

Istraživanje utjecaja ljuskica jajeta na svojstva kompozita na osnovi polietilena

Rajić, Ana

Undergraduate thesis / Završni rad

2023

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:149:755566>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2024-07-28**



Repository / Repozitorij:

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



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I
TEHNOLOGIJE
SVEUČILIŠNI PREDDIPLOMSKI STUDIJ

Ana Rajić

ZAVRŠNI RAD

Zagreb, rujan 2023.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I
TEHNOLOGIJEPOVJERENSTVO ZA ZAVRŠNE
ISPITE

Kandidatkinja Ana Rajić

prof. dr. sc. Emi Govorčin Bajsić, Sveučilište u Zagrebu

Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije

prof. dr. sc. Mirela Leskovic, Sveučilište u Zagrebu Fakultet

kemijskog inženjerstva i tehnologije

prof. dr. sc. Igor Sutlović, Sveučilište u Zagrebu Fakultet

kemijskog inženjerstva i tehnologije

prof. dr. sc. Veljko Filipan, Sveučilište u Zagrebu Fakultet

kemijskog inženjerstva i tehnologije (zamjena)

povoljno je ocijenilo završni rad i odobrilo obranu završnog
rada predpovjerenstvom u istom sastavu.

Završni ispit održat će se dana: 18. rujna 2023.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE
SVEUČILIŠNI PREDDIPLOMSKI STUDIJ

Ana Rajić

**Istraživanje utjecaja ljuskica jajeta na svojstva
kompozita na osnovi polietilena**

ZAVRŠNI RAD

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

Članovi ispitnog povjerenstva:

prof. dr. sc. Emi Govorčin Bajsić, FKIT

prof.dr.sc.Igor Sutlović, FKIT

prof.dr.sc. Mirela Leskovac, FKIT

Zagreb, rujan 2023.

SAŽETAK

Želja i potreba za smanjenjem ekoloških problema kao što su: zagađenje okoliša, nagomilavanje smeća, iskorištavanje naftnih derivata, prekomjerno ispuštanje CO₂, plastika u morima i na kopnu, bile su razlog pripreme novih materijala, koji će imati poboljšana svojstva u odnosu na pojedinačne komponente od kojih se sastoje. Teži se razvitku kompozita s bio-osnovom, poželjno biorazgradljivim, koji bi zamijenili ili barem donekle zamijenili već postojeće tradicionalne materijale. Polietilen je jedan od najpoznatijih polimera na naftnoj osnovi, a umješavanjem ljuskica jajeta, mogla bi se poboljšati njegova mehanička svojstva. Poznati su razni oblici ovog polimera sa širokim rasponom primjene. Uzorci čistog LLDPE-a, ljuskica jajeta i uzoraka LLDPE/LJJ biokompozita, ispitvani su tehnikama diferencijalne pretražne kalorimetrije (DSC) i infracrvene spektroskopije s Fourierovom transformacijom (FTIR). DSC tehnikom se utvrdilo da pri ciklusu zagrijavanja dodatak LJJ ne uzrokuje značajne promjene unutar kristalne faze LLDPE-a, odnosno ne utječe na veličinu kristala i njihovu uređenost. Nakon 2. ciklusa hlađenja, dobiven je egzoterm koji predstavlja kristalizaciju rastaljenih kristala u ciklusu zagrijavanja. Kristalište (T_c) kompozita neznatno se mijenja s porastom udjela LJJ. FTIR analizom dobiven je infracrveni spektar s karakterističnim vrpčama funkcionalnih skupina za pojedine uzorke. Analizom pojedinih vrpci uzoraka vidljivo je da nisu dobivene apsorpcijske vrpce karakterističnih valnih brojeva koji bi ukazivali na postojanje LJJ tj. kalcijeva karbonata unutar kompozita.

Ključne riječi: kompoziti, biokompoziti, biorazgradnja, polietilen, ljuskice jajeta

ABSTRACT:

The desire and need to reduce environmental problems such as: environmental pollution, accumulation of garbage, exploitation of oil derivatives, excessive release of CO₂, plastic in the seas and on land, were the reason for the preparation of new materials, which will have improved properties compared to individual components of which they consist of. The aim is to develop composites with a bio-base, preferably biodegradable, which would replace or at least partially replace already existing traditional materials. Polyethylene is one of the most well-known petroleum-based polymers, by mixing in eggshells, its mechanical properties could be improved. Various forms of this polymer are known with a wide range of applications. Samples of pure LLDPE, eggshell and LLDPE/LJJ biocomposite samples were examined by differential scanning calorimetry (DSC) and Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) techniques. Using the DSC technique, it was determined that during the heating cycle, the addition of LJJ does not cause significant changes within the crystalline phase of LLDPE, that is, it does not affect the size of the crystals and their arrangement. After the 2nd cooling cycle, an exotherm was obtained, which represents the crystallization of the molten crystals in the heating cycle. The crystallinity (T_c) of the composite changes slightly with the increase in the proportion of LJJ. Infrared spectrum with characteristic bands of functional groups for individual samples was obtained by FTIR analysis. The analysis of individual bands of the samples shows that no absorption bands of characteristic wave numbers were obtained that would indicate the existence of LJJ, i.e. calcium carbonate within the composite.

Keywords: composites, biocomposites, biodegradability, polyethylene, egg shells

ZAHVALA

Zahvaljujem svojoj obitelji, posebno roditeljima, na bezuvjetnoj podršci u svakom smislu tokom mog obrazovanja, baki Nedi na razgovorima punih životnih mudrosti u teškim i stresnim trenucima, dečku na podršci i razumijevanju i naravno prijateljima i kolegama bez kojih ovo putovanje zasigurno ne bi bilo isto.

Hvala i mentorici prof. dr. sc. Emi Govorčin Bajsić, kao i asistentu Mariu Mehešu na pomoći, podršci i ugodnoj suradnji tijekom izrade ovog završnog rada

SADRŽAJ

1. TEORIJSKI DIO	1
1.1. Kompozitni materijali	1
1.1.1. Svojstva	2
1.1.2. Primjena	4
1.2. Biokompoziti	6
1.3. Biorazgradnja	8
1.4. Biorazgradljivi polimeri	9
1.5. Polietilen, PE	11
1.5.1. Vrste polietilena	12
1.6. Ljuskice jajeta	18
1.7. Karakterizacija polimernih materijala	21
1.7.1 Diferencijalna pretražna kalorimetrija (DSC)	21
1.7.2. Infracrvena spektroskopija s Fourierovom transformacijom (FTIR) ...	23
2. EKSPERIMENTALNI DIO	25
2.1. Materijali korišteni u radu	25
2.2. Priprava LLDPE/ljuskice jajeta kompozita	26
2.2.1. Brabender gnjetilica	27
2.2.2. Hidraulička preša	28
2.3. Eksperimentalne tehnike korištene za karakterizaciju	29
2.3.1. DSC analiza	29
2.3.2. FTIR analiza	30
3. REZULTATI I RASPRAVA	31
3.1. Diferencijalna pretražna kalorimetrija, DSC	31
3.2 Infracrvena spektroskopija s Fourierovom transformacijom	34
4. ZAKLJUČAK	37
5. POPIS KORIŠTENIH SIMBOLA	37
6. LITERATURA	38

1. TEORIJSKI DIO

1.1. Kompozitni materijali

Kompozitni materijali poznati su još od vremena prije Krista, ali se navode i kao najmoderniji i najnapredniji materijali čija industrija stalno teži poboljšanju svojstava i njihovoj implementaciji u svakodnevni život.

Definiraju se kao materijali dobiveni spajanjem dvaju ili više različitih kemijskih komponenata s ciljem dobivanja novog materijala poboljšanih svojstava.

Kompozitni materijali prvi put se spominju u zapisima iz 1500.-ih godina p.n.e., kada su Egipćani i Mezopotamci koristili glinu i slamu za izradu prvih građevnih elemenata. Primjer prve namjene kompozita je i izrada čamaca napravljenih od svežnjeva trske kao armature i bitumenske smole kao veziva u svrhu prvih plovničkih objekata, koji se čak i danas koriste u nekim djelovima Afrike i Azije. [1] Važna crtica iz povijesti kompozitnih materijala veže se uz 1200.-tu godinu. Mongoli, nomadski i osvajački narod, pod vodstvom moćnog Džingis-kana, konstruirali su prvi kompozitni luk korištenjem kombinacije drveta, kosti i "životinjskog ljepljiva". To je bilo najmoćnije oružje do izuma baruta. Moderno doba kompozita započelo je razvitkom plastike.

Godine 1935. Owens Corning predstavio je prva staklena vlakna koja se kombiniraju s plastičnim polimerom. Nadolazeće godine Drugog svjetskog rata zahtjevale su razvitak novih, jakih, ali laganih materijala, što su bili upravo kompoziti. 1970-ih industrija kompozita doživjela je svoj procvat. U to doba DuPont je razvio aramidno vlakno poznatije kao kevlar, koji je danas nezaobilazan sastojak oklopa zbog svoje velike čvrstoće (slika 1). U današnje doba, naglasak pri dizajniranju kompozitnih materijala je na obnovljivosti i ekološkoj prihvatljivosti. Stoga su na dobrom putu da zamijene tradicionalne metalne materijale u širokoj primjeni.[2]



Slika 1. Zaštitni prsluk od kevlara [3]

1.1.1. Svojstva

Kompozitni materijali posjeduju specifična svojstva zbog kojih su u sve većoj upotrebi i u sve većem fokusu znanstvenika.

Mala težina- u usporedbi s dosadašnjim najčešće korištenim materijalima, kao što su drvo i metal, kompoziti imaju znatno manju težinu

Visoka čvrstoća- posebna zanimljivost kod kompozita je da mogu biti čvršći u jednom smjeru nego u ostalim smjerovima, dok je kod tradicionalnih materijala čvrstoća jednaka u svim smjerovima

Snaga u odnosu na težinu- kompozitni materijali imaju najveći omjer čvrstoće i težine u današnjim konstrukcijama. On može biti čvrst i lagan, to je posebno važno u avio industriji za izradu aviona jer su za njih potrebni lagani, ali itekako čvrsti materijali.

Otpornost na koroziju- još jedna vrlo važna prednost kompozita koja širi njihovu primjenu. U odnosu na tradicionalne materijale, kompoziti su otporni na nagrizanje jakih kemikalija, stoga su idealni za uvjete gdje se s njima radi kao i mjesta gdje ih se pohranjuje. Također pokazuju veliku otpornost na oštećenja uzrokovana vremenskim prilikama, odnosno podnose zahtjevne vremenske uvjete kao i širok raspon temperatura.

Visoka otpornost na udar- vrlo efikasno apsorbiraju udarce, npr. metka ili eksplozije, stoga se koriste u zaštitnim prslucima, zaštiti zrakoplova i u zaštiti vojnih vozila od eksplozija.

Fleksibilnost dizajna- puno ih je lakše oblikovati u komplicirane oblike od većine drugih materijala. Njihova se površina može oblikovati od glatkih preko grubih do šljunčanih.

Konsolidacija dijelova- jedan komad izrađen od kompozitnog materijala može zamijeniti cijelu konstrukciju napravljenu od metala. To naravno smanjuje broj dijelova stroja za održavanje što se očituje i u ekonomskom smislu.

Dimenzijska stabilnost- postojano zadržavaju prvobitni oblik neovisno o vremenskim uvjetima (vlaga, vrućina, suhi uvjeti itd.) npr. u krilima zrakoplova- ona ne mijenjaju svoj oblik i veličinu s promjenom visine

Nevodljivost- ne provode struju, stoga su prikladni za primjenu u električnim stupovima i strujnim pločama, iako je moguće modificirati pojedini kompozit kako bi postao vodljiv

Nemagnetični- ne sadrže metale, stoga ne mogu biti magnetični

Niska toplinska vodljivost- kompoziti su dobri izolatori, stoga se koriste za izradu vrata, prozora i zaštitu od nevremena

Izdržljiv- dug vijek te zahtijevaju malo održavanja [2]

Zbog ovih svojstava kompozitni materijali imaju potencijal u budućnosti zamijeniti tradicionalne metalne materijale, koji se koriste u većini nama poznatih industrija. Posebnost kompozita je da se željena svojstva krajnjeg proizvoda mogu postići pažljivim odabirom matrice i ojačavala. Materijal matrice može biti metal, keramika, staklo, polimer, dok materijal za ojačavanje može biti metal, keramika, staklo, tekstil, polimer itd.

U industriji izrade kompozitnih materijala, izazov za inženjere predstavljaju poteškoće u proizvodnji i troškovi povezani s proizvodnjom robe široke potrošnje po konkurentnim cijenama. Krajnji problem je proizvodnja kompozitnog predmeta, a ne cijena samog materijala. Postojeći procesi proizvodnje su skupi i time povećavaju cijenu krajnjeg proizvoda. Proizvodnja visokokvalitetnih kompozita je iz ovih razloga najzastupljenija u zrakoplovnom i automobilskom sektoru, dok još nije ušla u širu primjenu. Na ovom području zato postoji veliki prostor za istraživanje i unapređivanje procesa za njihovu proizvodnju. [4]

1.1.2. Primjena

Zbog širokog raspona različitih svojstava, široka je i primjena navednih materijala. Sljedeća podjela napravljena je prema glavnim tržišnim segmentima.

Poslovna oprema i uređaji- uglavnom su to prešani ravni predmeti kao što su kućišta, poklopci, okviri, sklopovi za unutarnju upotrebu itd.

Poljoprivreda- korita za hranjenje, spremnici i ograđeni prostori, silosi, pregrade, ograde itd.

Zrakoplovstvo i zrakoplovi- široka primjena u ovom području, npr. za: konstrukciju kontejnera, jedrilica, kontrolnih površina, kuhinjskih jedinica, antena, kućišta itd (slika 2).



Slika 2. Boeing 787 Dreamliner- prvi zrakoplov većinski izrađen od kompozitnih materijala [5]

Komponente potrošačkih proizvoda- sportska oprema, bazeni, vrtna crijeva, vrtni namještaj, skije, kuhinje, perilice posuđa, hladnjaci, ledomati itd.

Oprema otporna na koroziju- kemijska industrijska postrojenja, cijevi, tlačne posude, dimnjaci, uređaji za čišćenje itd.

Obrana- zrakoplovi, oklopna oprema za ljudstvo, raketni i balistički predmeti, transportni kontejneri, simulatori itd.

Građevina- montažni objekti (slika 3), kiosci, kabine, konstruktivni i dekorativni građevinski elementi, elementi mostova, putokazi, pozornice itd.

Pomorske primjene- u proizvodnji plovila npr. kanua, čamaca, jahti, dasaka za surfanje, bova itd.

Industrijska oprema- zaštitne kacige, ladice, kante, medicinski predmeti, komponente različite opreme itd.

Elektrika i elektronika- unutarnje i vanjske antenske komponente i oprema, izolatori, razvodne kutije i ormarići, telegrafski stupovi, cijevi s osiguračima, ljestve, žičare itd.

Prijevoz- širok spektar komponenata automobila, autobusa i ostalih prijevoznih sredstava, kopneni i pomorski kontejneri, željezničke pruge i komponente signalizacije, prometni znakovi, sjedala itd. [6]



Slika 3. Montažna kuća u kampu većinski izrađena od kompozitnih materijala [7]

1.2. Biokompoziti

Zbog sve veće ekološke svijesti nastoji se u širu upotrebu uvesti kompozite od prirodnih vlakana. Biopolimeri ili češće nazivani biokompoziti, su kompoziti izrađeni od prirodnih vlakana i polimera na bazi nafte kao što su polietilen, polipropilen ili epoksidi.

Karakterizira ih niska cijena materijala, niska gustoća, prihvatljiva specifična svojstva, lakoća odvajanja, neutralnost CO₂, biorazgradljivost itd. Osim navedenih, najveće prednosti biopolimera tj. biokompozita su: smanjenje ovisnosti o nafti, povećano korištenje obnovljivih izvora, biorazgradljivost većine proizvoda, recikliranje, nastavak istraživanja koji će dovesti do poboljšanja proizvodnih procesa. Unatoč prednostima biopolimernih materijala, oni imaju određena ograničenja u usporedbi s materijalima na bazi nafte, kao što su relativno niska krutost, vlačna čvrstoća, propusnost i toplinska stabilnost. Kao ostali nedostaci navode se: ograničeni rok trajanja nekih biopolimera, ovisnost proizvodnje bioplastike o energiji iz nafte, izmjene u postojećim postupcima recikliranja itd.

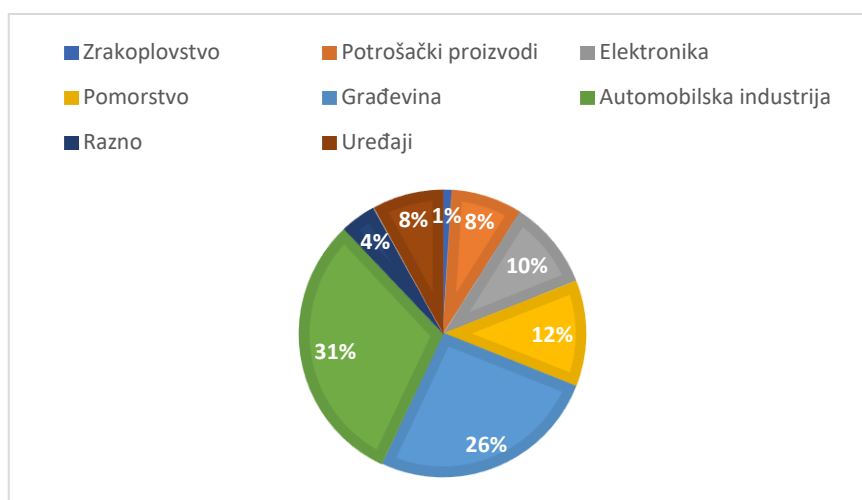
Nanotehnolojska znanost kao rješenja za nedostatke predlaže i dokazuje pozitivan utjecaj raznih premaza za poboljšanje biokompozitnih proizvoda kao što su: poboljšano upijanje vode, smanjenje biorazgradljivosti i otpornost na plamen. Upotreba nanokristalne celuloze se ispituje za različite namjene jer je tvrđa od aluminijske, a jača od čelika što može rezultirati boljom trajnošću, korisnošću, duljim životnim vijekom i tako osigurati održivu tehnologiju.[8]

Ulažu se veliki naponi kako bi oni postali alternativa kompozitima ojačanim staklenim vlaknima. Održivo rješenje nije u potpunosti zamijeniti materijale na bazi nafte biokompozitima, nego treba kombinirati naftu i bioresurse kako bi dobili proizvod koji ima željena svojstva isplativosti za široku primjenu. Kombinacija biovlakana kao što su lan, industrijska konoplja, juta, sisal itd. sa matricom polimera dobivenih iz obnovljivih ili obnovljivih izvora daju proizvod konkurentan sintetskim kompozitima kao što je npr. stakleni polipropilen.

Kompozitni materijali dobiveni od biopolimera i sintetskih vlakana poput stakla i ugljika također spadaju u biokompozite.

Zelenim kompozitima nazivaju se biokompoziti dobiveni od vlakana biljnog podrijetla i plastike dobivene iz usjeva tj. biobaze te su kao takvi ekološki najprihvatljiviji. Prirodna vlakna odlikuje velik broj prednosti pred sintetskim vlaknima (npr. staklo i ugljik), kao što su: niska cijena, niska gustoća, lakoća odvajanja, biorazgradivost itd.

Ekološki prihvatljivi biokompoziti postaju sve rasprostranjeniji te imaju važnu ulogu u smanjnu mnogih ekoloških problema. [9]



Slika 4. Biokompoziti korišteni u 2002.godini po područjima primjene [10]

Iz priloženog grafa (slika 4), ali i prethodno navedenih prednosti biokompozita, vidi se da su oni polako počeli zamijenjivati tradicionalne nerazgradljive materijale, ali kako tehnologija i istraživanja napreduju fokus se pomaknuo sa standardnih biopolimera na hibridne biokompozite. Hibridizacija vlakana/matrica na biološkoj osnovi nudi nova rješenja za nedostatke prirodnih vlakana ili matrica. Poboljšanje mehaničkih i fizikalnih svojstava osigurano je ugradnjom dvije ili više vrsta armatura u jedan kompozit čime je moguće ublažiti nedostatke neke vrste jedne armature drugom. [11]

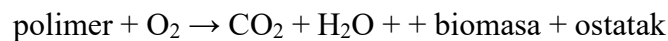
U svakom slučaju industrija biopolimera i zelenih biokompozita je u stalnom porastu

1.3. Biorazgradnja

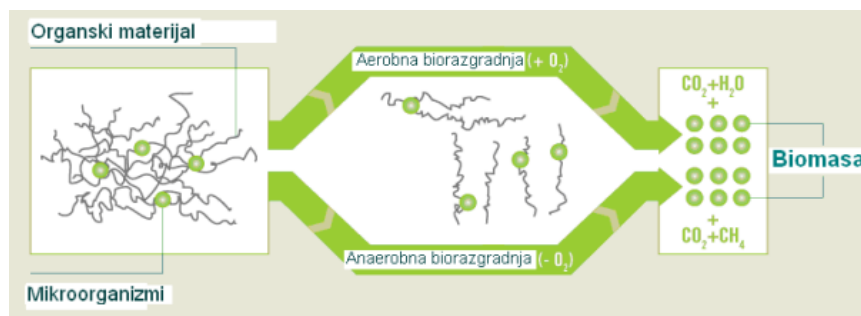
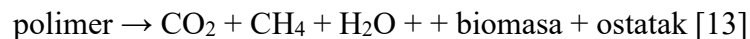
Biorazgradnja je proces kemijske razgradnje materijala izazvane djelovanjem mikroorganizama poput bakterija, algi i gljivica. Osnova biorazgradnje je cijepanje veza u polimernom lancu.

Sve veće količine proizvedenih sintetskih polimera, povećali su raspravu i interes za razvoj biorazgradljivih materijala. Time bi se smanjio loš utjecaj na okoliš, kao i ostali globalni problemi sa smećem. Proces biorazgradnje postao bi glavni mehanizam rješavanja štetnih kemikalija, koje bi inače završile u okolišu. Ovim procesom mikroorganizmi bi razgradili i asimilirali polimere za proizvodnju produkata razgradnje.[12]

Biološka razgradnja odvija se aerobno ili anaerobno (slika 5). Aerobna biorazgradnja bakterijska je oksidacija, čiji su produkti ugljikov (IV) oksid i voda, nešto biomase uz oslobađanje energije te se odvija uz prisustvo kisika.



Anaerobna biorazgradnja odvija se bez prisustva kisika i u više stupnjeva, a svaki uz pomoć specifičnih mikroorganizama. Kao produkti izdvajaju se ugljikov (IV) oksid i metan, kao i biomasa.



Slika 5. Prikaz aerobne i anaerobne razgradnje [14]

1.4. Biorazgradljivi polimeri

Pojam biorazgradljivosti u uskoj je vezi sa zaštitom okoliša, zbrinjavanjem štetnog otpada i podizanja svijesti o očuvanju okoliša. Stoga industrija, ali i proizvodi široke potrošnje kao što su: ambalažna plastika, tenzidi (deterdženti), bojila, tekstilna pomoćna sredstva, ulja, maziva i dr. teže sve većoj biorazgradljivosti. Zbog toga se razvijaju razni sojevi mikroorganizama. Biološka razgradnja štetnih tvari postala je nezaobilazan način pročišćavanja industrijskih otpadnih voda, zbrinjavanja čvrstog organskog otpada te općenito zaštite okoliša. [13]

Proces biorazgradnje polimera odvija se u dva stupnja. Prvi podrazumijeva izvanstaničnu razgradnju dugih polimernih lanaca do jednostavnih, kratkolančanih molekula (depolimerizacija), koji mogu prodrijeti kroz polupropusnu membranu mikroorganizama, gdje dolazi do daljnje razgradnje unutrastaničnim enzimima. Zatim slijedi aerobna ili anaerobna razgradnja koje su opisane u prethodnom poglavlju.

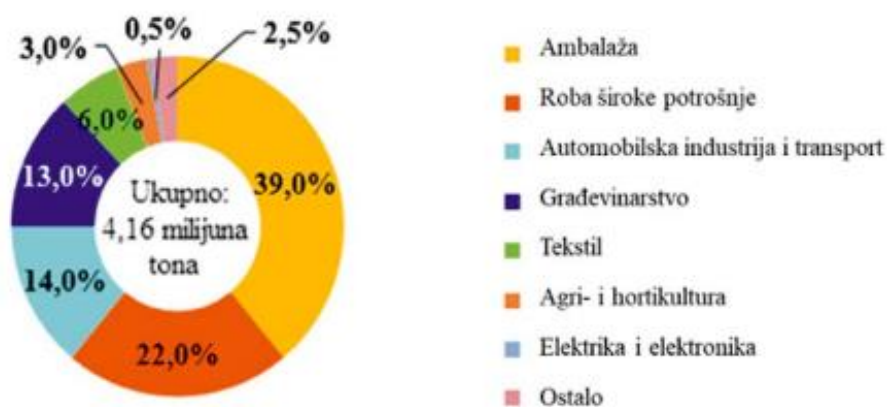
Osim navedenih osnovnih produkata biorazgradnje, ovisno o vanjskim uvjetima i kemijskom sastavu polimera, moguć je nastanak i drugih produkata kao što su amonijak (NH_3), nitratni ioni (NO_3^-) ili sulfatni ioni (SO_4^-). Uvjeti koji uvelike utječu na proces biorazgradnje su: temperatura, vlažnost, pH, prisutnost vode, hranjive tvari i dr., a ako je biorazgradnja polimera i biomase na plinove, vodu, soli, minerale i ostatak biomase potpuna, takav proces nazivamo mineralizacija. [15]

Biorazgradljivi polimeri mogu se podijeliti, ovisno o podrijetlu i načinu dobivanja, na polimere koji su izolirani iz biomase, polimere dobivene kemijskim sintezama od biopolimera i polimere dobivene direktno iz prirodnih ili genetski modificiranih organizama. Od takvih polimera kemijskim, fizikalnim ili biokemijskim postupcima se dobivaju biorazgradljivi polimeri. Sirovine za biorazgradljive polimere dobivaju se pomoću jednog od tri moguća postupka, a to su: biosinteza (npr. fermentacija mikroorganizmima), kemosinteza (npr. kemijska sinteza i procesi polimerizacije) i izravna primjena prirodnih materijala s ili bez kemijske modifikacije (npr. vlakna).

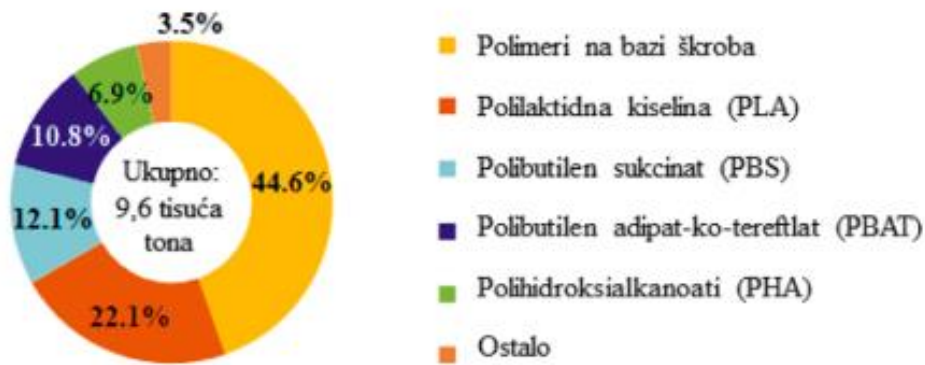
Za određivanje biorazgradljivosti polimera postoje određeni kriteriji koje propisuju ovlaštene organizacije. Prema tome, biorazgradljivi polimeri su oni koji se u određenom vremenskom periodu, djelovanjem mikroorganizama, razgrade na produkte aerobne ili anaerobne razgradnje tj. da su krajnji produkti tih razgradnja bezopasni za okoliš.

Ako se razgradnja provodi pomoću mikroorganizama te ukoliko se 60-90% polimera razgradi tijekom 60-180 dana, radi se o biorazgradljivom polimeru. U suprotnom, zaostali, nerazgrađeni dijelovi mogu se nakupljati u okolišu i biti štetni.[15]

Godišnje se proizvede oko 320 mil. tona plastičnih proizvoda od kojih je oko 1 % (4,16 mil. tona) tzv. bioplastika (slika 6). Pojam bioplastika obuhvaća biorazgradljive polimere te polimere dobivene iz prirodnih izvora koji nisu biorazgradljivi, a koji se primjenjuju za proizvode različitih namjena, u prvom redu za izradu ambalaže (1,6 mil. tona), robu široke potrošnje (0,9 mil. tona), automobilsku industriju i transport (0,6 mil. tona) te u građevinarstvu (0,5 mil. tona) (slika 7). [16]



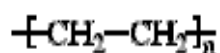
Slika 6. Primjena biorazgradljivih polimera [16]



Slika 7. Najzastupljeniji biorazgradljivi polimeri u 2016. godini [16]

1.5. Polietilen, PE

Polietilen je plastomerni materijal tj. termoplast s najvećom, najrasprostranjenijom proizvodnjom i primjenom u širokom spektru. Dobiven je 1933. godine zagrijavanjem etilena pri visokom tlaku i visokoj temperaturi.



Slika 8. Osnovna ponavljajuća jedinica u polietilenskom lancu

Monomer etilena dobiva se rafinacijom nafte u petrokemijskoj industriji. Povišenjem tlaka monomer se ukapljuje, dok je pri sobnoj temperaturi i tlaku u plinovitom stanju. Monomer etilena mora biti kemijski čist, odnosno ne smije sadržavati više od 10 ppm-a nečistoća kao što su: voda, kisik, metanol itd. Voda je posebno štetna jer oštećuje Ziegler-Natta katalizatore tijekom polimerizacije.

Dobiveni polietilenski lanac sastoji se od velikog broja ugljikovih atoma poredanih u dugački lanac, gdje je na svaki od tih atoma vezana još dva atoma vodika. [17]

Jednostavna linearna struktura u izduženim konformacijama omogućuje laku kristalizaciju pa se polietilen morfološki sastoji od kristalnih i amorfnih područja, a o njihovu udjelu ovise i mehanička svojstva. Međutim, makromolekule polietilena nisu potpuno linearne, već sadrže i bočne skupine koje pridonose njihovoj granatosti i tako smanjuju stupanj kristalnosti, tj. gustoću polietilena.

Polietilen je žilav, voskasta izgleda, djelomične prozirnosti i velikoga modula elastičnosti. Karakterizira ga otpornost prema vodi i većini kemikalija te je na sobnoj temperaturi netopljiv u otapalima. S povećanjem gustoće povećavaju se: modul elastičnosti, prekidna čvrstoća, krutost, tvrdoća i kemijska postojanost, a smanjuje se udarna žilavost i propusnost za plinove.

1.5.1. Vrste polietilena

Polietilen se kao materijal, osim svog osnovnog oblika, prema molekulskoj građi polimernih lanaca i svojstvima dijeli na polietilen niske gustoće (LDPE), linearni polietilen niske gustoće (LLDPE) i polietilen visoke gustoće (HDPE).

Tablica 1. Prikaz vrsta polietilena prema gustoćama

Vrsta PE	Gustoća, g/cm ³
LDPE	0,910-0,925
LLDPE	0,926-0,940
HDPE	0,941-0,960

1.5.1.1. Polietilen niske gustoće, LDPE

Polietilen niske gustoće (LDPE) dobiva se postupkom radikalne polimerizacije odnosno visokotlačne polimerizacije, uz tlak od 1500 do 3000 bara i temperaturu oko 200°C. Procesi dobivanja LDPE-a su: niskotlačni, slurry-fazni poliolefinski proces, proces u otopinskoj fazi, modificirani visokotlačni poliolefinski proces, niskotlačni proces u plinskoj fazi. Tako dobiveni polietilen dalje se prerađuje; injektivnim prešanjem ili ekstrudiranje (cijevi, filmovi). Karakterizira ga razgranatost polimernog lanca, a time i najmanja gustoća od svih vrsta polietilena (slika 10).[17]



Slika 10. Polietilen niske gustoće, LDPE

Nepравilan raspored bočnih lanaca smanjuje kristalnost polimera, što je razlog njegove velike fleksibilnosti. Također ima nisku vlačnu čvrstoću i tvrdoću.[18]

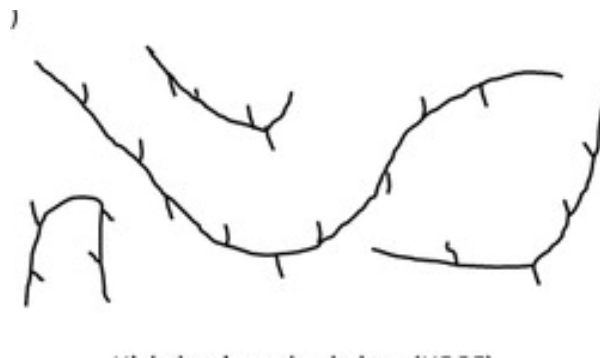
Najrasprostranjenija primjena LDPE-a su komercijalna i maloprodajna pakiranja s malim opterećenjem kao što su npr. vreće za smeće. Koristi se u materijalima za pakiranje hrane, krutim spremnicima i plastičnim filmovima kao što su plastične vrećice, folije i pokrovi staklenika (slika 11). [19]



Slika 11. Različita primjena LDPE [20]

1.5.1.2. Polietilen visoke gustoće, HDPE

Polietilen visoke gustoće, HDPE predstavlja najkristalniji oblik polietilena jer sadrži linearne lance s vrlo malo bočnih grananja (slika 12). Pokazuje visok modul elastičnosti, srednja vlačna svojstva, slabu otpornost na udarce i kidanje. [21]



Slika 12. Polietilen visoke gustoće, HDPE [20]

Dobiva se Ziegler- Natta polimerizacijom i to na nešto složeniji način od LDPE-a. Samo je ovom vrstom polimerizacije moguće dobiti linearni polimer HDPE. Ziegler-Natta katalizatori su $TiCl_3$, $TiCl_4$, VCl_4 i $VOCl_3$, upotrebljavaju se zajedno s katalizatorima, a to su spojevi na bazi metala III skupine, npr. Al. Karakteriziraju ga molekulske mase veličine od 200 000 do 500 000, ali i veće. Najstariji i najrašireniji postupak dobivanja je slurry-fazni proces, slijedi ga DuPont-ov proces ili pak polimerizacijom u plinovitoj fazi. Dobiveni polietilen dalje se prerađuje procesima: ekstrudiranja (cijevi, filmovi), injektivnog prešanja ili pak procesom prešanja-puhanja (boce).

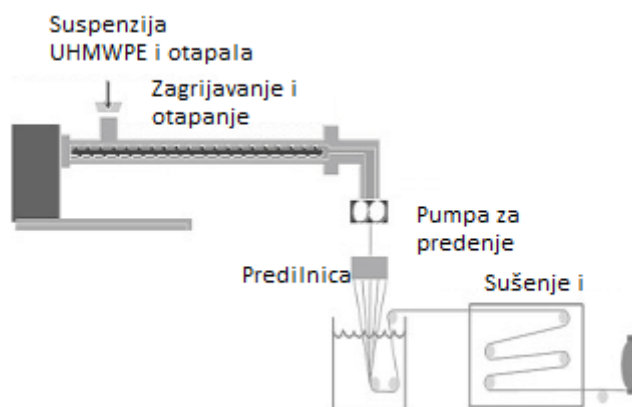
Koristi za proizvodnju širokog spektra predmeta, uključujući posude za hranu i piće, boce (slika 13), , daske za rezanje i neke dijelove cipela. [17]



Slika 13. Primjena HDPE-a kao materijala za izradu boca [22]

1.5.1.3. Polietilen ultra-visokih molekularnih masa , UHMWPE

Polietilen ultra-visokih molekularnih masa (UHMWPE) linearni je polimer molekulskih masa između 2 i 6 milijuna. Takva polietilenska vlakna proizvode se postupkom gel-predenja u kojem se otopina UHMWPE niske koncentracije ($M > 2 \times 10^6$) ekstrudira da bi se formiralo vlakno prekursora gela istiskivanjem kroz otvore za pređenje, čime se dobiva vrlo visoko orijentirana molekula (slika 14). [23]



Slika 14. Shematski prikaz procesa pređenja gela [24]

Vlakna se sastoje od dugih lanaca polietilena, poredanih u istom smjeru i međusobno povezanih jakim van der Waalsovima vezama. Time su osigurana vrhunska fizička svojstva iskorištena u vojne i industrijske primjene. UHMWPE vlakna postižu kristalnost do 85%, a orijentaciju veću od 95%. Temperatura taljenja je 144-152°C pa se ne koriste na temperaturama oko 100°C dulje vrijeme.

Prednosti UHMWPE vlakana su otpornost na vodu, vlagu, većinu kemikalija, UV zračenje i mikroorganizme, izuzetna opornost na abraziju, na udarce i zamor, nizak koeficijent trenja, dobra električna i toplinska izolacija te veliku sposobnost rasipanja mehaničke energije. [25] Glavni nedostaci su slaba otpornost na puzanje, loša kompatibilnost s matricom te toplinska ograničenja.

Unatoč tome, ovaj materijal ima jako široku primjenu kao što je: balistička zaštita, pomorstvo, tekstil otporan na rezove, sport, ribolov te u medicini kao zglobni nadomjestak (slika 15) zbog izvrsne kombinacije otpornosti na trošenje, strukturne čvrstoće i biokompatibilnosti te kao zaštitni prsluci (slika 16). [24]



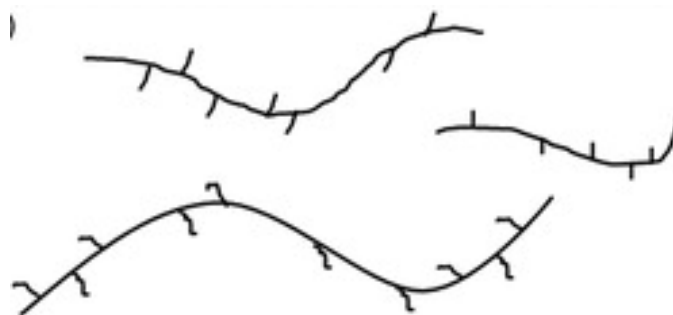
Slika 15. Umetci za koljena od UHMWPE-a [26]



Slika 16.: Zaštitni prsluci od UHMWPE-a [27]

1.5.1.4. Linerani polietilen niske gustoće, LLDPE

Linerani polietilen niske gustoće (LLDPE) predstavlja linearni polietilen niske gustoće (slika 17). LLDPE je termoplastični materijal koji kombinira svojstva LDPE-a i HDPE-a. Sadrži kratke alkilne skupine nasumično vezane za glavni lanac. Dobiva se kopolimerizacijom etilena s alkenima.



Slika 17. Prikaz strukture LLDPE

Karakterizira ga veća flaksibilnost i mekoća nego HDPE-a, ali istovremeno veća čvrstoća i otpornost na udarce nego LDPE-a. [28] Njegova uporaba široko je rasprostranjena zbog velike žilavosti, fleksibilnosti, relativne prozirnosti, niskog upijanje vlage, otpornosti na kemikalije i koroziju, dobar je dielektrik te otporanost na razgradnju u okolišu. Koristi se za izradu vrećica, folija, tankih filmova, cijevi, spremnika, boca (slika 18) i drugih proizvoda gdje se traži zadovoljavanje navedenih svojstava. [29]

Polietilen srednje velikih molekulskih masa su voskovi, koji se miješaju s parafinima i mogu se upotrebljavati kao dodatci parafinima. Zatim se dobiva polietilen visoko molekulskih masa (preko 6000) i on je tada materijal koji se primjenjuje u industriji plastike.[17]

Kako bi se poboljšala fizikalna svojstva i smanjio trošak obrade, pojedini se aditivi ugrađuju u kompozit. Ta punila mogu biti: tinjac, puževa ljuska, ljuska zimzelenih biljaka, ali i ljuskice jajeta (najčešće kokošnjih). [29]



Slika 18. Primjena LLDPE za pakiranje ambalaže

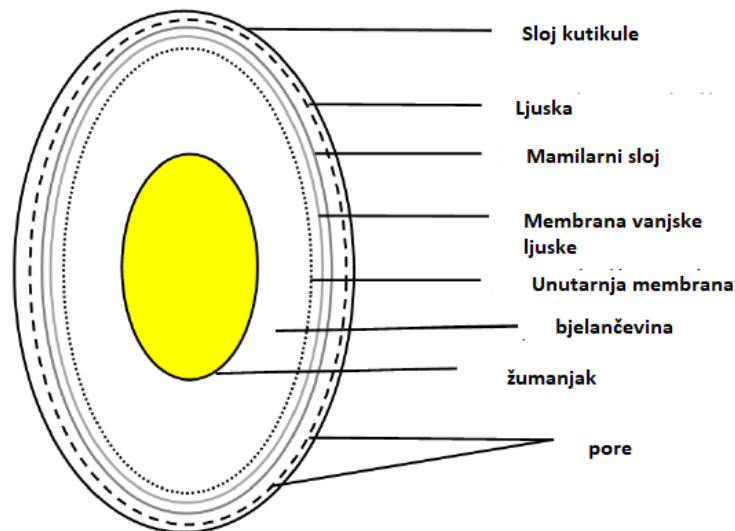
1.6. Ljuskice jajeta

Posljednjih godina industrija jaja razvija se i u stalnom je porastu zbog povećane svijesti o zdravom načinu prehrane bogate visokokvalitetnim proteinima. Ljuskice jaja kao takve predstavljaju otpad tj. zagađenje za okoliš, a Agencija za zaštitu okoliša svrstala ih je na 15. mjesto najvećih problema onečišćenja okoliša iz prehrambene industrije.

Osim što uzrokuju nagomilavanje otpada u okolišu, razlog iskorištavanja ljuskica jajeta, postalo je i povećanje cijene naftnih derivata, kao i punila na njihovoj osnovi. Iz tog razloga, nastoji se otpad pretvoriti u vrijednu sirovinu, odnosno naći mu korisnu i održivu primjenu. Taj otpad, kao što su: pamuk, lan, sisal, ljuskice jajeta, zbog svoje biorazgradljivosti, niske cijene, lake dostupnosti, predstavljao bi punila za polimere. [30]

Ljuskice jajeta koriste se u biljnim gnojivima, uljnim apsorbensima, medicinskim primjenama, proizvodnji biodizela, polimernim punilima, bioresursima, pH modifikatorima itd. [31]

Kalcijev karbonat čini 95% ljuskice jajeta u obliku kalcita, a drugi elementi prisutni u ljusci jajeta su MgO (0,83%), SO₃ (0,66%), P₂O₅ (0,43%), Al₂O₃ (0,15%), K₂O (0,08%), SiO₂ (0,07%), Cl₂O₃ (0,06%) i SrO (0,04%). Vanjski sloj čini kutikula debljine 10-30 μm te je netopljiva u vodi (slika 19). Zbog toga se znatno povećava vodootporno svojstvo kompozita. Težina, debljina, čvrstoća i gustoća su parametri koji se koriste za promatranje kvalitete ljuskica jajeta i na koncu njihovu primjenu. [32]



Slika 19. Struktura ljuskice jajeta

Pročišćavanje otpadnih voda je složen proces u kojem važnu ulogu igra proces adsorpcije. To je vrlo jednostavan, ekonomičan i učinkovit proces, no da bi se njegove karakteristike još poboljšale, dosadašnji najkorišteniji adsorbent, aktivni ugljen, nastoji se zamijeniti jeftinijim i praktičnijim adsorbentima. Rižine ljuskice, biomasa, otpad od hrane i ljuskice jaja, dobri su primjeri alternativnih adsorbenata.

Prednosti ljuskica jajeta (slika 20) su:

- velika površina zbog porozne prirode (od 7000 do 17000 rupa na ljusci)
- udio kalcijeva karbonata (CaCO_3) koji se djelomično otapa pri čemu nastaju Ca^{2+} , HCO_3^- , CO_3^{2-} i OH^- ioni. Oni bi putem ionske interakcije mogli osigurati mehanizam za uklanjanje iona teških metala i bojila.
- dostupnost- industrijski otpad ili otpad iz kućanstava

Nedostaci mljevenih ljuskica jajeta:

- lako ga je otpuhati
- teško ga je skupiti tijekom pripreme i nakon uporabe [33]



Slika 20. Ljuskice kokošnjih jaja [34]

Osim u svrhe pročišćavanja otpadnih voda, ljuskice jajeta koriste se kao djelomična zamjena za cement, kao ojačanje za poboljšanje svojstava LLDPE te se ti kompoziti koriste za izradu automobilskih komponenata. Lagana automobilska i avio tehnologija smanjuje emisiju CO₂ i poboljšava učinkovitost goriva.

Razna mehanička svojstva dokazano se poboljšavaju dodatkom ljuskica jajeta LDPE-u. Poboljšanu nosivost LDPE-a zbog dodatka ljuskica jajeta dokazuju širi XRD pikovi. Dobra adhezija između matrice i ljuskica jajeta potvrđena je SEM-om. [35]

Veliku zabrinutost izaziva onečišćenje vodenih resursa industrijskim otpadnim vodama, koje nerijetko sadrže teške metale, a oni su pak prijetnja zdravlju i okolišu. Sintetizirane nanočestice kalcijevog oksida iz ljuskica jajeta koriste se za uklanjanje olova iz vodenih otopina odnosno kao adsorbens.

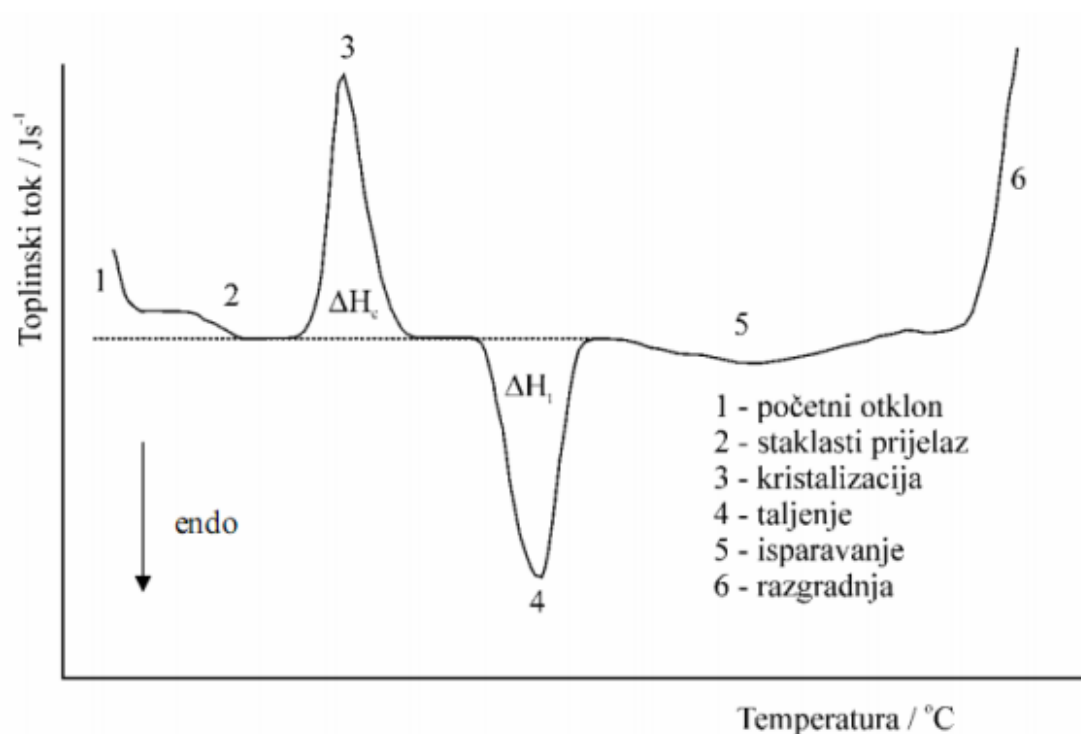
1.7. Karakterizacija polimernih materijala

1.7.1 Diferencijalna pretražna kalorimetrija (DSC)

Diferencijalna pretražna kalorimetrija (DSC) tehnika je toplinske analize koja mjeri razliku toplinskog toka između ispitivanog i referentnog materijala tijekom izlaganja zadanom temperaturnom programu i atmosferskim uvjetima.

Posljedicu promjene specifičnog toplinskog kapaciteta materijala ili topline tijekom promjena, kroz koje materijal prolazi tijekom zagrijavanja/hlađenja pri zadanoj atmosferi, nazivamo razlika toplinskog toka.

Ovom toplinskom tehnikom možemo pratiti i očitavati temperature faznih promjena u materijalu, a to su: taljenje, isparavanje, kristalizacija, oksidacijski i redukcijски procesi, rekristalizacija itd. Mjerenjem dobivamo karakterističnu DSC krivulju za pojedini materijal (slika 21).



Slika 21. Tipični DSC termogram [36]

DSC tehnika je prikladna za snimanje različitih vrsta materijala kao što su polimeri, metali, keramika, eksplozivi te ostali organski i anorganski materijali. Ona omogućuje precizno kvantitativno određivanje entalpija faznih prijelaza, specifičnog toplinskog kapaciteta, toplinske vodljivosti i dr.

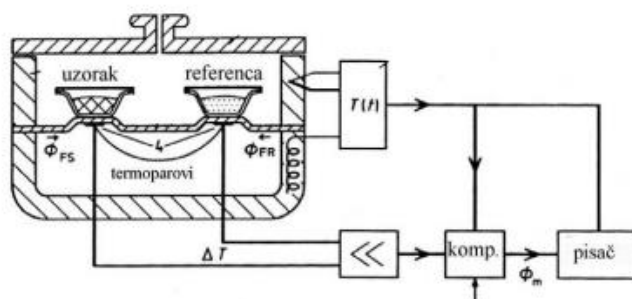
Prednosti tehnike su mala količina uzorka (10-150 mg) potrebnog za analizu, jednostavna priprema uzorka za istu te brza provedba potrebnog mjerenja.

S obzirom na princip rada razlikuju se tri osnovna tipa DSC analizatora:

- 1) Kompenzacijski diferencijalni pretražni kalorimetar
- 2) Diferencijalni pretražni kalorimetar s toplinskim tokom
- 3) Visokorezolucijski kompenzacijski diferencijalni pretražni kalorimetar

1.7.1.1. Diferencijalni pretražni kalorimetar s toplinskim tokom

Instrument ima grijač tj. peć unutar koje se nalazi vodljivi disk na koji se stavljaju poudica s ispitivanim uzorkom i referenca. Oba materijala zagrijavaju se istim grijačem te se toplina prenosi vodljivim diskom do obje posudice. Tijekom fazne promjene u materijalu dolazi do temperaturne razlike između ispitivanog uzorka i reference, a ta razlika temperatura proporcionalna je razlici toplinskog toka s peći na uzorak odnosno referencu (slika 22).



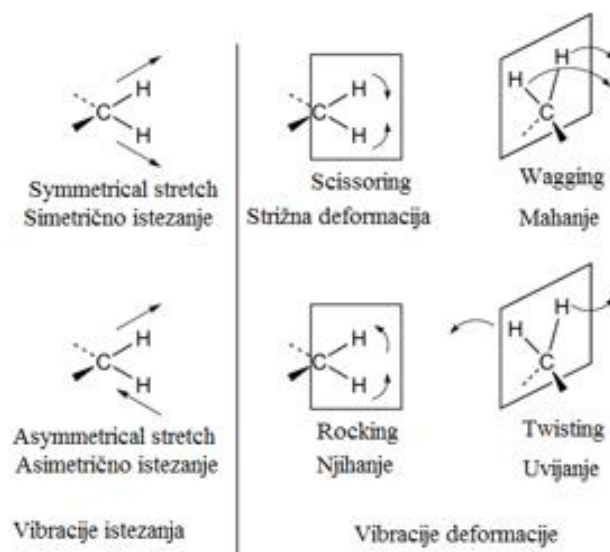
Slika 22. DSC s toplinskim tokom- izvedba analizatora s vodljivim diskom

1.7.2. Infracrvena spektroskopija s Fourierovom transformacijom (FTIR)

Infracrvena spektroskopija s Fourierovom transformacijom spektroskopska je tehnika za karakterizaciju i identifikaciju funkcionalnih skupina prisutnih u molekuli odnosno ispitivanom uzorku. Snimanje ovom tehnikom temelji se na apsorpciji svjetla, čija se frekvencija poklapa s točno određenom frekvencijom vibracija veze u molekuli. Drugim riječima, frekvencije radijacije i vibracije moraju biti iste da bi došlo do apsorpcije.

Razlikujemo dvije vrste vibracija u molekuli (slika 23):

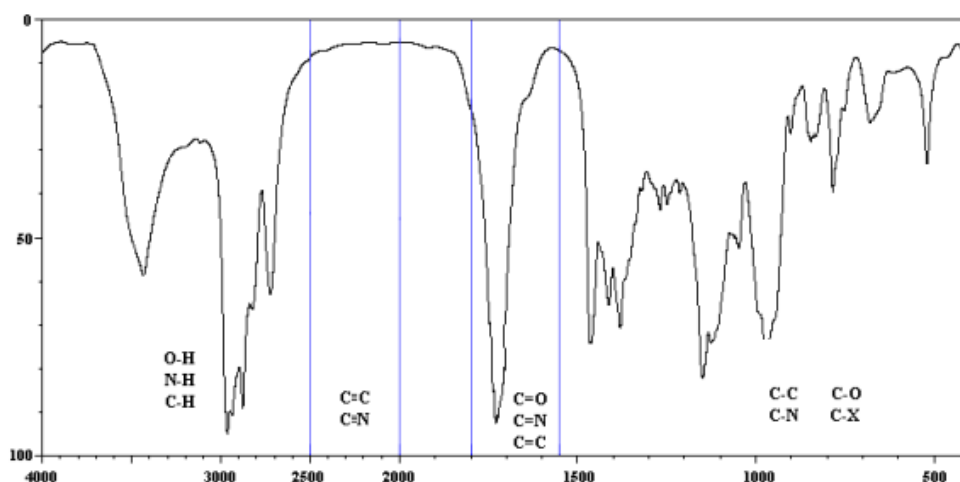
1. Vibracije istezanja, one mogu biti simetrične ili asimetrične te im odgovaraju veće vrijednosti valnog broja na spektrogramu
2. Vibracije deformacije su: strizanje, mahanje, njihanje i uvijanje te im odgovaraju niži valni brojevi



Slika 23. Vrste vibracija u molekuli

U IR spetkrogramu razlikujemo dva karakteristična područja iz kojih se isčitavaju potrebne informacije (slika 24). Prvo je podjela prema valnim duljinama određenih vrsta veze s obzirom na porast jakosti veze, jednostruke imaju područje apsorpcije pri najnižim valnim brojevima, koji se povećavaju za dvostruku, trostruku vezu, dok su za veze s vodikom valni brojevi najveći.

Drugo područje je područje valnih duljina u kojem razlikujemo područje funkcionalnih skupina, čije su vrijednosti valnih duljina gotovo fiksne ($3600-1500\text{ cm}^{-1}$) te područje otiska prsta ($1500-600\text{ cm}^{-1}$) kojeg je teško interpretirati, ali je karakterističan za pojedini spoj.



Slika 24. Infracrveni (IR) spektar

Glavni dijelovi spektrometra s Fourierovom transformacijom, FTIR spektrometra su: izvor zračenja, interferometar i detektor. Interferometar dijeli upadno IR zračenje u dva snopa. Svaki od njih prolazi svoj optički put, zatim se sastaju i prolaze kroz uzorak. Detektori pretvaraju optičke signale u električne. Signal koji izlazi iz interferometra rezultat je interferiranja fiksne zrake i zrake koja se mijenja zbog pomaka zrcala, naziva se interferogram. Spektrogram dobijemo primjenom Fourierove transformacije koja matematički obradi dobiveni interferogram.

Prednosti FTIR tehnike su : kratkoća postupka, visoka rezolucija, kvalitetni spektri, mala količina uzorka te postojanje računalnih baza spektara čistih uzoraka i otapala pomoću kojih možemo identificirati nepoznati uzorak. [37]

2. EKSPERIMENTALNI DIO

2.1. Materijali korišteni u radu

Eksperimentalni dio završnog rada sastojao se u pripremi biokompozita umješavanjem linearnog polietilena niske gustoće (LLDPE) , proizvođača Equate Petrochemical Company, Kuwait, gustoće 0,918 g/cm³ i samljevenih ljuskica kokošnjih jaja. Ljuskice kokošnjih jaja prethodno su oprane, osušene na 150°C u pećnici te očišćene od unutarnje opne,. Navedene ljuskice skupljane su u razdoblju od pet mjeseci u kućanstvu, a skupljeno je oko 500 g ljuskica. Sve ljuskice samljevene su u mikseru IKA-WERKE M20 (slika 26) .



Slika 26. Mikser IKA-WERKE M20

2.2. Priprava LLDPE/ljuskice jajeta kompozita

Priprava LLDPE/ ljuskice jajeta (LJJ) kompozita započela je mljevenjem ljuskica kokošnjih jaja, koje su prethodno oprane, osušene na 150°C te im je uklonjena unutarnja opna s ljuske, u mlinu IKA-WERKE M20 20-ak sekundi kako bismo dobili što sitnije LJJ za umješavanje s polimerom.

Maseni udjeli LJJ koji su dodani u LLDPE bili su redom : 0,5, 1,0, 2,0, 5,0 i 10,0 mas %, ovi udjeli računati su na 40g LLDPE-a, a proračunate vrijednosti su prikazane u tablici 2 (slika 27).

Tablica 2. Količine odvaganih LJJ i LLDPE-a za pripravu kompozita LLDPE/LJJ

Uzorak	LJJ/g	LLDPE/g
0	-	čisti
1	0,2	39,8
2	0,4	39,6
3	0,8	39,2
4	2	38
5	4	36



Slika 27. Odvagane količine LLDPE-a i LJJ

2.2.1. Brabender gnjetilica

Nakon vaganja, provedeno je umješavanje pomoću Brabender gnjetilice (slika 28).



Slika 28. Brandeber gnjetilica

Brandeber gnjetilica sastoji se od dvije komore u kojima se valjci rotiraju u suprotnom smjeru s uskim međuprostorom uz stijenku, gdje se ubacuju komponente za umješavanje.

Pri radu na Brabender gnjetilici nužno je podesiti odgovarajuću temperaturu (ne smije biti puno viša od temperature taljenja materijala da ne bi došlo do toplinske razgradnje), brzinu i vrijeme umješavanja.

U eksperimentu je postavljena radna temperatura taljenja gnjetilice na 150°C. Kad je postignuta zadana temperatura, prvo je stavljen čisti LLDPE, zatim su dodane LJJ u udjelima prikazanim u tablici 2.

Dvije minute miješa se samo polimer (bez LJJ) na 30 okretaja/min, zatim se dodaju LJJ za pojedini uzorak te pet minuta miješa kompozit na 65 okretaja/min.

Nakon umješavanja, smjesa se vadi, brzo oblikuje u tanji oblik, reže (slika 29) i preša prije karakterizacije.



Slika 29. Uzorci LLDPE/LJJ biokompozita nakon umješavanja na Brandeber gnjetilici

Na slici 29. vidljivo je da se s povećanjem masenog udjela LJJ, promijenila boja mješavine, od potpuno bijele, neprozirne do sve tamnijih nijansi prljavo bijele.

2.2.2. Hidraulička preša

Prešanje je provedeno na hidrauličkoj preši prikazanoj na slici 30. Temperatura preše također je namještena na temperaturu ne puno veću od temperature taljenja materijala da ne dođe do toplinske razgradnje, a ona je iznosila 170°C te se obje ploče preše zagrijavaju na tu temperaturu.

Sadržaj pojedinog uzorka raspoređuje se ravnomjerno unutar kalupa, koji se stavi između dvije teflonske folije, a one između dvije ploče preše i slijedi zagrijavanje.

Ploče s uzorkom se stave u prešu te se na dvije minute donja ploča približi gornjoj bez da ju stisne. Nakon dvije minute, stisnemo ploče i uzorak među njima, težinom od 17 tona, palimo grijače i držimo pet minuta. Zatim gasimo grijače i palimo gumb za hlađenje (vodom), čekamo odgovarajuće vrijeme da se uzorak ohladi na sobnu temperaturu te ga možemo izvaditi iz preše. Isti postupak ponovio se za svaki pojedini uzorak.



Slika 30. Hidraulička preša Fortune, Holland (SRB 140, EC 320x320NB)

2.3. Eksperimentalne tehnike korištene za karakterizaciju

2.3.1. DSC analiza

Fazni prijelazi (talište (T_m), kristalište (T_c)) te stupanj kristalnosti (χ_c) određeni su pomoću diferencijalnog pretražnog kalorimetra Mettler Toledo DSC 822e (slika 31).



Slika 31. DSC uređaj Mettler Toledo DSC 822e

Tablica 3. Priprava uzoraka za DSC analizu

Uzorak	m (posudice),mg	m(uzorka), mg
Čisti LLDPE	41,4	10,1
LLDPE+0,5%LJJ	40,8	10,6
LLDPE+1%LJJ	41,4	10,6
LLDPE+2%LJJ	41,4	10,1
LLDPE+5%LJJ	41,3	10,4
LLDPE+10%LJJ	41,4	10,4

Uzorci, približno 10 mg svakog (tablica 3), analiziraju se pomoću DSC-a. Na DSC uređaju, zadano je zagrijavanje od sobne temperature (25°C) do 150°C .

Uzorak se dvije min držao na 150°C kako bi se “zaboravila“ temperatura pripreme. Inertni plin koji se koristi je dušik, a njegov protok 40 ml/min. Zatim slijedi ciklus hlađenja od 150°C do 0°C , brzinom od $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$.. Nakon dvije minute držanja uzorka na 0°C slijedi zagrijavanje od 0°C do 150°C .

2.3.2. FTIR analiza

Analizirano je ukupno sedam uzoraka, LJJ, čisti LLDPE te kompoziti LLDPE/LJJ u različitom udjelu LJJ.

Pojedini uzorak stavlja se u FTIR i zada se broj skeniranja .

Rezultat interferiranja dvije zrake signal je koji izlazi iz interferometra, a posljedica je fiksnog puta jedne zrake, dok se put druge konstantno mijenja zbog pomaka zrcala. Primjenom Fourierove transformacije, dobiveni interferogram matematički se obradi i dobije se spekrogram, koji prikazuje karakteristične vrpce funkcionalnih skupina u točno unaprijed definiranim područjima valnih brojeva, prilikom čega je na apscisi uvijek valni broj (cm^{-1}), a na ordinati apsorbancija (%). [37] FTIR mjerenja provedena su na spektrofotometru prikazanom na slici 32.



Slika 32. FTIR-ATR spektrofotometar Spectrum One, Perkin Elmer

3. REZULTATI I RASPRAVA

3.1. Diferencijalna pretražna kalorimetrija, DSC

DSC mjerenja provedena su s ciljem određivanja utjecaja LJJ različitih udjela na temperature taljenja (tališta) i kristalizacije (kristališta) LLDPE-a. Nakon drugog ciklusa zagrijavanja i hlađenja, dobivene vrijednosti: tališta (T_m), kristališta (T_c), te entalpije taljenja (ΔH_m), za uzorak čistog LLDPE i LLDPE/LJJ kompozite dane su u tablici 4., kao i stupanj kristalnosti izračunat prema izrazu:

$$\chi = \left(\frac{\Delta H_m}{\Delta H_{100m} * \left(1 - \frac{w\%(LJJ)}{100}\right)} \right) * 100 \quad (1)$$

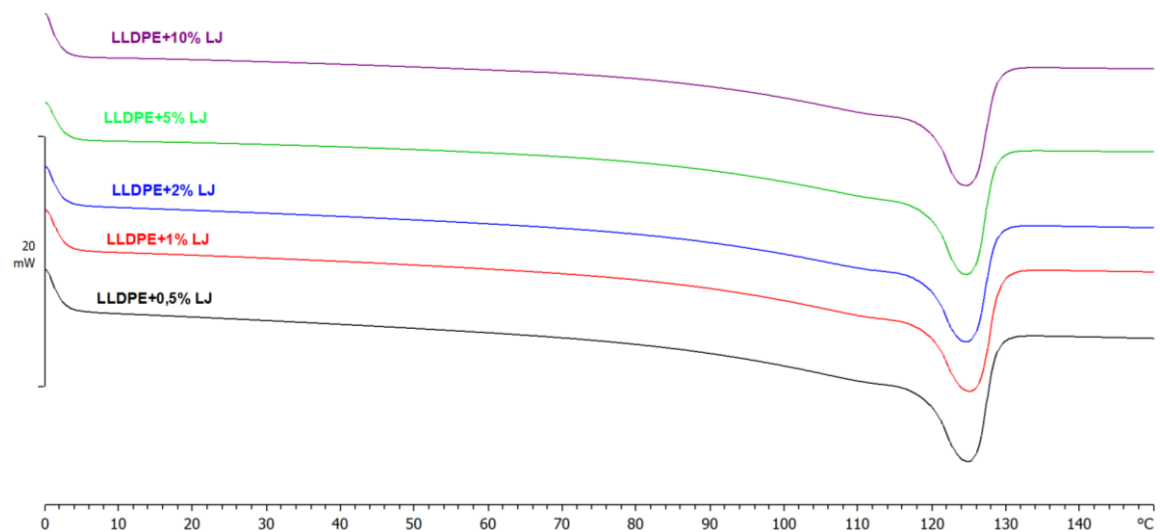
gdje je:

ΔH_m = entalpija taljenja očitana iz DSC krivulje zagrijavanja

ΔH_m^{100} = entalpija taljenja za 100% kristalan LLDPE i iznosi $293,0 \text{ Jg}^{-1}$ [38]

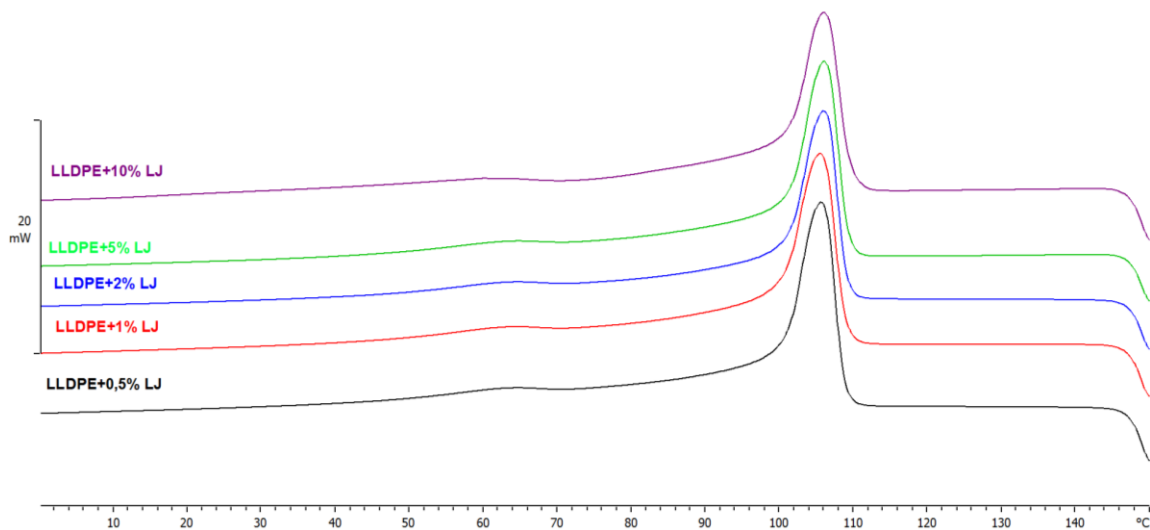
$w\%(LJJ)$ = maseni udio LJJ

Na slici 33. prikazane su DSC krivulje nakon 2. ciklusa zagrijavanja, a na slici 34. dane su DSC krivulje nakon 2. ciklusa hlađenja za čisti LLDPE i LLDPE/LJJ kompozite s različitim udjelom LJJ.



Slika 33. DSC krivulje zagrijavanja čistog LLDPE i LLDPE/LJJ biokompozita

Na slici 33. prikazane su DSC krivulje zagrijavanja čistog LLDPE i LLDPE/LJJ biokompozita s različitim udjelima LJJ (0,5-10 mas. %). Za čisti LLDPE, vidljiv je endotermni prijelaz s maksimumom na 124,5°C koji predstavlja temperaturu taljenja kristalne faze u LLDPE-u s entalpijom taljenja ΔH_m 102,59 J/g (tablica 4.). Endotermni pik vidljiv je i kod LLDPE/LJJ kompozita, a njihova temperatura taljenja, T_m , povećanjem udjela LJJ ostaje na istoj vrijednosti oko 124 °C. Iz mjernih podataka zaključujemo da dodatak LJJ ne uzrokuje promjene unutar kristalne faze LLDPE-a, odnosno ne utječe znatno na veličinu kristala i njihovu uređenost.



Slika 34. DSC krivulje hlađenja čistog LLDPE i LLDPE/LJJ biokompozita

Na slici 34. prikazane su DSC krivulje uzoraka čistog LLDPE-a i uzoraka LLDPE/LJJ kompozita dobivenih nakon 2. ciklusa hlađenja. Na krivuljama je dobiven egzotermni pik koji predstavlja kristalizaciju rastaljenih kristala u ciklusu zagrijavanja. Kristalište (T_c) čistog LLDPE-a iznosi $105,8^\circ\text{C}$, dok se T_c LLDPE/LJJ kompozita pomiče za oko 1°C prema višim temperaturama, ali ostaje na istoj vrijednosti temperature porastom udjela LJJ (oko $106,8^\circ\text{C}$). Uočljiv je još jedan mali pik na oko 63°C koji se pripisuje umreženju u LLDPE te je vidljivo da se taj pik pomiče prema nižim temperaturama s porastom udjela LJJ.

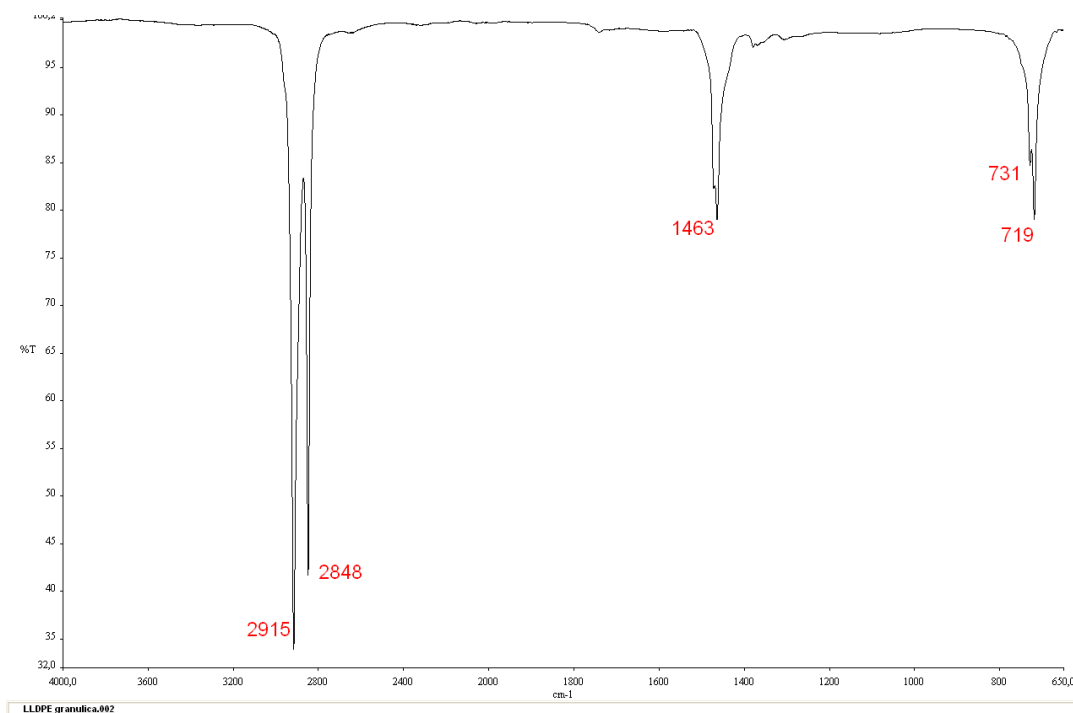
Stupanj kristalnosti (χ_c) za čisti LLDPE iznosi $35,01\%$, s povećanjem udjela LJJ (χ_c) se smanjuje zbog prisutstva CaO u ljuskicama jajeta koji ima amorfnu strukturu te narušava kristalnost LLDPE-a. Ljuskice jajeta ne djeluju kao centri nukleacije nego dolazi do nastajanja nepravilnih kristala s manjim stupnjem kristalnosti tj. uređenosti te nastaju kruti biokompoziti.

Tablica 4. Prikaz rezultata dobivenih DSC mjerenjem uzoraka

Uzorak	T _m (°C)	T _c (°C)	ΔH _m (J/g)	χ _c (%)
Čisti LLDPE	124,5	105,8	102,59	35,01
LLDPE +0,5%	123,1	106,3	101,67	35,19
LLDPE + 1%	124,4	106,3	96,41	33,24
LLDPE + 2%	124,1	106,8	98,40	34,27
LLDPE + 5%	124,1	106,8	95,99	34,49
LLDPE + 10%	124,1	106,8	91,84	34,83

3.2 Infracrvena spektroskopija s Fourierovom transformacijom

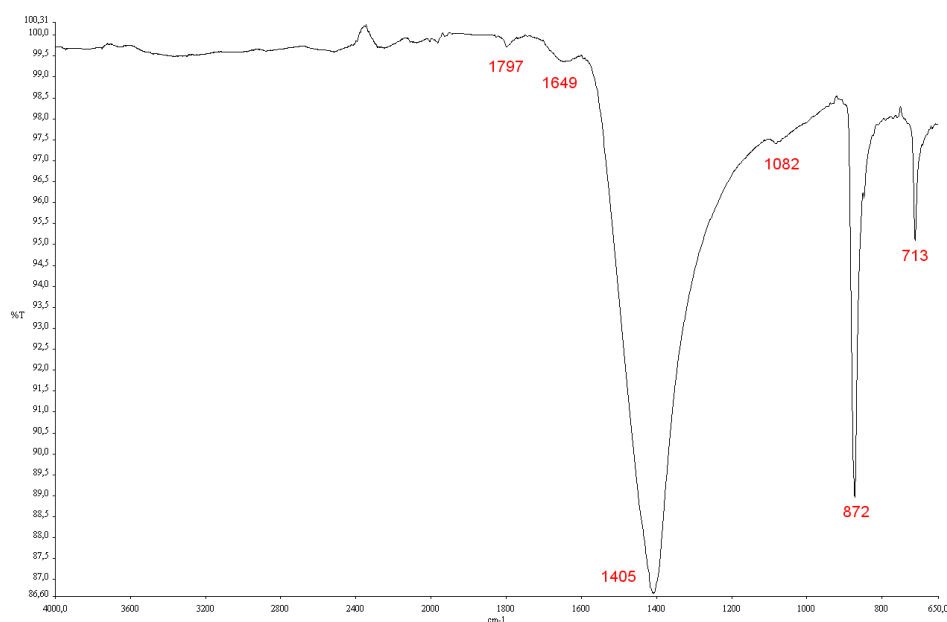
Mjerenjem na FTIR uređaju dobiven je infracrveni spektar s karakterističnim vrpčama funkcionalnih skupina za pojedine uzorke čistog LLDPE-a, LJJ i uzorke LLDPE/LJJ kompozita s različitim masenim udjelom LJJ.



Slika 35. Infracrveni spektar granule LLDPE

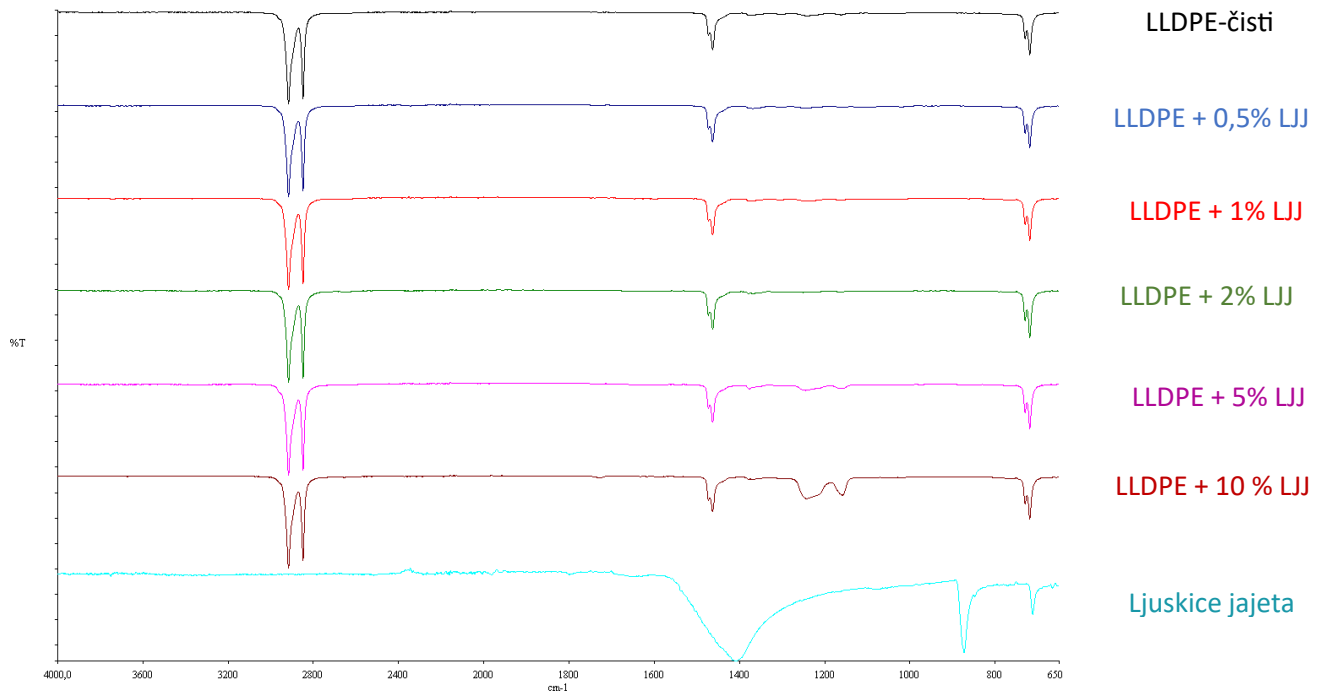
Područje od 500-1500 cm^{-1} naziva se područje otiska prsta prema kojem, usporedbom s drugim IR spektrima, možemo utvrditi radi li se o istoj molekuli ili ne. Na slici 35. prikazan je IR spektar čistog LLDPE gdje su vidljive apsorpcijske vrpce na 2915cm^{-1} i 2848cm^{-1} koje su posljedica asimetričnog i simetričnog C-H istezanja iz $-\text{CH}_2$ skupine, zatim vrpce na 1474cm^{-1} i 1463cm^{-1} predstavljaju simetrično i asimetrično uvijanje CH_2 skupine, vrpce na 1368cm^{-1} i 1376cm^{-1} koje se odnose na C- CH_3 simetrično uvijanje, zatim vrpce na 731cm^{-1} te 719cm^{-1} , koje predstavljaju CH_2 asimetričnu deformaciju u ravnini (njihanje). Navedene apsorpcijske vrpce detektirane su u uzorku čistog LLDPE-a i svim LLDPE/LJJ kompozitima.

Snimljen je i FTIR spektar ljuskica kokošjih jaja (slika 36) prilikom čega se na FTIR spektru vide karakteristične vrpce na valnim brojevima 713 cm^{-1} , 872 cm^{-1} i 1405cm^{-1} , koje odgovaraju redom savijanju u ravnini, savijanju izvan ravnine i asimetričnom istezanju CaCO_3 -u LJJ, povezanih s kalcitom. Apsorpcijska vrpca na 1797 cm^{-1} pripisuje se kombinaciji istezanja C=O skupine i savijanju u ravnini N-H skupine zbog malog sadržaja organske komponente. Ova su opažanja u dobrom slaganju s prethodno objavljenim rezultatima [39].



Slika 36. FTIR spektar LJJ

Iz navedenih FTIR spektara čistih komponenata, doneseni su zaključci o vrpcama snimljenih LLDPE/LJJ kompozita.



Slika 37. FTIR spektar LLDPE/LJJ kompozita

Na slici 37. prikazani je FTIR spektar LLDPE/LJJ kompozita. Analizom pojedinih vrpca uzoraka vidljivo je da nema apsorpcijskih vrpca karakterističnih valnih brojeva koji bi ukazivali na postojanje LJJ tj. kalcijeva karbonata unutar kompozita što može biti posljedica slabijih interakcija između LLDPE-a i LJJ. Također se ovaj rezultat može pripisati i malom udjelu LJJ u LLDPE-u.

4. ZAKLJUČAK

Temperatura taljenja (T_m) i kristalizacije (T_c) ostaju gotovo na istim vrijednostima temperature porastom udjela LJJ, što znači da ona ne uzrokuje značajne promjene unutar kristalne faze polimera, odnosno na veličinu kristala i njihovu uređenost.

Kristalnost LLDPE/LJJ kompozita se smanjuje zbog porasta udjela amorfne faze vezane za CaCO_3 koji narušava kristalnu strukturu te dolazi do smanjene uređenosti sustava.

Na FTIR spektru LLDPE/LJJ kompozita nije zabilježena pojava CaCO_3 iz LJJ što se može pripisati slabijim interakcijama ili malom udjelu LJJ.

5. POPIS KORIŠTENIH SIMBOLA

- T_m [°C] - talište
- T_c [°C] - kristalište
- χ_c [%] - stupanj kristalnosti
- ΔH_m = entalpija taljenja očitana iz DSC krivulje zagrijavanja
- ΔH_m^{100} = entalpija taljenja za 100% kristalan LLDPE i iznosi $293,0 \text{ Jg}^{-1}$ [38]
- %w (LJJ) = maseni udio LJJ

6.LITERATURA

- [1] Šundrica, J., Kompozitni materijali, Naše more 37, 1990, str. 1-3
- [2] Nagavally, R.R., Composite materials – History, Types, Fabrication techniques, Advantages, and Applications, Kakatiya Institute of Technology & Science, Warangal, 2016.
- [3] Zaštitni prsluk od kevlara (Slika), preuzeto 12.8.2023. sa <https://fiberbrokers.com/body-armor-disposal/how-to-care-for-your-kevlar-vest/>
- [4] Kamal K. Kar, Composite Materials- Processing, Applications, Characterizations, 2016., str. 3-5
- [5] Boeing 787 Dreamliner (Slika), preuzeto 13.8.2023. sa https://en.wikipedia.org/wiki/Boeing_787_Dreamliner
- [6] Kamal K. Kar, Composite Materials- Processing, Applications, Characterizations, 2016., str. 30-31
- [7] Montažna kuća u kampu većinski izrađena od kompozitnih materijala (Slika), preuzeto 13.8.2023. sa <https://kompozitnimaterijali.com/kuce-za-odmor/mobilne-kuce/modularne-mobilne-kuce/>
- [8] Faruk, O. et al., Progress Report on Natural Fiber Reinforced Composites, Macromolecular Materials and Engineering, 2013.
- [9] Mohanty, A. K., Misra, M., Drzal, L. T., Natural Fibers Biopolymers, and Biocomposites, CRC Press, Boca Raton, 2005.
- [10] Biokompoziti korišteni u 2002.godini po područjima primjene (Slika), preuzeto 13.8.2023. iz [8]
- [11] Bahrami, M., Abenojar, J., Martinez, M. A., Recent Progress in Hybrid Biocomposites: Mechanical Properties, Water Absorption, and Flame Retardancy, Mechanical Properties of Biocomposites, 2020.
- [12] Katarzyna L., Lewandowicz G., Polymer Biodegradation and Biodegradable Polymers, 2010., str. 255-266
- [13] Hrvatska enciklopedija, mrežno izdanje. Leksikografski zavod Miroslav Krleža, 2021. pristupljeno 14. 8. 2023. <<http://www.enciklopedija.hr/Natuknica.aspx?ID=7797>>.

- [14] Prikaz aerobne i anaerobne razgradnje (Slika), preuzeto 13.8.2023. sa <https://zir.nsk.hr/islandora/object/fkit:12/preview>
- [15] Vukelić T., Pavunc Samaržija M., Vujasinović E., Normizacija metoda ispitivanja biorazgradivosti polimera i postupak certifi ciranja, 2017.
- [16] J. Pernar, E. Vujasinović, Biorazgradiva i održiva vlakna, 58 Tekstil 67 9-10) 258-278 (2018.)
- [17] Hrnjak-Murđić Z., Prirodni i sintetski polimeri, Interna skripta, Zagreb, 2004.
- [18] Hrvatska enciklopedija, mrežno izdanje. Leksikografski zavod Miroslav Krleža, 2021. Pristupljeno 14. 8. 2023. <http://www.enciklopedija.hr/Natuknica.aspx?ID=49145>
- [19] P. N. Khanam, M. A. A. Al Maadeed, Processing and characterization of polyethylenebased composites, Adv. Manuf.: Polym. Compos. Sci. 1 (2015) 63-79
- [20] Cabrera G., Jixiang L., Maazouz A., Lamnawar K., A Journey from Processing to Recycling of Multilayer Waste Films: A Review of Main Challenges and Prospects. Polymers, 2022. (Slika) preuzeto 14.8.2023.
- [21] X. M. Zhang, S. Elkoun, A. Ajji, M. A. Huneault, Oriented structure and anisotropy properties of polymer blown films: HDPE, LLDPE, LDPE, Polymer 45 (2004) 217 – 229
- [22] Primjena HDPE-a kao materijala za izradu boca (Slika), preuzeto 14.8.2023. sa <https://everydayrecycler.com/plastic-number-2-hdpe/>
- [23] Ramakrishna S. , Huang Z-M., u Referentni modul u znanosti o materijalima i inženjerstvu materijala, 2016. (enciklopedijska natuknica)
- [24] van der Werff H., Heisserer U., in Advanced Fibrous Composite Materials for Ballistic Protection, 2016
- [25] Tam T., Bhatnagar A., in Lightweight Ballistic Composites (Second Edition), 2016
- [26] Čašice za koljena izrađene od UMWHP (Slika), preuzeto 15.8.2023. sa <http://article.sapub.org/10.5923.j.ijbe.20110101.02.html>
- [27] Pancirke od UMWHP (Slika) preuzeto 15.8.2023. sa <https://www.militaryshop.rs/panciri-je-zivot-je-na-prvom-mestu/>
- [28] <https://pos-plast.hr/lldpe/>

- [29] Nwanonenyi S. C. , Chike-Onyegbula C.O., Water absorption, flammability and mechanical properties of linear low density polyethylene/egg shell composite, 2013.
- [30] Thomas P.S., Development of Rice Husk and Egg Shell Fillers in Polymer Composites: A Review, 2020.
- [31] Sunardi S., Ariawan D., Surojo E., Prabowo A., Akbar H.I.,Cao B., Carvalho H., Assessment of eggshell-based material as a green-composite filler: Project milestones and future potential as an engineering material, 2022.
- [32] Kamath S.S., Chandrappa K.R., Egg shell as a filler in composite materials – a review , 2020.
- [33] Trongsatitkul T., Preparation of eggshell powder/low density polyethylene composites and their acid dye removal efficiency, 2016.
- [34] Ljuskice kokošnjih jaja (Slika), preuzeto 15.8. sa <https://bustlingnest.com/compost-eggshells/>
- [35] Bello A.S. , Raji N.K. , Kolawole M.Y., Adebayo M.K., Adebisi J.A., Okunola K.A., AbdulSalaam M.O., Eggshell nanoparticle reinforced recycled low-density polyethylene: A new material for automobile application, 2020.
- [36] Cvetić, M., Priprema biorazgradljivih kompozita na osnovi LLDPE i rižinih ljuskica, FKIT, 2018., završni rad
- [37] Škorić I., Molekulska spektroskopija, Nastavni tekst
- [38] D. Li, L. Zhou, X. Wang, L. He, X. Yang, Effect of Crystallinity of Polyethylene with Different Densities on Breakdown Strength and Conductance Property, Mater. **12** (2019) 1-13.
- [39] M.M. Rahman, A.N. Netravali, B.J. Tiimob, V.K. Rangari, Bioderived “Green” Composite from Soy Protein and Eggshell Nanopowder, ACS Sustainable Chem.Eng. **2** (2014) 2329–2337.