2014.
- [28] Bernard Boutevin, and Sylvain Caillol , *Vanillin Production from Lignin and Its Use as a Renewable Chemical* Maxence Fache, *ACS Sustainable Chemistry & Engineering* 2016 4 (1), 35-46
- [29] L. Mialon, A. G. Pemba, S. A. Miller, *Green Chemistry*, 12, 1704-1706, 2010
- [30] R. Geyer, J. R. Jambeck, K. Lavender *Law: Production, use, and fate of all plastics ever made*, *Science Advances*, 3, 2017
- [31] G. Ucanus, M. Ercan, D. Uzunoglu, M. Culha: *Methods for preparation of nanocomposites in environmental remediation*, *New Polymer Nanocomposites for Environmental Remediation*, Elsevier, 1-28, 2018
- [32] O. M. Basmage, M. S. J. Hashmi: *Plastic Products in Hospitals and Healthcare Systems*, *Encyclopedia of Renewable and Sustainable Materials*, Elsevier, 648-657, 2020
- [33] W. Kaiser, *Kunststoffchemie für Ingenieure von der Synthese bis zur Anwendung*, third ed. München: Hanser, 2011
- [34] X. Zhong, X. Zhao, Y. Qian, *Materials Review: Polyethylene plastic production process*, College of Chemical Engineering, Materials Science, Changzhou University of Technology, 2017
- [35] J.H. Lehr, J. Wiley, *Wiley's Remediation Technologies Handbook: Major Contaminant Chemicals and Chemical Groups*, John Wiley & Sons, New Jersey, USA, 2004.
- [36] S. Naskar, S.A. Pillay, M. Chanda, *Photocatalytic degradation of organic dyes in aqueous solution with TiO<sub>2</sub> nanoparticles immobilized on foamed polyethylene sheet*, *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* 113 (3) (1998) 257–264.
- [37] Leão AL, Cherian BM, de Souza SF, Kozłowski RM, Thomas S, Kottaisamy M. *Natural fibres for geotextiles*. Chapter 9. Woodhead Publishing Limited; 2012.
- [38] A. Emblem, *Packaging Technology - Plastics properties for packaging materials*, *Packaging Technology Fundamentals, Materials and Processes*, 13, 287-309, 2012
- [39] T. K. Goswami, S. Mangaraj, *Multifunctional and Nanoreinforced Polymers for Food Packaging 8 - Advances in polymeric materials for modified atmosphere packaging (MAP)*, *Multifunctional and Nanoreinforced Polymers for Food Packaging*, 163-242, 2011
- [40] Y. V. Kissin, *Polyethylene, Linear Low Density*, *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*, 1 (2015) 1 – 33
- [41] J. P. Greene, *Automotive Plastics and Composites 7 - Commodity Plastics*, *Automotive Plastics and Composites Materials and Processing Plastics Design Library*, 83-105, 2021

- [42] Q. Zhang, Z. Wang, C. Zhang, R. E. Aluko, J. Yuan, X. Ju, R. He , Structural and functional characterization of rice starch-based superabsorbent polymer materials, *International Journal of Biological Macromolecules*, 1-12, 2014
- [43] R. Arjmandi, A. Hassan, K. Majeed, Z. Zakaria, Rice Husk Filled Polymer Composites, *Int. J. Polym. Sci.*, 1 – 33, 2015
- [44] C.Hao, S. M. Sapuan, M. R. Hassan, R. M. Sheltami, Natural Fibre Reinforced Vinyl Ester and Vinyl Polymer Composites Development, Characterization and Applications Woodhead Publishing Series in Composites Science and Engineering, 27-70, 2018
- [45] C. Baillie, *Green Composites: Polymer Composites and the Environment*, Boca Raton, Woodhead Publishing, 2003
- [46] M.S. Salit, *Research on Natural Fibre Reinforced Polymer Composites*, 2009
- [47] Z. Chen, Y. Xu and S. Shivkumar, *Microstructure and tensile properties of various varieties of rice husk*, Wiley Online Library, 2017
- [48] C. Sanchez-Sanchez and J.A. Martin-Gago: *Adsorption and Self-Assembly of Organic Molecules on TiO<sub>2</sub> Substrates*, Institute of Materials Science of Madrid (ICMM-CSIC), Elsevier, 2018
- [49] M. M. Rashid, B. Simončić, B. Tomšić, Recent advances in TiO<sub>2</sub>-functionalized textile surfaces, *Surfaces and Interfaces*, 2020
- [50] Y. Nam, J.H. Lim, K.C. Ko, J.Y. Lee, Photocatalytic activity of TiO<sub>2</sub> nanoparticles: A theoretical aspect, *J. Mater. Chem. A*, 7, 13833–13859, 2019
- [51] G. Liu, H.G. Yang, J. Pan, Y.Q. Yang, G.Q.M. Lu, H.M. Cheng, Titanium dioxide crystals with tailored facets, *Chem. Rev.* 114, 9559–9612, 2014
- [52] E. G. Bajsić, *Polimerne mješavine, skripta*, 1-35, 2012
- [53] Turi, E. A. (Editor), “*Thermal Characterization of Polymeric Materials*”, 2nd Edition. Academic Press, (1997), str. 242.
- [54] Sirotkin, R. O. and Brooks, N. W., “*The Dynamic Mechanical Relaxation Behavior of Polyethylene Copolymers Cast from Solution*”, *Polymer*, 42, (2001), 9801-9808.

## Životopis

Anja Macan ██████████ ██████████ završava Osnovnu školu Dr. Ante Starčevića i XV. prirodoslovno-matematičku gimnaziju. U tom razdoblju polaže DELF - certificirani ispit iz francuskog jezika. 2016. godine upisuje Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije kao redovna studentica sveučilišnog preddiplomskog studija Kemijsko inženjerstvo. U srpnju 2017. pohađa stručni seminar na temu primjene kemijskog inženjerstva u arheologiji i tehnikama analize materijala na belgijskom Sveučilištu Vrije Universiteit Brussel. U srpnju 2018. pohađa stručni seminar na Institutu za elektroničke sustave na Sveučilištu Warsaw University of Technology. Za vrijeme studija stručnu praksu odradila je u Pliva d.o.o. u R&D Analytics sektoru. U listopadu 2018. godine priključuje se studentskoj udruzi BEST (eng. Board of European Students of Technology), gdje aktivno sudjeluje u organizaciji lokalnog hackathona AIBG, najvećeg europskog inženjerskog natjecanja EBEC te stručnog seminara na temu obnovljivih i neobnovljivih izvora energije u Zagrebu. Tijekom 2019. godine koordinira niz međunarodnih projekata, sudjeluje na simpozijima i forumima koji okupljaju dvjestotinjak mladih volontera i stječe znanja o vođenju timova, međuljudskim odnosima i odnosima s tvrtkama, upravljanju vremenom i organizaciji projekata. U rujnu 2019. postaje članicom Studentskog zbora Fakulteta kemijskog inženjerstva i tehnologije te članicom povjerenstva za promicanje imena fakulteta i predstavnicom fakulteta u Studentskom zboru Sveučilišta u Zagrebu. U tom razdoblju izabrana je i za studentsku predstavnicu u Vijeću tehničkog područja Sveučilišta u Zagrebu te predstavnicu FKIT-a u Studentskom zboru Sveučilišta u Zagrebu gdje je i članica Odbora za promociju. U lipnju 2020. organizira BEST Virtual Summit - online konferenciju s preko 50 stručnjaka iz institucija i korporacija kao što su UN, UNESCO, WEF, Google i dr. gdje su se istraživali i raspravljali izazovi nastali zbog pandemije COVID-19. U srpnju 2020. postaje predsjednicom XXIII. upravnog odbora studentske udruge BEST Zagreb. U svibnju 2021. postaje potpredsjednicom za usluge u internacionalnom upravnom odboru BEST-a na europskoj razini, gdje nadgleda organizaciju EBEC-a, međunarodnih stručnih seminara, karijernih aktivnosti i BEST Virtual Summita te mnogih drugih aktivnosti udruge tijekom cijele godine u smislu strateškog razvoja i operativnog održavanja. Na poziciji stječe iskustvo u istraživanju tržišta, upravljanju portfeljem usluga, upravljanju kvalitetom te analizi podataka. U periodu od travnja do rujna 2022. uspješno završava Erasmus+ razmjenu na Tehničkom sveučilištu Munich. U rujnu 2022. sudjeluje na SEFI godišnjoj konferenciji u Barceloni gdje predstavlja istraživanje inženjerskog visokog obrazovanja na temu "Relevance of Digital Education and its different aspects of development" te je njen rad nominiran za jedan od tri najbolja studentska rada na konferenciji.