

# UV razgradnja PLA biokompozita ojačanih otpadom masline (drvo i lišće)

---

Lončar, Helena

Master's thesis / Diplomski rad

2024

*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:149:558630>

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

*Download date / Datum preuzimanja:* **2025-02-20**



*Repository / Repozitorij:*

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



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU  
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE  
KEMIJA I INŽENJERSTVO MATERIJALA

Helena Lončar

DIPLOMSKI RAD

Zagreb, rujan 2024.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU  
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE  
POVJERENSTVO ZA DIPLOMSKE ISPITE

Kandidatkinja **Helena Lončar**

Predala je izrađen diplomski rad dana: 20. rujna 2024.

Povjerenstvo u sastavu:

Prof. dr. sc. Emi Govorčin Bajsić, Sveučilište u Zagrebu  
Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije  
Izv. prof. dr. sc. Ljerka Kratofil Krehula, Sveučilište u  
Zagrebu Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije  
Prof. dr. sc. Mirela Leskovic, Sveučilište u Zagrebu Fakultet  
kemijskog inženjerstva i tehnologije  
Doc. dr. sc. Iva Movre Šapić, Sveučilište u Zagrebu Fakultet  
kemijskog inženjerstva i tehnologije (zamjena)

povoljno je ocijenilo diplomski rad i odobrilo obranu diplomskog  
rada pred povjerenstvom u istom sastavu.

Diplomski ispit održat će se dana: 25. rujna 2024.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU  
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE  
KEMIJA I INŽENJERSTVO MATERIJALA

Helena Lončar

UV RAZGRADNJA PLA BOKOMPOZITA  
OJAČANIH OTPADOM MASLINE (DRVO I LIŠĆE)

DIPLOMSKI RAD

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

Članovi ispitnog povjerenstva:

prof. dr. sc. Emi Govorčin Bajsić

izv. prof. dr. sc. Ljerka Kratofil Krehula

prof. dr. sc. Mirela Leskovic

Zamjena: doc. dr. sc. Iva Movre Šapić

Zagreb, rujan 2024.

## *Zahvala*

*Zahvaljujem svojoj mentorici prof. dr. sc. Emi Govorčin Bajsić na pomoći i sugestijama tijekom izrade diplomskog rada te na ukazanom povjerenju i strpljenju.*

*Također se zahvaljujem asistentu Mariu Mehešu na susretljivosti, ugodnoj radnoj atmosferi i pruženoj pomoći pri izvođenju eksperimentalnog dijela rada.*

## Sažetak

U svrhu ovog rada provedena je UV razgradnja biokompozita proizvedenih od poli(mliječne kiseline) (PLA) s dodatkom otpada masline u različitim udjelima (2,5%, 5%, 7,5% i 10 mas.%), bez i s dodatkom plastifikatora trietil citrata (TEC) u udjelu od 20 mas.%. Cilj je istražiti utjecaj UV zračenja na svojstva PLA biokompozita koji se mogu koristiti kao ambalažni materijali zbog njihove zdravstvene i ekološke sigurnosti. Svi uzorci su podvrgnuti UV razgradnji tijekom 720h. Promjene u strukturi nakon UV zračenja praćene su Infracrvenom spektroskopijom s Fourierovom transformacijom (FTIR) dok su toplinska svojstva određena diferencijalnom pretražnom kalorimetrijom (DSC). Rezultati su pokazali da UV razgradnja utječe na kemijsku i toplinsku stabilnost biokompozita, što ima značajan utjecaj na njihovu dugovječnost i primjenjivost kao ambalažnog materijala.

Ključne riječi : Biokompoziti, poli(mliječna kiselina), UV zračenje, fotooksidacija

## Summary

This study investigated the UV degradation of biocomposites made from poly(lactic acid) (PLA) with the addition of olive waste at various content (2.5%, 5%, 7.5%, and 10 wt.%), withouth and with the addition of the plasticizer triethyl citrate (TEC) at a concentration of 20 wt%. The aim was to investigated the effect of UV irradiation on the properties of PLA biocomposites that can be used as a packaging material due to their health and environmental safety. All samples were subjected to UV degradation over a period of 720h to examine the changes caused by photodegradation. Measurements were conducted using Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR) to investigate structural changes induced by UV irradiation, and Differential Scanning Calorimetry (DSC) to determine thermal properties. The results indicated that UV degradation affects the chemical and thermal stability of the biocomposites, which has a significant impact on their longevity and suitability as packaging materials.

Keywords: biocomposites, poly(lactid acid), UV irradiation , photooxidation

# Sadržaj

1. Uvod.....	1
2. Teorijski dio .....	2
2.1. Kompozitni materijali.....	2
2.2. Biokompoziti .....	4
2.3. Biorazgradnja .....	5
2.4. UV razgradnja.....	8
2.5. Polilaktid (PLA) .....	9
2.5.5. Razgradnja PLA.....	11
2.6. Maslina .....	14
2.7. Plastifikator Trietil citrat (TEC) .....	15
2.8. Tehnike karakterizacije.....	16
2.8.1. Infracrvena spektroskopija s Fourierovom transformacijom (FTIR).....	16
2.8.2. Diferencijalna pretražna kalorimetrija (DSC).....	17
3. Eksperimentalni dio .....	18
3.1. Materijali .....	18
3.2. Priprema uzoraka.....	19
3.3. UV razgradnja uzoraka.....	20
3.4. Karakterizacija biokompozita.....	22
3.4.1. FTIR analiza.....	22
3.4.2. DSC analiza .....	23
4. Rezultati i rasprava .....	24
4.1 Rezultati FTIR analize .....	24
4.2. Rezultati DSC analize .....	33
5. Zaključak.....	43
6. Literatura.....	44
7. Životopis .....	48



# 1. Uvod

Polimerni materijali danas se široko koriste kao ambalažni materijali, no katkad ne ispunjavaju sve potrebne uvjete za upotrebu. U ulozi ambalažnog materijala pokazuju osjetljivost na ultraljubičasto zračenje (UV) kojem su često izloženi i koje uzrokuje fotokemijsku razgradnju. UV razgradnja utječe na kemijsku i fizikalnu strukturu polimernog lanca i time skraćuje uporabni vijek proizvoda. Iako polimerni materijali na bazi fosilnih goriva pokazuju dobra mehanička i toplinska svojstva te dugotrajnost i pouzdanost pri upotrebi, njihova stabilnost i otpornost na razgradnju uzrokuju akumulaciju u okolišu i predstavljaju između ostalog i zdravstveni rizik. Razmatrano je mnogo rješenja kako bi se očuvao ekosustav od polimernog otpada kao što su njegovo skladištenje na odlagalištima, spaljivanje i recikliranje. Međutim, zbog ograničenih odlagališta, stvaranja velike količine ugljičnog dioksida i uzrokovanog globalnog zatopljenja, neprestano se traže nova rješenja. Stoga je povećana pažnja usmjerena na razvoj „zelenih“ polimernih materijala čija sinteza ne uključuje toksične i opasne komponente i koji se razgrađuju u okolišu nakon upotrebe.[1] Općenito, svi su polimeri razgradljivi jer će se vremenom razgraditi, ali to može potrajati desetljećima, čak i stotinama godina pa se samo polimeri razgrađeni u nekoliko mjeseci do dvije godine smatraju biorazgradljivim polimerima.[2] Biorazgradljivi polimer sintetski je ili prirodni polimer koji se može lako razgraditi na manje spojeve i prirodne nusproizvode pod djelovanjem mikroorganizama ili enzima.[3] Prvi put su predstavljani 1980. godine, a njihov razvoj za različite primjene privukao je interes znanstvenika i tehnologa pa se sada široko koriste u područjima poput prehrambene industrije, poljoprivrede, kozmetike, medicine, tkivnog inženjerstva i farmacije. Pokazuju minimalnu ili nepostojeću toksičnost, kompatibilnost za dostavu lijekova, mehanička i toplinska svojstva zbog kojih mogu podnijeti i dugo korištenje te mogućnost kompatibilizacije polimera u dizajn konačnog proizvoda. U ambalažnoj industriji sve se češće koriste biorazgradljivi polimerni materijali s ciljem smanjenja količine otpada.[4] Polilaktidna kiselina (PLA) jedan je od biorazgradljivih termoplastičnih polimera s najvećom proizvodnjom. Zanimljiv je za istraživanje i razvoj novih polimernih materijala zbog svojih svojstava kao što su biokompatibilnost i laka obrada. Pokazuje određena ograničenja poput visoke krutosti, niske udarne čvrstoće te slabijih toplinskih svojstava pa se istražuje način na koji da se poboljšaju navedena svojstva. Jedno od mogućih rješenja je ojačanje lignoceluloznom otpadom, kao što je lišće i drvo masline.[5] U ovom radu pripremljeni su PLA biokompoziti ojačani otpadom masline dodanom u različitim masenim udjelima 2,5, 5, 7,5 i 10 mas. %, bez

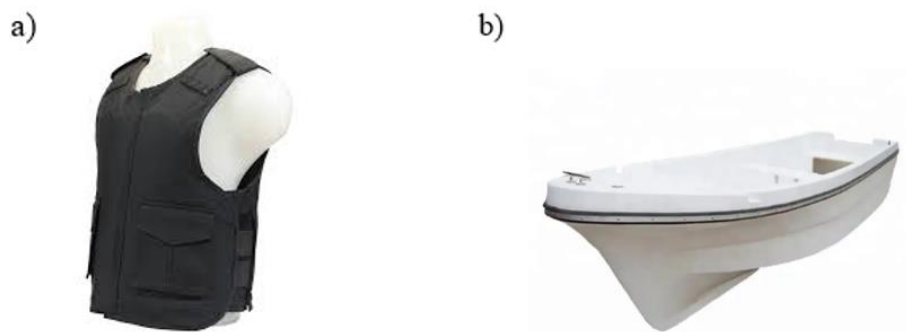
i s dodatkom trietil citrata (TEC-a) u ulozi plastifikatora, u udjelu od 20 mas.%. Biokompoziti su izloženi UV zračenju u UV komori u trajanju od 720h kako bi se ispitala osjetljivost na UV razgradnju.

## 2. Teorijski dio

### 2.1. Kompozitni materijali

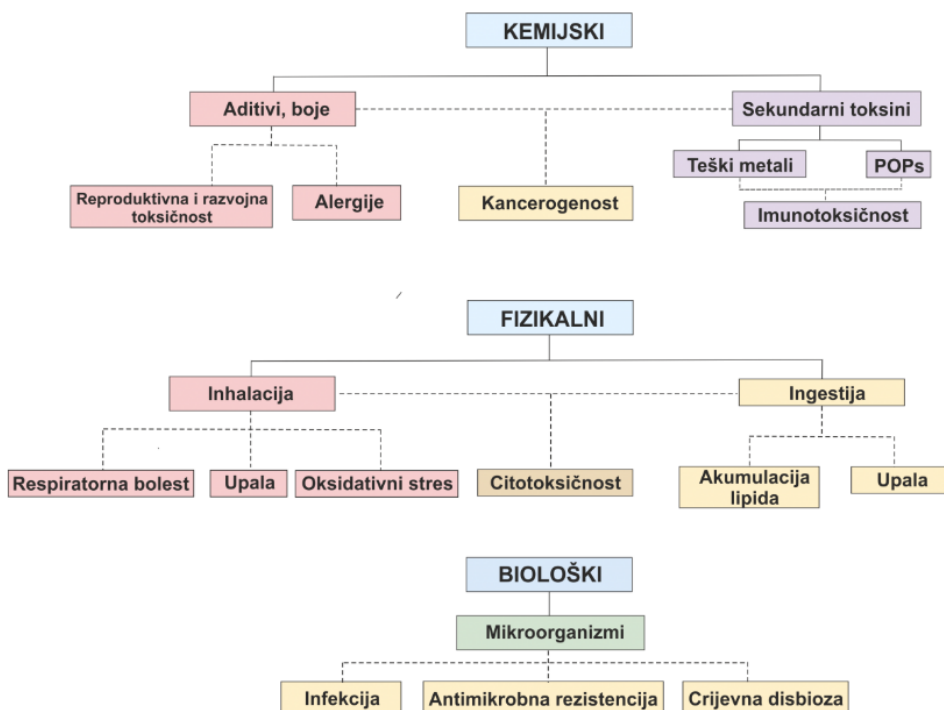
Kompozitni materijali dobiveni su kombinacijom dvaju ili više materijala različitih svojstava među kojima postoji jasno izražena granična površina. Novi materijal ima jedinstvena fizikalno-kemijska svojstva, a njegova važna prednost je mogućnost prilagodbe tih svojstava pa se odabirom odgovarajuće kombinacije komponenti, njihovog udjela, veličine i raspodjele može dobiti materijal specifične primjene.[6] Kompozitni materijali sastoje se od matrice, koja se također naziva kontinuiranom fazom, te punila koji predstavlja diskontinuiranu fazu i može povećati žilavost, čvrstoću, otpornost na koroziju, smanjiti propusnost za plinove i kapljevine i slično. Punilo može imati oblik čestica, vlakana i sl. Matricu može činiti polimerna (duromerna ili plastomerna), metalna ili keramička faza, ali kao u kompozitima ojačanim vlaknima, ona ne mora uvijek imati većinski volumni udio i pridonositi osnovnim svojstvima materijala. Polimerna matrica veže vlakna zajedno dajući oblik kompozitu, raspoređuje naprezanja između vlakana, podnosi mali dio naprezanja i održava trajnost kompozita, a vlakna su jača i čvršća od polimerne matrice te utječu na mehanička svojstva kompozita.[7]

Važan razlog korištenja polimerne matrice je u njejoj niskoj gustoći pa je cijeli kompozit laganiji, a još uvijek ima relativno dobru tvrdoću i čvrstoću. Kompozitni materijali s polimernom matricnom, ovisno o punilu, imaju različite namjene. Polimerne matrice ojačane staklenim vlaknima sve češće zamjenjuju metal u automobilskoj industriji, a dodatkom metalnih punila omogućuje se električna i toplinska provodnost pa se primjenjuju u izradi magnetnih vrpce i kartica. Kompozitni materijali koriste se i u zrakoplovnoj industriji za izradu dijelova aviona i unutrašnjih komponenti, u automobilskoj industriji, građevinskoj industriji, za izradu sportske opreme, u medicini za izradu medicinskih uređaja i implantata (slika 1).



Slika 1. a) prsluk otporan na metke od aromatskog amida ojačanog aramidnim vlaknima b) čamac izračen od poliesterske smole ojačanom staklenim vlaknima [8]

Iako kompozitni materijali imaju mnoge prednosti, uzrokuju probleme pri postupku njihova recikliranja. Recikliranja kompozitnih materijala ograničava njihova višefazna struktura jer je kontinuiranu fazu vrlo zahtjevno, često i nemoguće, odvojiti od diskontinuirane. Iako postoje tehnologije kojima se kemijskim putem oporabljuje plastični otpad, većina njih teško je primjenjiva jer zahtijeva velike investicije i velike količine istovrsnih otpadnih sirovina. Također, deponiranje kompozitnih materijala može imati dugoročne negativne posljedice na okoliš i ekosustav zbog dugotrajne razgradnje i akumuliranja mikroplastike koja može imati negativan utjecaj i na ljudsko zdravlje (slika 2).[9]



Slika 2. Mogući učinci mikroplastike na ljudsko zdravlje [10]

Povećana svijest o potencijalnim i već svjedočenim opasnostima uporabe plastike, dovela je do brojnih istraživanja usmjerenih na proizvodnju biorazgradljivih materijala. U skupinu biorazgradljivih materijala spadaju i biokompoziti na osnovi PLA ojačanog otpadom drva masline koji se sve više upotrebljavaju u izradi ekološki prihvatljivih građevinskih materijala, izolacijskih ploča te dekorativnih elemenata.[5]

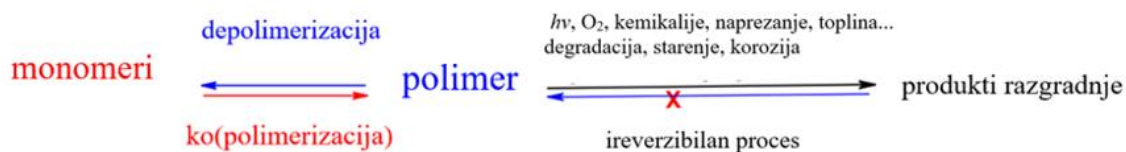
## 2.2. Biokompoziti

Biokompoziti su materijali koji se sastoje od biorazgradljivog polimera dobivenog iz obnovljivih izvora (poput kolagena, hitosana, polilaktidne kiseline) ojačanog prirodnim vlaknima (poput vlakana od celuloze, jute, konoplje, lana).[11] Mogu se koristiti i sintetska vlakna, ali tada je biokompozit djelomično biorazgradljiv kao i kada se koristi biovlakno s nebiorazgradljivim polimerom.[12] Biokompoziti se razvijaju kao održiva alternativa konvencionalnim kompozitnim materijalima koji su teško razgradljivi, neobnovljivi, energetski neučinkoviti te ekološki neprihvatljivi.[11] Njihova se primjena širi u građevinarstvu, poljoprivredi, automobilske te prehrambenoj industriji kao ambalažni materijal. Zbog svoje niske ili nikakve toksičnosti, biorazgradljivosti i biokompatibilnosti, primjenjuju se i u medicini. Ipak, njihova kratka trajnost i slaba otpornost na atmosferske uvjete te mehanička opterećenja mogu biti ograničavajući čimbenici u usporedbi s konvencionalnim materijalima. Istraživanje i razvoj biokompozita neprestano napreduju pa se postupno proširuju njihove potencijalne primjene.[7]

PLA ojačan lignoceluloznim otpadom kao primjer biokompozita široko se koristi kao alternativa polimernim matricama na bazi nafte. Lignocelulozni otpad je šumska i poljoprivredna biomasa koja sadrži celulozu, hemicelulozu i lignin. Poljoprivredni ostaci (npr. kukuruzovina, slama, ljuške oraha, ljuškice riže) i drveni ostaci (piljevina, strugotine, lišće) koriste se za proizvodnju biokompozita, biogoriva, kemikalija i drugih bioprodukata zbog svoje široke dostupnosti i sastava, a trenutno privlače posebnu pažnju zbog svoje dobre vlačne čvrstoće, niske cijene, netoksičnosti, mogućnosti recikliranja i biorazgradljivosti jer zbog prisutnih pukotina u strukturi povećavaju hidrofilitnost biokompozita i potiču hidrolitičku razgradnju.[13]

## 2.3. Biorazgradnja

Biorazgradivi polimeri su polimeri koji se mogu kemijski razgraditi djelovanjem mikroorganizama poput bakterija, gljivica i algi koji razgrađuju polimere na biomasu, ugljikov dioksid i metan. Budući da se biorazgradnjom nepovratno mijenja struktura polimernog lanca i gube svojstva materijala, svrstavamo je u ireverzibilne procese.

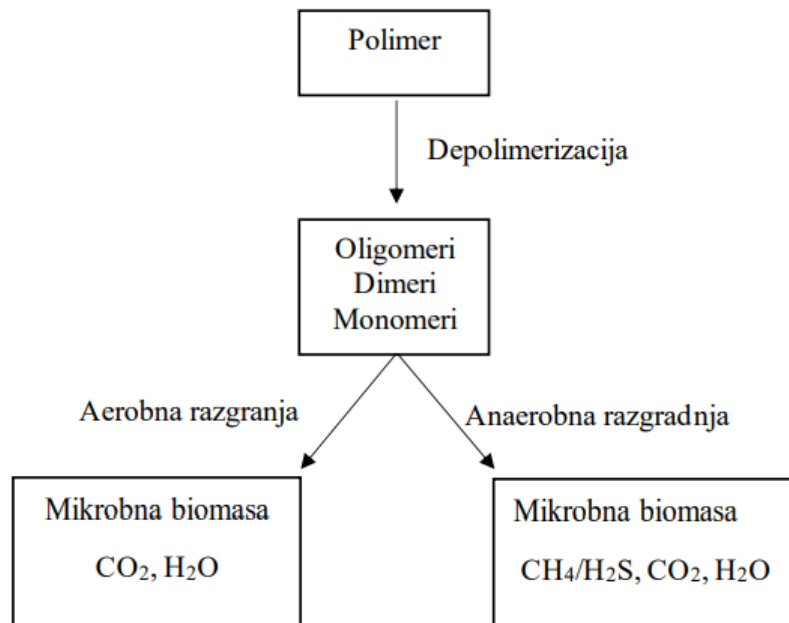


Slika 3. Odnos polimerizacije, depolimerizacije i razgradnje polimera [14]

Početnu razgradnju uzrokuju promjene uvjeta i enzimi koje stvaraju mikroorganizmi. Ekstracelularni enzimi izlučuju se izvan stanice na supstrat i razgrađuju ga na manje fragmente. Depolimerizacijom dolazi do obezbojenja, povećanja krutosti materijala te nastaju oligomeri, dimeri i monomeri koji se dalje razgrađuju intracelularnim enzimima procesom mineralizacije. Mineralizacija predstavlja konverziju biorazgradivih materijala ili biomase u plinove (ugljikov dioksid, metan, dušikove spojeve), vodu, soli i minerale. U prisutstvu kisika odvijat će se aerobna razgradnja koja rezultira rastom većeg broja mikroorganizama, a ukoliko nema kisika, odvijat će se anaerobna razgradnja tijekom koje će se razvijati metan (slika 4).[15]

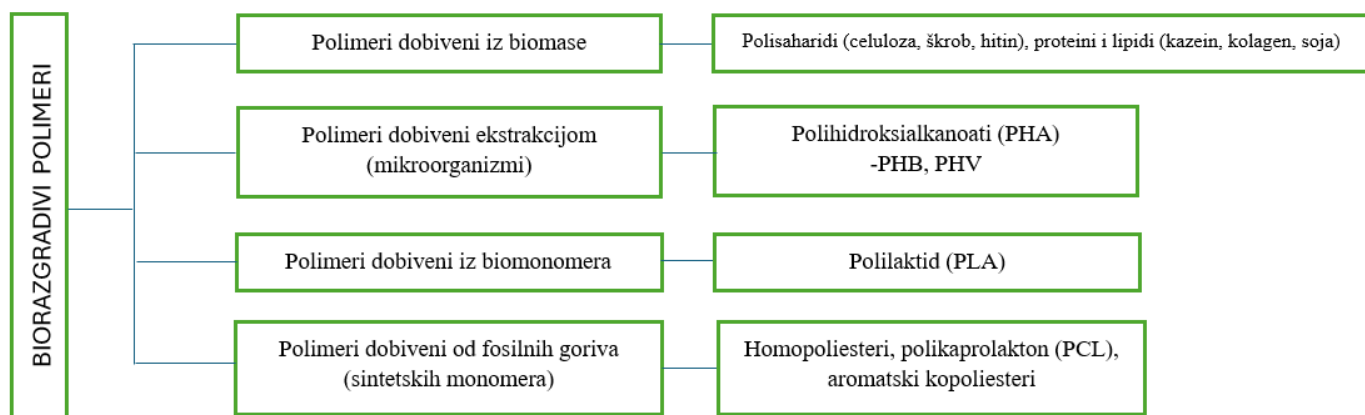
1. Aerobna razgradnja:  $\text{polimer} + \text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} + \text{biomasa} + \text{ostatak}$

2. Anaerobna razgradnja:  $\text{polimer} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O} + \text{biomasa} + \text{ostatak}$



Slika 4. Razgradnja polimera u aerobnim i anaerobnim uvjetima [15]

Važnu ulogu tijekom razgradnje imaju kemijska i fizikalna svojstva polimernog materijala. Mikrobiološka razgradnja bit će otežana porastom molekulske mase polimera budući da se smanjuje topljivost polimera, a bakterije mogu preuzeti i koristiti samo otopljene supstrate koji difundiraju kroz njihovu membranu. Također je vrlo važan stupanj kristalnosti jer što je on manji, amorfni dijelovi polimera je više, a upravo su ti dijelovi podložniji razgradnji pod utjecajem enzima.[16] Dodatkom aditiva kao što su plastifikatori povećava se brzina biorazgradnje, a metalni inicijatori i katalizatori mogu usporiti razgradnju. Prisutnost funkcionalnih skupina podložnih hidrolizi, kao što su esterske ili amidne, omogućava kemijsku razgradnju tih veza u prisutnosti vode i cijepanje polimernih lanaca na manje fragmente koji su lakše dostupni mikroorganizmima za daljnju razgradnju. Kako je prikazano na slici 5, biorazgradljivi polimeri mogu se podijeliti, ovisno o načinu sinteze, na polimere dobivene iz biomase, polimere dobivene ekstrakcijom iz mikroorganizama, polimere sintetizirane konvencionalnim metodama iz monomera dobivenih iz biomase i polimere dobivene iz fosilnih goriva tj. sintetski dobivenih monomera.[17]

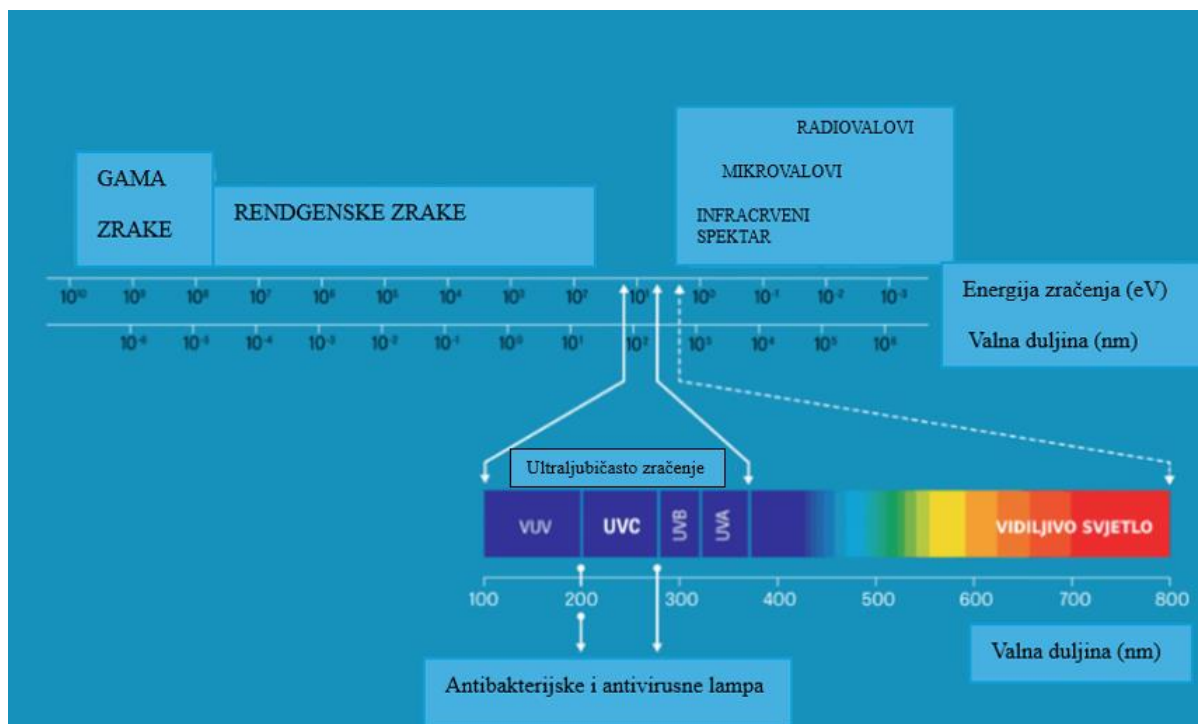


Slika 5. Klasifikacija biorazgradljivih polimera [18]

Danas na tržištu postoji veliki broj biorazgradljivih polimera, dobivenih ili iz obnovljivih izvora ili iz fosilnih goriva, a koji se koriste za širok spektar proizvoda poput ambalažnih materijala, proizvoda i omota za čuvanje hrane, igračaka, u poljoprivredi, za jednokratne proizvode, a imaju primjenu i u medicini, automobilske i tekstilnoj industriji.[17]

## 2.4. UV razgradnja

Razgradnja polimera je kompleksan kemijski proces tijekom kojeg polimer gubi svoja izvorna funkcionalna svojstva zbog nepovratnih promjena u njegovoj strukturi. Posljedice uključuju žučenje materijala, pojavu mikronapuklina na površini, slabljenje mehaničkih i uporabnih svojstava. Budući da se polimeri široko koriste u mnogim industrijskim granama izloženi su ultraljubičastom (UV) zračenju koje uzrokuje fotokemijsku razgradnju polimera.[19]



Slika 6. Spektar elektromagnetskog zračenja [20]

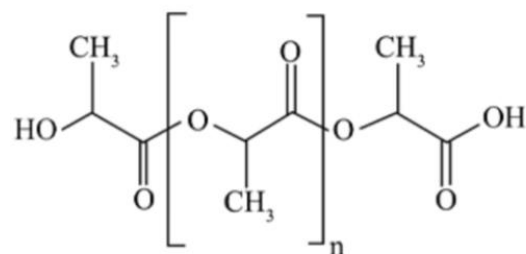
Ultraljubičasto zračenje je elektromagnetsko zračenje valnih duljina od 100-400 nm (slika 6). Kraće valne duljine i veća energija fotona imaju veći potencijal za pokretanje kemijskih reakcija u polimeru, a pri apsorpciji ultraljubičastog zračenja elektroni se unutar molekula pobuđuju i prelaze iz niže u višu energetska razinu te nastaju slobodni radikali.[19] Fotokemijska razgradnja uzrokuje nekoliko promjena u molekulama, uključujući smanjenje molekulskih masa, umreženja i ciklizaciju produkata razgradnje, ovisno o uvjetima i vrsti polimera.[21] Fotokemijsku inicijaciju prati oksidacija polimera, a ukupan složeni proces naziva se fotooksidativna razgradnja. Utjecaj kisika ovisi o tome jesu li veze u makromolekuli zasićene ili nezasićene budući da nezasićeni polimeri podliježu oksidaciji već pri sobnoj temperaturi dok kod zasićenih do nje dolazi tek nakon djelovanja UV svjetlosti. Također, veliku ulogu ima i prisutnost funkcionalnih skupina i njihova podložnost oksidaciji.



Oksidacijska razgradnja polimera je autooksidacijski proces što znači da nastali oksidacijski produkti djeluju kao katalizatori za naknadu oksidaciju. Nakon inicijacije razgradnje fotonima ultraljubičastog zračenja, makromolekulski radikal reagira s kisikom i nastaje peroksi-radikal. Propagacija se odvija mehanizmom slobodnih radikala tj. novom reakcijom peroksi-radikala na C-H vezu nastati će hidroperoksid koji dalje reagirajući može stvoriti više slobodnih radikala kao što su oksid-radikali, hidroksi-radikali i alkilni radikali. Oni imaju potencijal dalje reagirati uzrokujući tako lančanu reakciju razgradnje, a sudarom dva radikala nastaju interni produkti te dolazi do terminacije.[22]

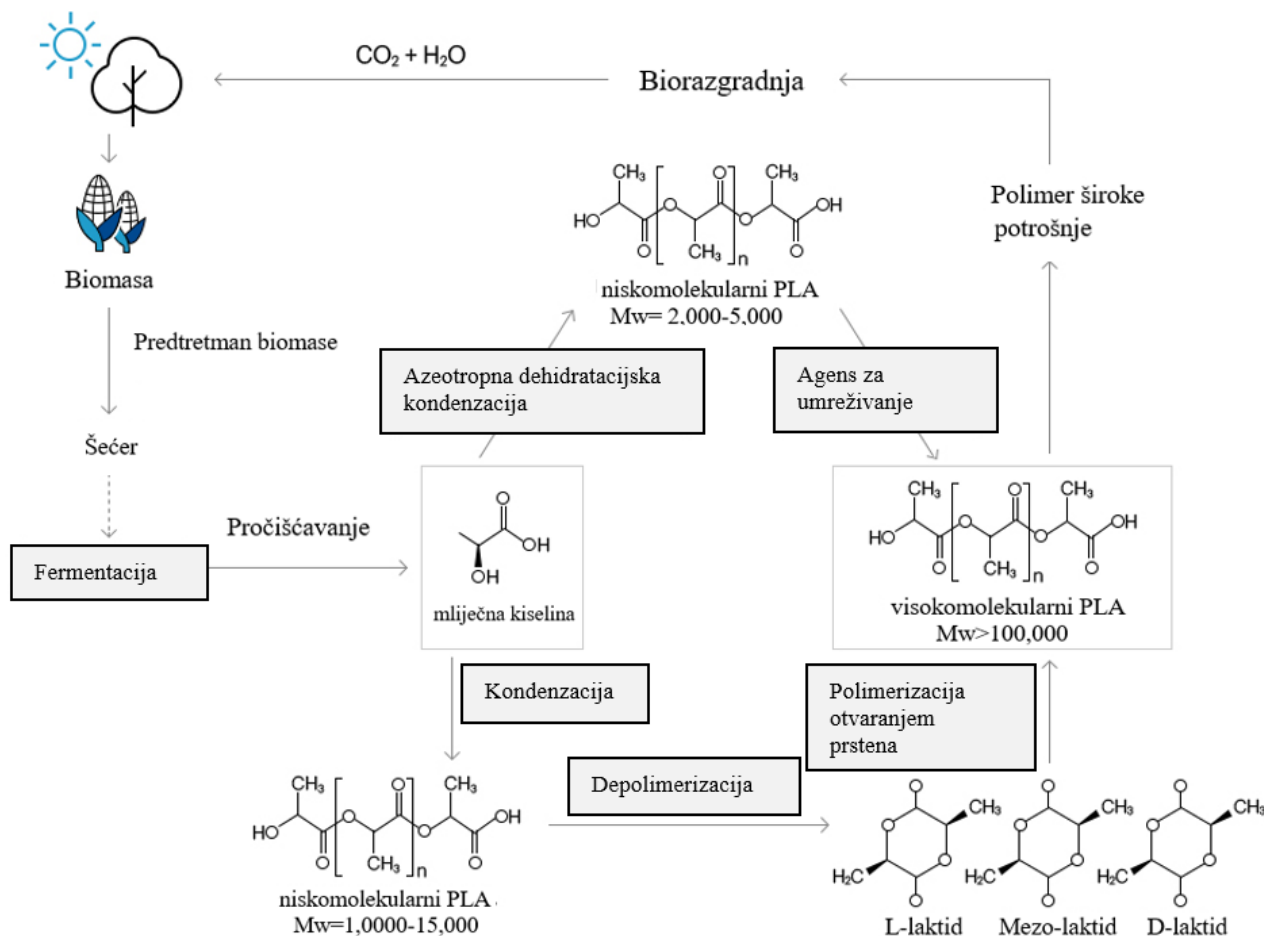
## 2.5. Polilaktid (PLA)

Polilaktid, poli (laktidna) kiselina ili polimliječna kiselina (PLA) je termoplastični, alifatski poliester koji se dobiva polimerizacijom mliječne kiseline,  $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{COOH}$  (slika 7). Monomer mliječne kiseline (2-hidroksipropionska kiselina) proizvodi se fermentacijom kukuruznog šećera i šećerne repe ili iz otpadne biomase sirutke i celuloze, a pretežno se javlja kao L-mliječna kiselina. Upotreba 100% L-mliječne kiseline rezultira materijalom s vrlo visokim talištem i visokom kristalnošću pa se željena svojstva modificiraju uporabom mješavine D- i L-mliječne kiseline.[23]



Slika 7. Kemijska struktura ponavljajuće jedinice PLA [24]

PLA se može sintetizirati izravnom polikondenzacijom mliječne kiseline, polimerizacijom otvaranja prstena i azeotropnom dehidratijskom kondenzacijom (slika 8). Tijekom postupka izravne polikondenzacije i azeotropne dehidratijske kondenzacije nastaju molekule vode što rezultira PLA s nižom molekulskom masom dok se za proizvodnju komercijalno dostupnog PLA visoke molekulske mase najčešće koristi metoda polimerizacije otvaranjem prstena katalizirana kositrom.[23]



Slika 8. Sinteza PLA [25]

PLA zauzima jedno od najvažnijih mjesta na tržištu biorazgradljivih polimera zbog raznih područja primjene, uključujući biomedicinske proizvode, filmove za agroindustriju, proizvodnju vlakana te kompozita za tehničke trajne primjene poput elektroničkih uređaja i mehaničkih dijelova. Pokazuje nekoliko jedinstvenih svojstava kao što su dobra prozirnost i sjajnost, visoka krutost i laka obrada pa se najčešće koristi u ambalaži za hranu (uključujući pladnjeve za hranu, posuđe, boce za vodu, omoti za slatkiše i čaše) (slika 9).[26] Dobiven iz obnovljivih prirodnih izvora, nakon uporabe se može reciklirati ili hidrolizirati u mliječnu kiselinu koja se ponovno uvodi u proces polimerizacije. Njegovi glavni nedostaci su niska žilavost i loša toplinska stabilnost, ali od svih biopolimera, PLA ima najbolju prekidnu čvrstoću. Uz dodatak ojačala može zadovoljiti zahtjeve primjene u elektroničkim uređajima, automobilskim dijelovima, konstrukcijskim materijalima i komponentama strojeva.[27]



Slika 9. Primjena PLA: spremnici za hranu, igračke i 3D filamenti [25]

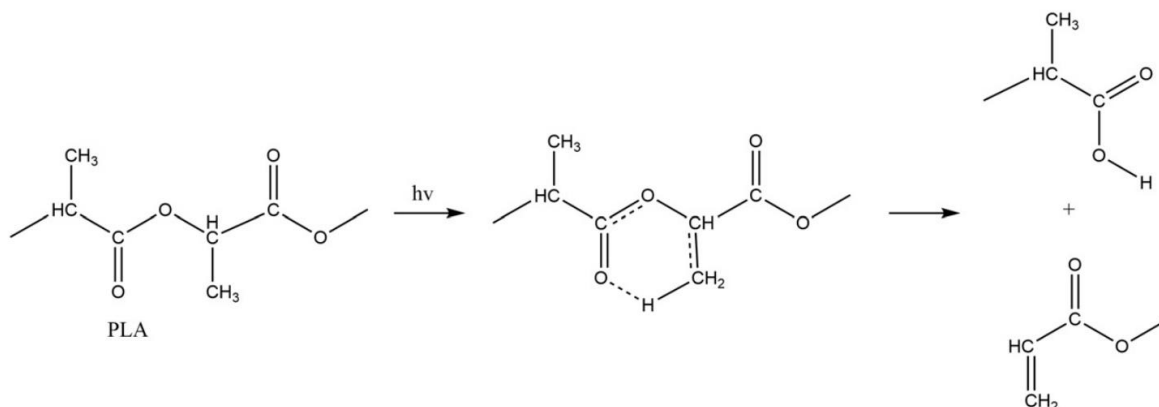
Budući da je biorazgradljiv, razgrađuje se u ugljikov dioksid, vodu i biomasu, a obzirom da njegovim spaljivanjem ne nastaju štetni proizvodi može se pored odlagališta otpada zbrinjavati i u spalionicama.[27]

### 2.5.5. Razgradnja PLA

Uzroci razgradnje PLA, kao i svih drugih polimera, mogu biti razni. Može biti izložen toplinskoj, oksidacijskoj, fotokemijskoj, ionizacijskoj, kemijskoj i mehaničkoj razgradnji, starenju te biorazgradnji. U okolišnim uvjetima, razgradnjom najčešće upravljaju hidroliza i fotoliza. Pri izloženosti vlazi, otopljeni monomeri se oslobađaju nakon cijepanja esterskih skupina iz glavnog polimernog lanca, što dovodi do smanjenja molekulske mase.[28] Cijepanje esterskih veza započinje ulaskom vode u amorfnu dio strukture polimera, koje se nastavljaju kretati prema vanjskom sloju kristalnih zona. To dovodi do promjena u mehaničkim i toplinskim svojstvima, morfologiji i molekulskoj težini PLA. Posljedično se smanjuje vlačna čvrstoća, temperatura staklastog prijelaza i produljenje.

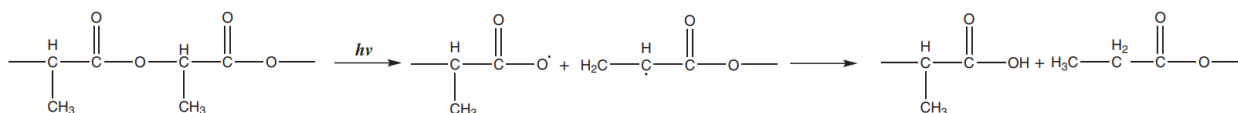
Pri izloženosti UV zračenju, prisutne nečistoće i ostale kemijske strukture koje apsorbiraju svjetlo u tom području elektromagnetskog spektra (kromoforne skupine), uzrokuju apsorpciju UV zračenja i iniciraju fotokemijsku razgradnju. Ukoliko je prisutan kisik, polimer će oksidirati i započet će fotooksidacijska razgradnja.[13]

Fotorazgradnja PLA može se odvijati po Norrish II mehanizmu prema kojem karbonilna skupina PLA apsorbira UV zračenje na oko 280 nm (slika 10). Dolazi do intramolekularnog prijenosa vodika i formiranja cikličkog međuprodukta koji se zatim raspada na karboksilnu kiselinu i anhidrid.[29]



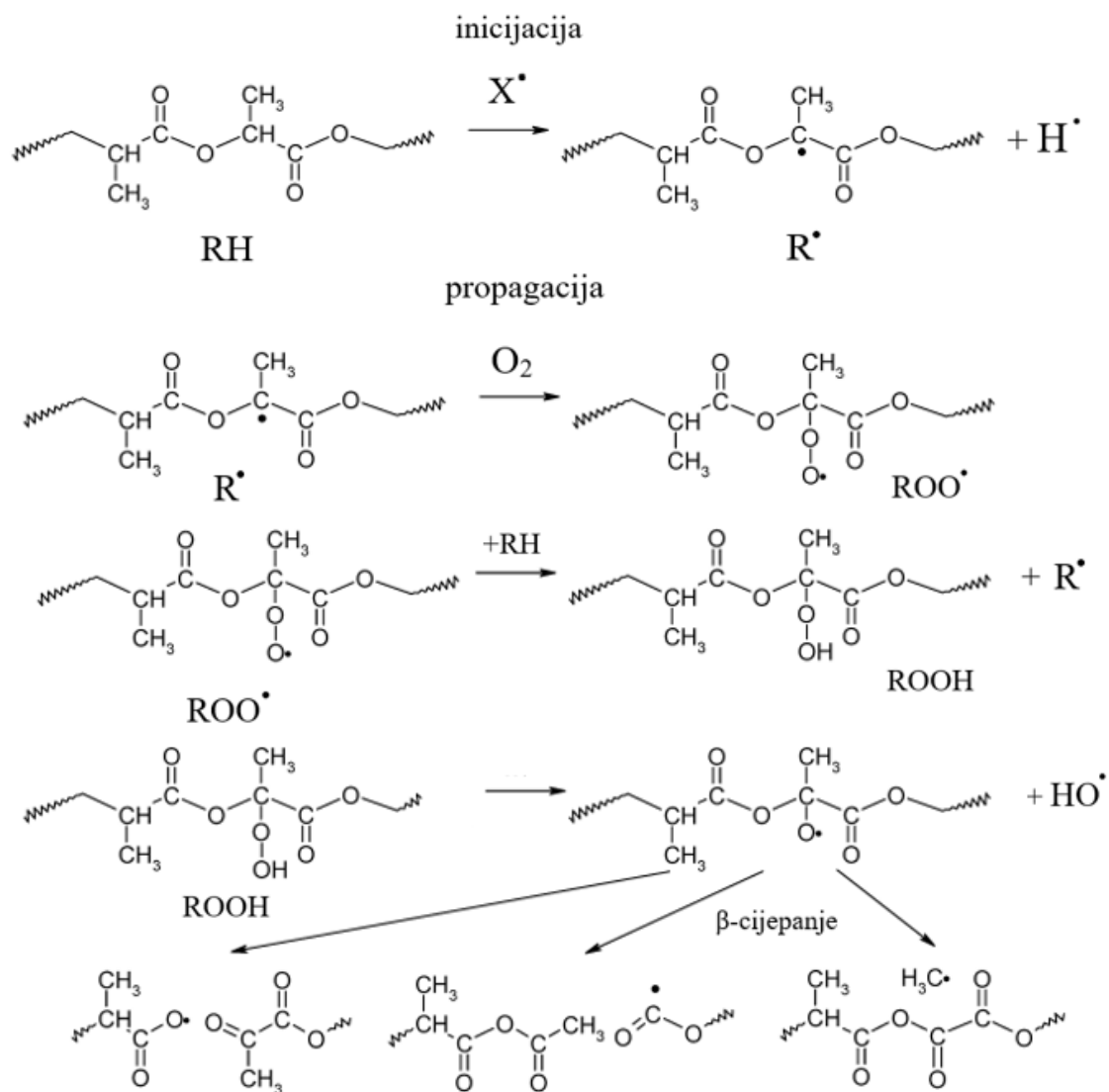
Slika 10. Fotorazgradnja PLA po Norish II mehanizmu [29]

Predloženi su i drugi mehanizmi za predviđanje razgradnje PLA pod djelovanjem UV zračenja. Castro-Aguirre i suradnici predložili su mehanizam razgradnje PLA prikazan na slici 11. UV zračenje uzrokuje homolitičko cijepanje C–O veze u glavnom lancu, što dovodi do stvaranja slobodnih radikala.[29]



Slika 11. Mehanizam fotorazgradnje PLA [29]

Slobodni radikali su vrlo reaktivni i mogu dalje reagirati te dovesti do formiranja hidroperoksida, karboksilne kiseline, diketona i drugih spojeva putem fotooksidacijskih reakcija.[30]



Slika 12. Fotooksidacijska razgradnja PLA[30]

Na slici 12. prikazana je fotooksidacijska razgradnja mehanizmom slobodnih radikala. Inicijacijom, pod utjecajem UV zraka, nastali makromolekulski radikal reagira s kisikom i nastaje peroksi-radikal. Peroksi-radikal napada C-H vezu tercijarnog ugljikovog atoma pa nastaje hidroksiperoksid i početni radikal R<sup>•</sup>. Reakcijama hidroperoksida formira se više slobodnih radikala, HO<sup>•</sup> i RO<sup>•</sup>, a molekula podliježe β-cijepanju kojim se formiraju alkeni i slobodni radikali. Ovaj proces rezultira stvaranjem karboksilnih skupina koje dodatno destabiliziraju strukturu PLA, a uz njih nastaju i manji molekularni fragmenti CO, CO<sub>2</sub> i H<sub>2</sub>O te male organske molekule poput ketona koji se oslobađaju u okoliš. Inertni produkti nastat će

reakcijom dva radikala, a uz ketone i karboksilne skupine mogu nastati i hidroksilne skupine te aldehidi.[30]

Važan čimbenik fotorazgradnje PLA biokompozita je udio punila i njegova raspodjela jer agregacija punila može dovesti do ubrzane razgradnje zbog većeg broja strukturnih defekata koji olakšavaju propusnost kisika kroz polimerne lance. Lignocelulozna vlakna osjetljiva su na utjecaj UV zraka, a kombinacija svjetlosti, vlage i temperature u vanjskom okruženju može uništiti lignoceluloznu mrežu celuloze, hemiceluloze i lignina. Biokompoziti s prirodnim vlaknima pokazuju promjenu boje nakon izlaganja vremenskim uvjetima, uglavnom zbog razgradnje lignina. Lignin apsorbira između 80 % - 95 % zračenja kroz  $\alpha$ -karbonilne, bifenilne i prstenasto konjugirane skupine koje reagiraju s kisikom i formiraju kromoforne skupine.[31]

## 2.6. Maslina

Maslina je najrasprostranjenija poljoprivredna kultura na Mediteranu, a njeno korištenje u ekološki prihvatljivim materijalima posljedica je rastuće ekološke osviještenosti i razvoja koncepta održivog razvoja. Godišnja proizvodnja maslinovog ulja generira velike količine otpada, u obliku biomase, od obrezivanja stabla i berbe plodova. Listovi masline su izvor biomase koji nastaje obrezivanjem i berbom maslina, a čine oko 20 % masenog udjela ukupno nastalog čvrstog otpada od tih aktivnosti. Ekstrakti maslinovih listova su od posebnog interesa jer sadrže visoke koncentracije fenolnih bioaktivnih spojeva koji se zbog svojih terapijskih učinaka uglavnom koriste u farmaceutskoj industriji, a koriste se i u konzerviranju hrane.[32]

Lignocelulozna punila su prirodni materijali dobiveni iz stabljika, listova i sjemenki, poput lana, masline, sisala, jute, konoplje i kenafa, a lignocelulozni spojevi su hemiceluloza, celuloza i lignin.[33]

Upotreba prirodnih obnovljivih lignoceluloznih materijala kao ojačala u termoplastičnim polimerima povećava njihovu nisku gustoću, poboljšava toplinsku izolaciju i mehanička svojstva, a ujedno su i niske cijene.[34] U posljednje vrijeme interes za upotrebom lignoceluloznih vlakana brzo raste zbog njihovih prednosti, posebno njihove veće specifične čvrstoće i krutosti u usporedbi s kompozitima ojačanim staklenim vlaknima. Ova vlakna imaju široki raspon primjena kao što su zrakoplovstvo, automobilska industrija, pomorstvo, građevinarstvo i graditeljstvo, biomedicina, sport i elektronika.[35]

Inženjeri tvrtke Ford svoja istraživanja provode na proizvodnji auto dijelova od biokompozita koji sadrže reciklirani i odbačeni otpad masline, uključujući grane, grančice i lišće kako bi se smanjila upotreba plastike u proizvodnji i izbjeglo spaljivanje otpada. Proizvedeni su prototipovi oslonaca za noge i dijelovi prtljažnog prostora koristeći otpad maslinovog drveta, a potvrđeno je da se tijekom faze testiranja uspjelo dobiti čvrste i izdržljive proizvode pa se trenutno istražuje masovna proizvodnja takvih dijelova u električnim automobilima (slika 13).[37]



Slika 13. Dijelovi automobila tvrtke Ford izrađeni od recikliranog PP biokompozita ojačanog otpadom masline.[36]

Rastući zahtjev za održivošću povećao je interes znanstvenika za razvoj biorazgradljive ambalaže od biopolimera koji uključuju bioaktivne spojeve dobivene iz materijala koji se smatra otpadom, čime se tim proizvodima daje dodatna vrijednost. U posljednjih su se nekoliko godina pokazali učinkoviti bioaktivni spojevi iz maslinovih listova i komine u sintezi filmova jer poboljšavaju barijerna i mehanička svojstva filma te produljuju vijek trajanja hrane.[37]

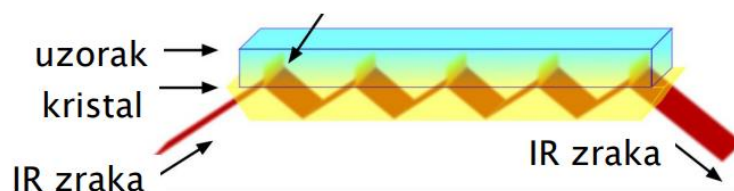
## 2.7. Plastifikator Trietil citrat (TEC)

Plastifikatori su organske tvari mješljive s polimerima koje povećavaju tečenje i termoplastičnost polimernih materijala. Trietil citrat (TEC) je prirodni plastifikator koji se smatra netoksičnim i ekološki prihvatljivim za ljude, životinje i okoliš, a rezultati pokazuju da u polimerima kao što su PVC i PLA smanjuje temperaturu staklastog prijelaza i temperaturu taljenja, što dovodi do poboljšanja fleksibilnosti i obrade materijala. Dobiva se postupkom esterifikacije etilnog alkohola i limunske kiseline, a koristi se za premazivanje u farmaceutskoj industriji, kao sredstvo za poboljšanje okusa hrane.[38]

## 2.8. Tehnike karakterizacije

### 2.8.1. Infracrvena spektroskopija s Fourierovom transformacijom (FTIR)

Infracrvena (engl. *Infrared*, IR) spektroskopija je instrumentalna tehnika detekcije široko prihvaćena pri identifikaciji funkcionalnih skupina u molekuli a temelji se na apsorpciji upadne svjetlosti kada je frekvencija infracrvenog zračenja jednaka frekvenciji vibracije u molekuli. IR zračenje obuhvaća raspon od 750 nm do 1 mm, a na apsorpcijsku poziciju funkcionalnih skupina utječu čimbenici poput jačine veze koja se određuje iz energije disocijacije veze, masa atoma u vezi i vrsta vibracije. Svaki IR spektar prikazuje točno određena područja valnih brojeva karakterističnih za svaku funkcionalnu skupinu.[39] Spektrogram se dobiva matematičkom obradom primjenom Fourierove transformacije signala, prethodno pretvorenog iz analognog u digitalni. Postoje dvije tehnike IR mjerenja. Transmisijska tehnika omogućuje mjerenje transmisije IR zrake kroz uzorke, a druga tehnika je refleksijska tehnika, tj. prigušena totalna refleksija (engl. *Attenuated Total Reflectance*, ATR)(slika 14).



Slika 14. Shema prolaska infracrvene zrake kroz ATR kristal [40]

ATR tehnikom se infracrvena zraka u kontaktu s uzorkom više puta reflektira prolazeći kroz ATR kristal. Prednosti FTIR analize su kratko vrijeme snimanja spektra, potreba za malom količinom uzorka, visoka rezolucija, kvalitetni spektri i dostupne računalne baze čistih uzoraka i otapala. S obzirom na to da omogućava određivanje funkcionalnih skupina, ova tehnika uglavnom se koristi za organske uzorke.[40]



### 2.8.2. Diferencijalna pretražna kalorimetrija (DSC)

Diferencijalna pretražna kalorimetrija (engl. Differential Scanning Calorimetry, DSC) je tehnika toplinske analize koja mjeri promjenu toplinskog toka materijala kao funkciju temperature ili vremena. Određuje se količina topline apsorbirana ili emitirana od strane uzorka na temelju temperaturne razlike ispitivanog i referentnog uzorka. U analizi se primjenjuju dva tipa uređaja, DSC uređaj koji mjeri toplinski tok na temelju malih temperaturnih razlika ispitivanog i referentnog uzorka te DSC uređaj koji radi na principu kompenzacije snage. U DSC uređaju koji mjeri toplinski tok, ispitivani i referentni uzorak postavljaju se na grijač u ćeliji i temperatura se linearno povećava. Ispitivani uzorak ima određeni toplinski kapacitet ( $C_p$ ) i promjenom temperature se odvijaju endotermne ili egzotermne reakcije. U uređaju koji radi na principu kompenzacije snage svaki se uzorak smješta na zaseban grijač i mjeri se snaga grijača potrebna za održavanje ispitivanog i referentnog uzorka na istoj temperaturi.[41]

Rezultati DSC analize su korisni za dobivanje podataka vezanih za fizikalne promjene polimera poput staklišta, tališta, kristalizacije, toplinskog kapaciteta i topline reakcije, a prate se i kemijske promjene u polimeru poput umrežavanja, razgradnje i oksidacije. Mogu se dobiti i podaci o kinetici sustava uključujući doseg reakcije, konverziju, red reakcije i slično.[42]

## 3. Eksperimentalni dio

U eksperimentalnom dijelu rada provedena je karakterizacija pripremljenih biokompozita PLA ojačanih otpadom masline dodanog u udjelu 2,5, 5, 7,5 i 10 mas.%, bez i s dodatkom TEC-a kao plastifikatora u udjelu od 20 mas.%. Karakterizacijom biokompozita pomoću FTIR analize dobiveni su podatci o promjenama u strukturi nakon izlaganju UV zračenju tijekom 720h, a informacije o toplinskim svojstvima biokompozita dobivene su pomoću DSC analize.

### 3.1. Materijali

Za provedena ispitivanja u radu korišten je komercijalni polilaktid (PLA) naziva Luminy® L175 proizvođača Total Energies Corbion. Dokumentacija proizvođača navodi talište PLA 175 °C, indeks tečenja taline 8 g 10 min<sup>-1</sup>, staklište 60 °C i gustoća 1,24 g cm<sup>-3</sup>. Kao ojačalo korišteni su ostatci masline (drvo i lišće), a kao plastifikator je dodan Trietil citrat (TEC) tvrtke Acros Organics BVBA koja navodi da je  $M_w = 276,29 \text{ g mol}^{-1}$ .

### 3.2. Priprema uzoraka

Uzorci biokompozita pripremljeni su rezanjem na dimenzije 2,5 cm x 2,5 cm.

U tablici 1. prikazan je sastav pripremljenih uzoraka PLA/maslina biokompozita bez i s dodatkom TEC-a kao plastifikatora.

Tablica 1. Sastavi biokompozita

OZNAKA	PLA, %	MASLINA, %	TEC, %
0	100	0	0
1	80	0	20
2	77,5	2,5	20
3	75	5	20
4	72,5	7,5	20
5	70	10	20
6	100	0	0
7	97,5	2,5	0
8	95	5	0
9	92,5	7,5	0
10	90	10	0

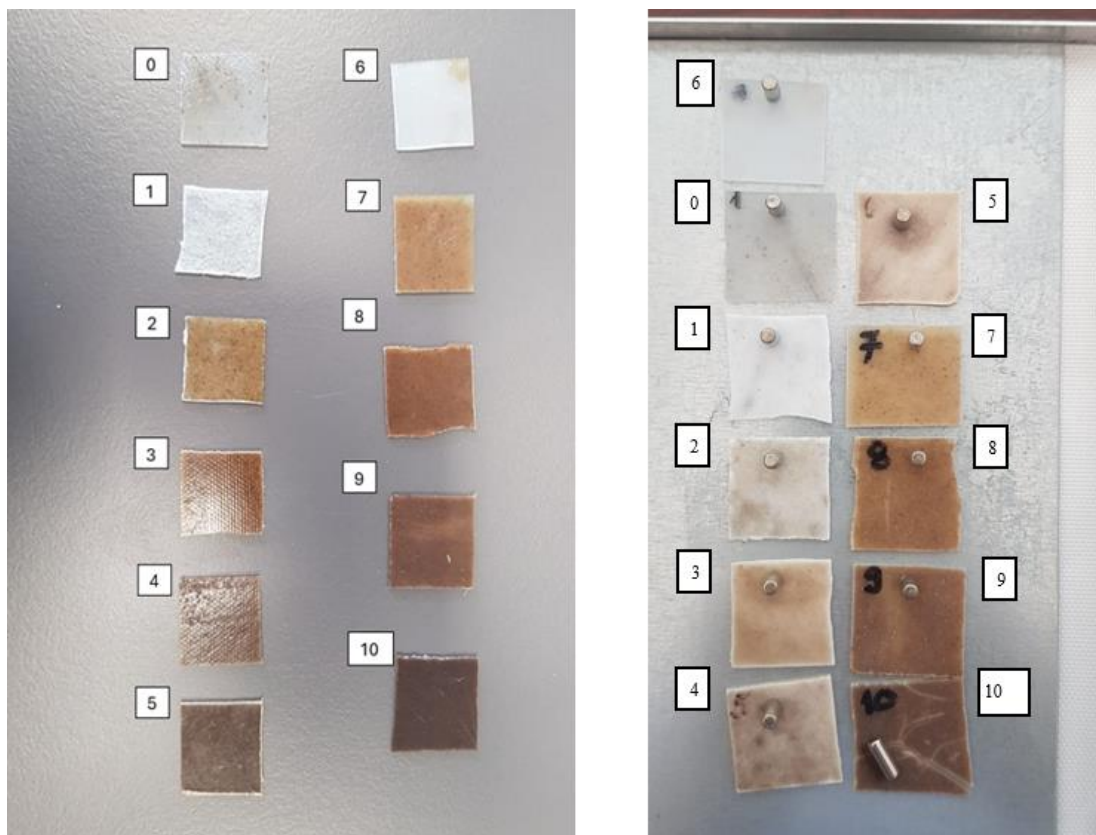
### 3.3. UV razgradnja uzoraka

Uzorci su zračeni 720 h u UV komori SUNTEST (slika 15) na valnoj duljini zračenja od 290 nm na temperaturi od 40 °C.



Slika 15. UV komora SUNTEST

Izgled uzoraka prije i nakon izlaganja UV zračenju prikazan je na slici 16.



Slika 16. Uzorci PLA/maslina biokompozita bez i s dodatkom TEC-a kao plastifikatora prije i nakon izlaganja UV zračenju

Na slici 16 vidljivo je da su uzorci čistog PLA (uzorci 0 i 6) izgubili boju nakon izlaganja UV zračenju. Uzorak 1 također je posvijetlio dok se na uzorcima 2, 3, 4 i 5 vidi značajnija promjena boje prema svijetloj odnosno iz smeđih i tamno smeđih boja u blijedo sive i žute nijanse.

Veći postotak otpada masline čini materijal sklonijim razgradnji, što se vidi iz intenzivnije promjene boje prema svijetlijoj. Prema istraživanjima Fabiyi-a i suradnika djelovanjem UV svijetla može doći do kemijskih reakcija kao što je razgradnja lignina tj. stvaranje kromofornih funkcionalnih skupina kao što su karboksilne kiseline, kinoni i hidroperoksi radikali.[43]

Uzorci 7, 8, 9 i 10 ne sadrže TEC i pokazuju najmanju promjenu boje, ali su na dodir lomljivi, posebno uzorak s 10 mas.% otpada masline. Lomljivost biokompozita bez značajne promjene boje može ukazivati na kemijsku razgradnju koja nije dovoljno izražena da bi se manifestirala u promjeni boje ili na fizikalnu razgradnju zbog mikrostrukturnih promjena. Razlog povećane lomljivosti biokompozita s 10 mas.% može biti loša dispergiranoost masline u biokompozitu ili preveliki udio otpada masline.

Može se zaključiti da su najviše podložni fotooksidacijskoj razgradnji uzorci biokompozita PLA/maslina/TEC (posebno biokompozit 5 s najvećim udjelom masline) jer pokazuje najznačajniju promjenu boje.

Uzorci s TEC-om pokazali su veće promjene boje nego uzorci bez TEC-a, što upućuje na to da TEC može potaknuti razgradnju u kombinaciji s otpadom masline. Prema tome najmanje promjene na površini nastale UV zračenjem pokazali su biokompoziti PLA/maslina koji sadrže manje udjele otpada masline, bez korištenja plastifikatora.

## 3.4. Karakterizacija biokompozita

### 3.4.1. FTIR analiza

FTIR analiza provedena je na uređaju Shimadzu IRTracer-100 (slika 17). Mjerenja su provedena pri sobnoj temperaturi u području valnih brojeva od  $4000\text{ cm}^{-1}$  do  $650\text{ cm}^{-1}$  uz vrijednosti spektralne rezolucije  $4\text{ cm}^{-1}$ . Rezultati analize su spektrogrami s karakterističnim vrpčama koje odgovaraju specifičnim vibracijama molekula kada je frekvencija infracrvenog zračenja jednaka frekvenciji vibracija veza u molekuli. Prije obrade rezultata, sa spektrograma su programski uklonjene interferencije vlage i  $\text{CO}_2$ .



Slika 17. Spektrofotometar Shimadzu IRTracer-100

### 3.4.2. DSC analiza

DSC mjerenja provedena su diferencijalnim pretražnim kalorimetrom Mettler Toledo DSC 822° pomoću kojeg je određeno staklište ( $T_g$ ), talište ( $T_m$ ), kristalište ( $T_c$ ) i stupanj kristalnosti ( $\chi_c$ ) čistog PLA i biokompozita (slika 18).

Mjerenja su provedena u struji dušika uz brzinu zagrijavanja i hlađenja 10 °C/min. Koristila se metoda dvostrukog ciklusa zagrijavanja i hlađenja, a hlađenje na niske temperature omogućeno je tekućim dušikom. Ciklusi zagrijavanja i hlađenja:

- hlađenje 25 °C - 0 °C
- 5 minuta na 0 °C
- zagrijavanje 0 °C - 190 °C
- 5 minuta na 190 °C
- hlađenja 190 °C - 0 °C
- zagrijavanje 0 °C - 190 °C
- hlađenje 190 °C - 25 °C.

Stupanj kristalnosti izračunat je pomoću jednadžbe (1).

$$\chi_c = \left( \frac{\Delta H_m^0}{\Delta H_m^{100} * \left(1 - \frac{w(\text{masline})}{100}\right)} \right) * 100 \% \quad (1)$$

U jednadžbi (1)  $\chi_c$  predstavlja stupanj kristalnosti,  $\Delta H_m^{100}$  standardnu vrijednost entalpije taljenja za 100 % kristalan polimer,  $\Delta H_m^0$  entalpiju taljenja očitano iz termograma i  $w(\text{masline})$  maseni udio masline u kompozitu. Entalpija taljenja kristalnog polilaktida iznosi 93,6 J g<sup>-1</sup>. [44] Prvi ciklus zagrijavanja provodi se kako bi se izbrisala toplinska povijest pripreme materijala.



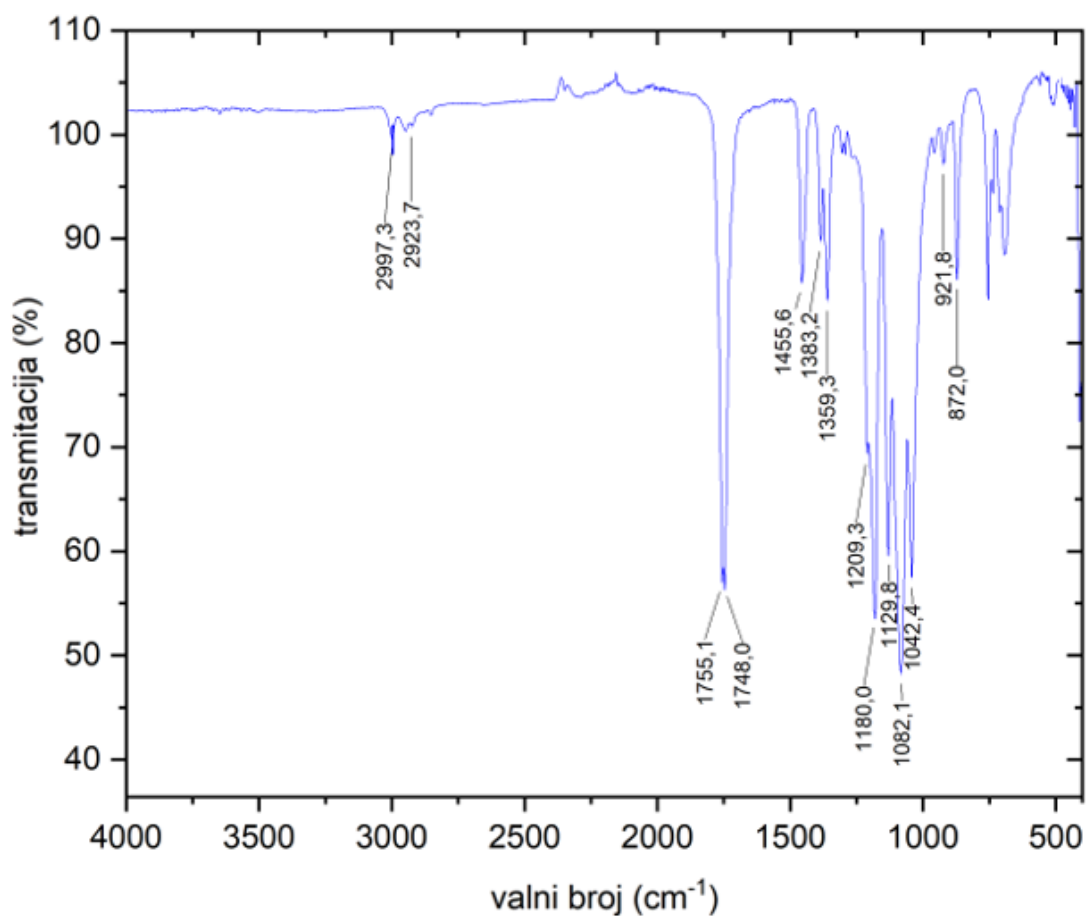
Slika 18. DSC uređaj Mettler Toledo DSC 822°

## 4. Rezultati i rasprava

### 4.1 Rezultati FTIR analize

Kako bi se ispitale promjene u strukturi PLA biokompozita nastale UV zračenjem korištena je FTIR tehnika.

Na slici 19 prikazan je FTIR spektar čistog PLA prije UV zračenja.



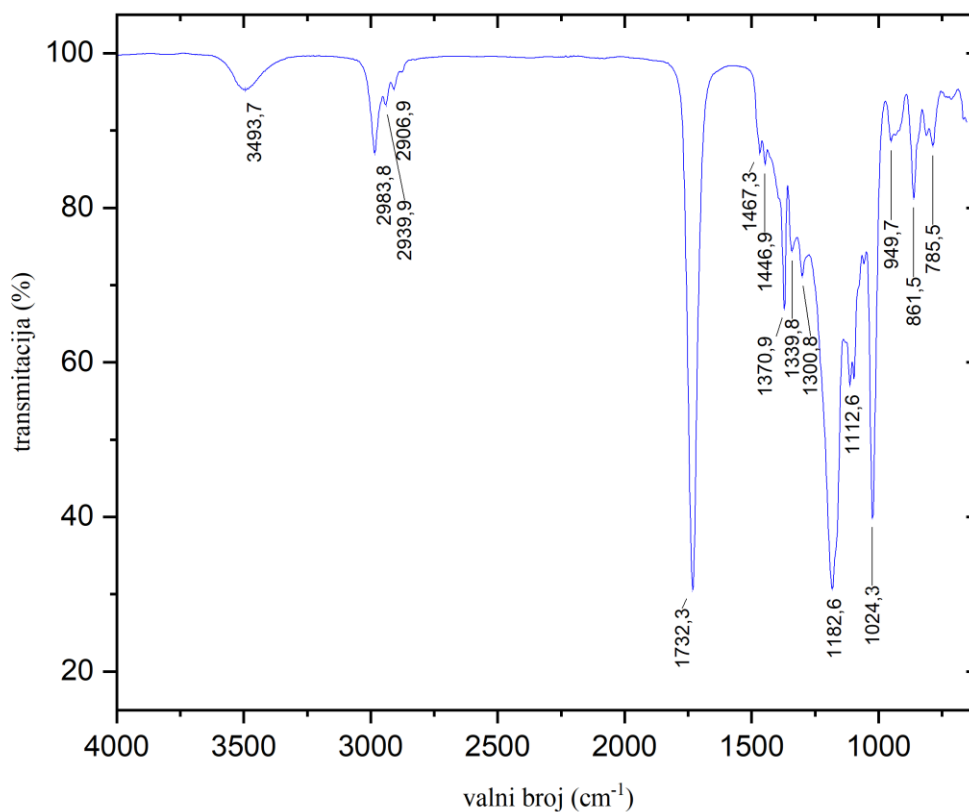
Slika 19. FTIR spektar čistog PLA prije UV zračenja

Karakteristične vrpce pri  $2997\text{ cm}^{-1}$  i  $2924\text{ cm}^{-1}$  odgovaraju asimetričnom i simetričnom istezanju -CH skupine, a vrpce pri  $1755\text{ cm}^{-1}$  i  $1748\text{ cm}^{-1}$  pripisuju se simetričnom istezanju C=O skupine.[45] Vrpca na valnom broju  $1456\text{ cm}^{-1}$  odgovara asimetričnom savijanju, a vrpca na valnom broju  $1359\text{ cm}^{-1}$  simetričnom savijanju -CH skupine. Apsorpcijske vrpce vidljive pri valnim brojevima  $1180\text{ cm}^{-1}$ ,  $1082\text{ cm}^{-1}$  i  $1042\text{ cm}^{-1}$  odgovaraju asimetričnom istezanju



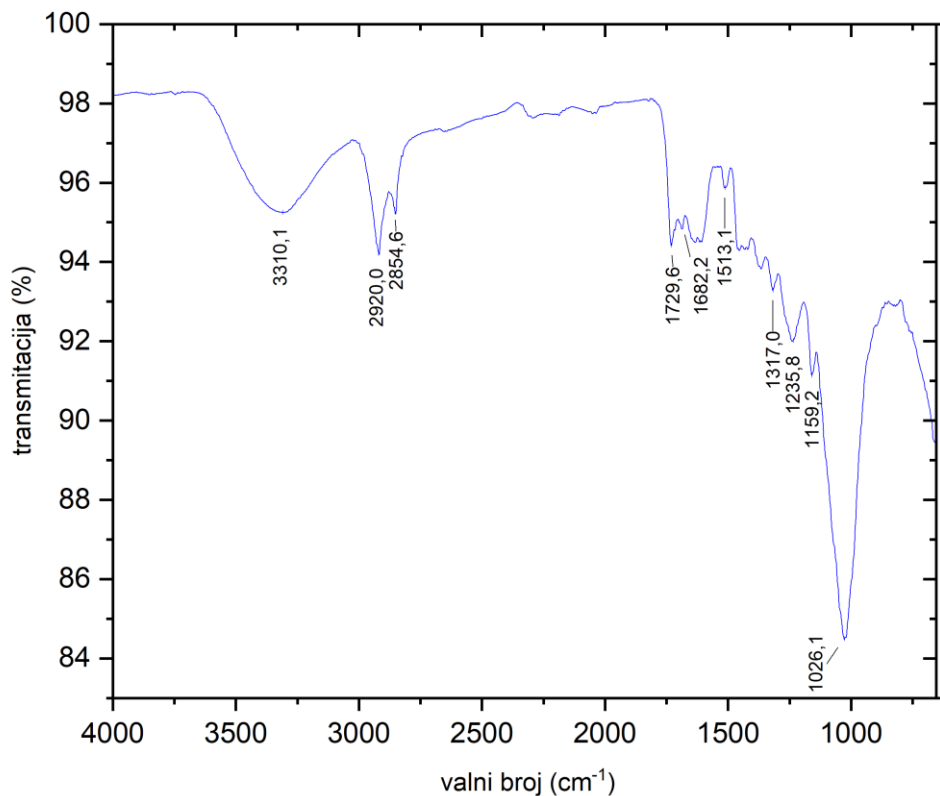
C-O-C skupine. Vibracije molekula na nižim valnim brojevima  $922\text{ cm}^{-1}$  i  $872\text{ cm}^{-1}$  pripadaju istežanju C-C jednostruke veze.[46]

FTIR spektar TEC-a kao plastifikatora prikazan je na slici 20 .



Slika 20. FTIR spektar TEC-a

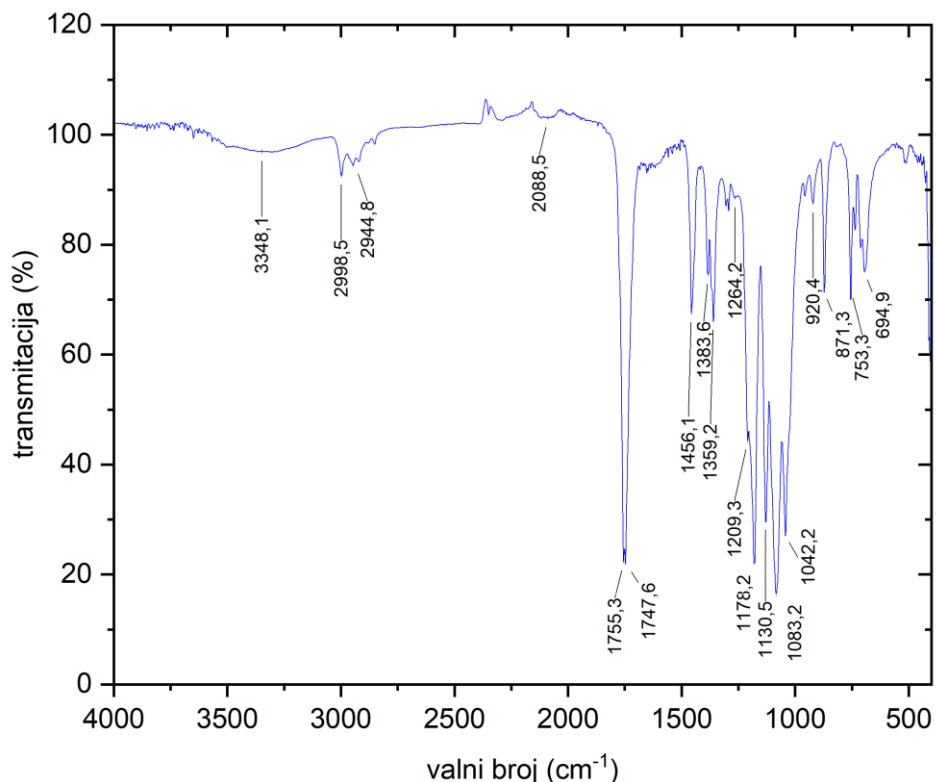
Apsorpcijska vrpca na  $3493\text{ cm}^{-1}$  vezana je za istežanje -OH skupine, a karakteristične vrpce pri  $2983\text{ cm}^{-1}$  i  $2939\text{ cm}^{-1}$  pripisuju se C – H alifatskom istežanju. Apsorpcijske vrpce na valnim brojevima  $1732\text{ cm}^{-1}$  i  $1183\text{ cm}^{-1}$  odgovaraju istežanju karbonilne skupine C = O i istežanju veze ugljik kisik C – O u molekuli TEC-a.



Slika 21. FTIR spektar uzorka otpada masline

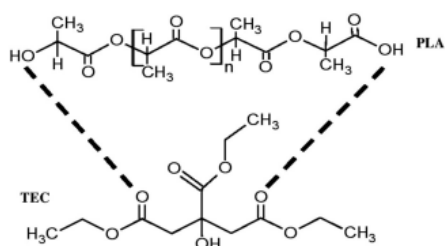
Slika 21 prikazuje FTIR spektar uzorka otpada masline na kojoj je vidljiva karakteristična vrpca na  $3310\text{ cm}^{-1}$  koja odgovara  $\text{-OH}$  skupinama, a apsorpcijska vrpca na  $2920\text{ cm}^{-1}$  pripisuje se istezanju  $\text{C - H}$  veze prisutne u celulozi i hemicelulozi u drvu. Apсорpcijska vrpca na valnom broju  $1686\text{ cm}^{-1}$  odgovara  $\text{C = O}$  vezi u hemicelulozi ili ligninu. Apсорpcijske vrpce na  $1606\text{ cm}^{-1}$  i  $1512\text{ cm}^{-1}$  odgovaraju  $\text{C = C}$  vezi, vrpca na valnom broju  $1236\text{ cm}^{-1}$  koja se pripisuje G - prstenu i  $\text{C = O}$  istezanju također su karakteristične za lignin. Prisutnost lignina dokazuje i karakteristična vrpca na  $1728\text{ cm}^{-1}$  koja se pripisuje vibracijama istezanja  $\text{C = O}$  veze karbonilnih skupina lignina.

Na slici 22 prikazan je FTIR spektar biokompozita PLA/20% TEC prije UV zračenja.

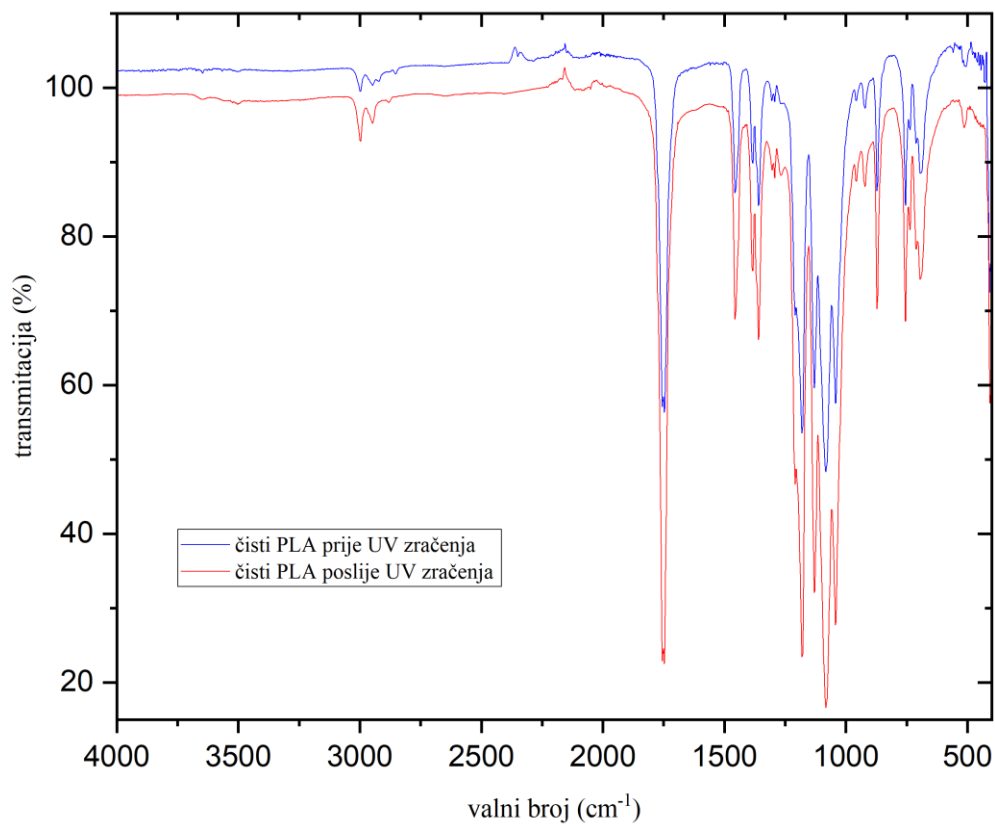


Slika 22. FTIR spektar za biokompozit PLA/20% TEC prije UV zračenja

Uz sve karakteristične vrpce koje odgovaraju PLA vidljiva je i karakteristična vrpca na  $3348\text{ cm}^{-1}$  koja odgovara vibracijama -OH skupina te time potvrđuje prisutnost TEC-a. Na FTIR spektrima biokompozita s dodatkom TEC-a dolazi do preklapanja apsorpcijskih vrpca na  $1754\text{ cm}^{-1}$  i  $1730\text{ cm}^{-1}$  koje odgovaraju istežanju karbonilne skupine  $\text{C} = \text{O}$  u PLA i TEC-u. Ova preklapanja i promjene u intenzitetima vrpca ukazuju na molekulske interakcije između PLA i citratnih estera. Interakcija između PLA i citratni estera mogu se pripisati mogućoj vodikovoj vezi koja se javlja između  $\text{C} = \text{O}$  skupine u TEC-u i hidroksilnih skupina u PLA (slika 23).



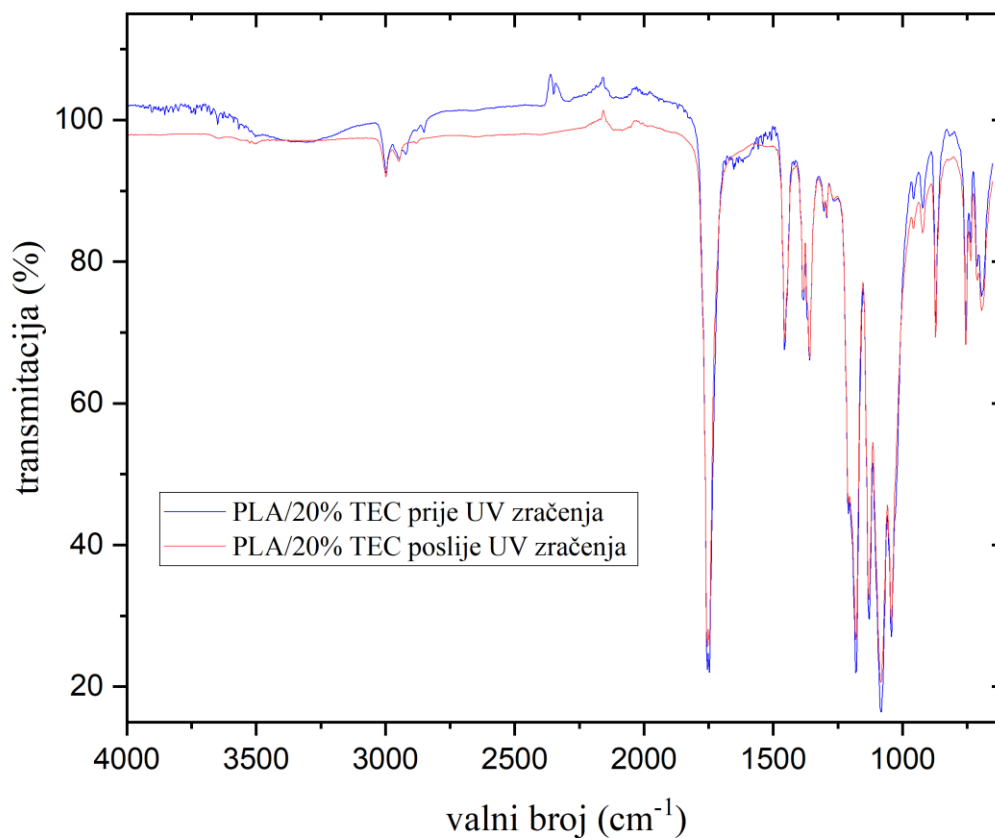
Slika 23. Interakcije između PLA i TEC-a



Slika 24. Usporedni FTIR spektri čistog PLA prije i poslije izlaganja UV zračenju

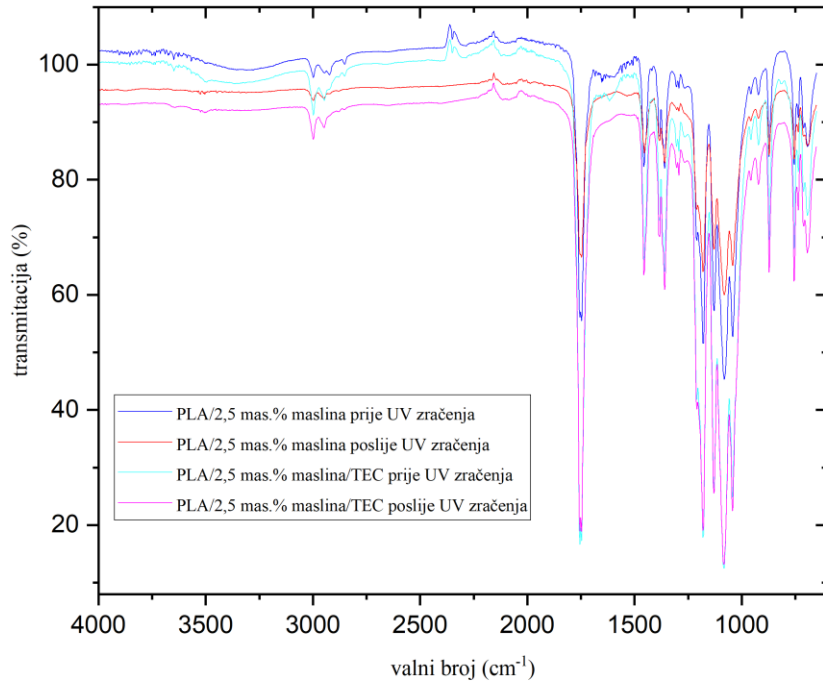
Usporedni FTIR spektri čistog PLA prije i poslije izlaganja UV zračenju prikazani su na slici 24. Iz spektara je vidljivo da ne dolazi do promjena u apsorpcijskim vrpčama nakon UV zračenja, dakle može se zaključiti da kod čistog PLA nije došlo do promjene u strukturi izazvane UV razgradnjom u ovom vremenu izlaganja UV svjetlu.

Na slici 25 prikazani su usporedni FTIR spektri za biokompozit PLA/20% TEC prije i poslije izlaganja UV zračenju, a također se ne uočavaju značajne promjene na FTIR spektru nakon UV zračenja. Međutim nije dobivena apsorpcijska vrpca koja odgovara vibracijama -OH skupine pri  $3348\text{ cm}^{-1}$ , što ukazuje na razgradnju ili kemijsku modifikaciju TEC-a.

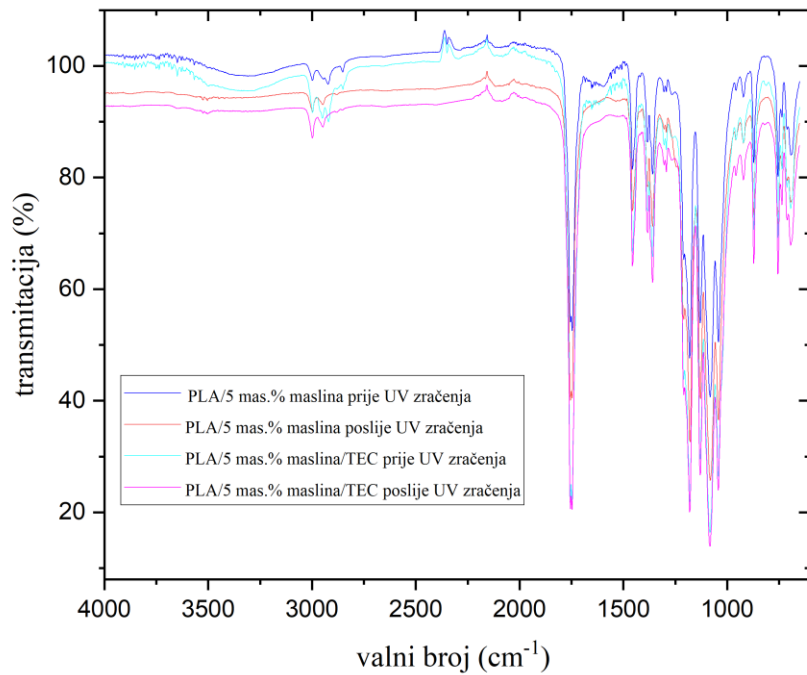


Slika 25. Usporedni FTIR spektri za biokompozit PLA/20% TEC prije i poslije izlaganja UV zračenju

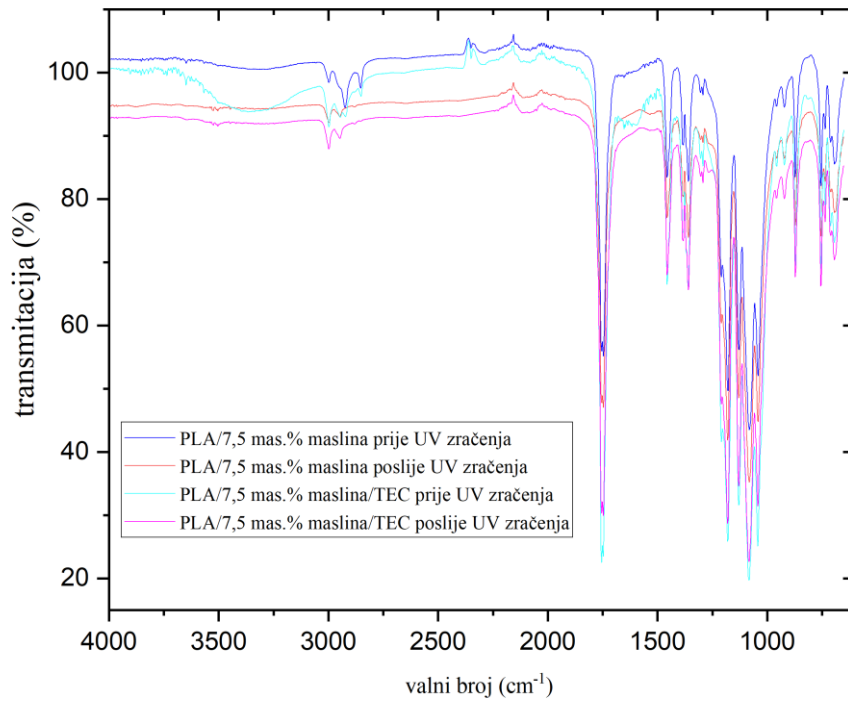
Na slikama 26-29 prikazani su usporedni FTIR spektri za biokompozite s različitim udjelom otpada masline bez i s dodatkom TEC-a prije i poslije izlaganja UV zračenju .



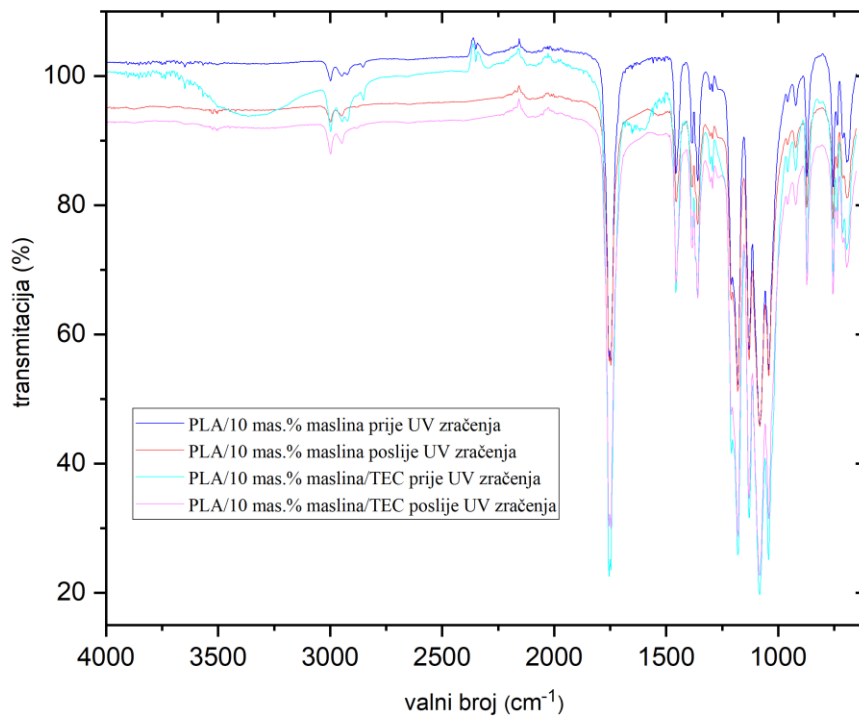
Slika 26. Usporedni FTIR spektri za biokompozite PLA/2,5 mas.% otpada masline bez i s dodatkom TEC-a, prije i poslije izlaganja UV zračenju



Slika 27. Usporedni FTIR spektri za biokompozite PLA/5 mas.% otpada masline bez i s dodatkom TEC-a prije i poslije izlaganja UV zračenju



Slika 28. Usporedni FTIR spektri za biokompozite PLA/7,5 mas.% otpada masline bez i s dodatkom TEC-a, prije i poslije izlaganja UV zračenju



Slika 29. Usporedni FTIR spektri za biokompozite PLA/10 mas.% otpada masline bez i s dodatkom TEC-a prije i poslije izlaganja UV zračenju

Svi uzorci koji sadrže TEC na spektrima imaju jasno uočljivu apsorpciju vrpce na oko  $3350\text{ cm}^{-1}$  koja se pripisuje vibracijama -OH skupina prisutnih u TEC-u. Nakon UV zračenja te karakteristične vrpce više nisu izražene što ukazuje na razgradnju molekula plastifikatora.

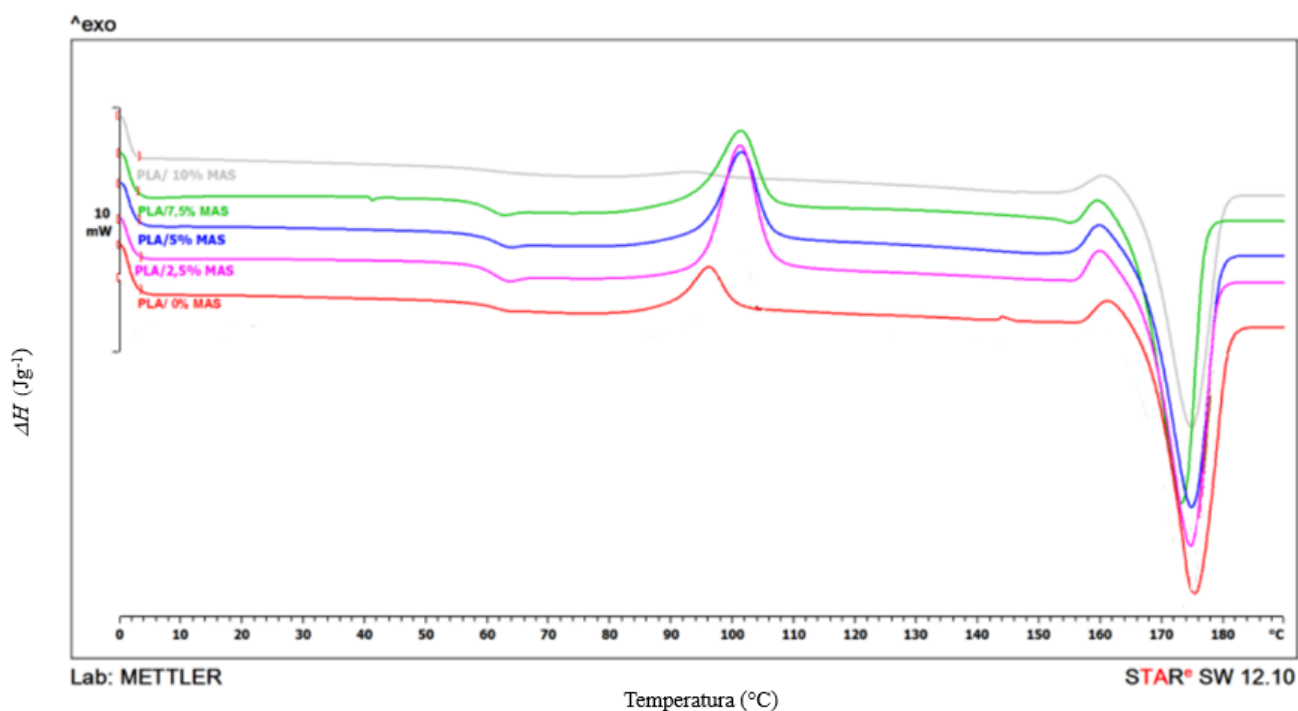
Na spektrima uzoraka koji sadrže TEC izraženija je karakteristična vrpca na  $1610\text{ cm}^{-1}$  koja ukazuje na C=C vezu u ligninu, a koja više nije prisutna na spektru nakon UV zračenja. Nestanak vrpce nakon UV zračenja ukazuje na fotorazgradnju aromatskih C=C veza u ligninu prisutnog u otpadu masline. Na spektrima svih biokompozita vidljiv je nestanak karakterističnih vrpce na valnim brojevima  $2923\text{ cm}^{-1}$  i  $2853\text{ cm}^{-1}$ . One odgovaraju asimetričnom i simetričnom istezanju -CH<sub>3</sub> skupina, što ukazuje na razgradnju metilnih skupina u PLA. Pri fotooksidacijskoj razgradnji slobodnim radikalima -CH<sub>3</sub> skupine su posebno osjetljive na napad radikala, kao što je peroksi-radikal. Cijepanjem metilnih skupina dolazi do stvaranja novih radikala koji se dalje pretvaraju u stabilnije oksidirane produkte poput karbonilnih skupina (-C=O), hidroksilnih skupina (-OH), i karboksilnih skupina (-COOH).

Na spektrima je također vidljivo da se kod uzoraka koji ne sadrže TEC nakon UV zračenja javlja nova apsorpcijska vrpca u području valnih brojeva od  $1520\text{ cm}^{-1}$  do  $1550\text{ cm}^{-1}$  koja se pripisuje pojavi novih karbonilnih skupina nastalih  $\alpha$ -cijepanjem esterske veze u osnovnom lancu PLA uz djelomično otpuštanje vodika. Pojava novih apsorpcijskih vrpce u području od  $1520\text{--}1550\text{ cm}^{-1}$  nakon UV zračenja također povezujemo s mehanizmom fotooksidacijske razgradnje PLA putem slobodnih radikala, pri čemu cijepanje esterskih veza i stvaranje novih karbonilnih skupina destabilizira strukturu polimera i uzrokuje daljnju razgradnju.

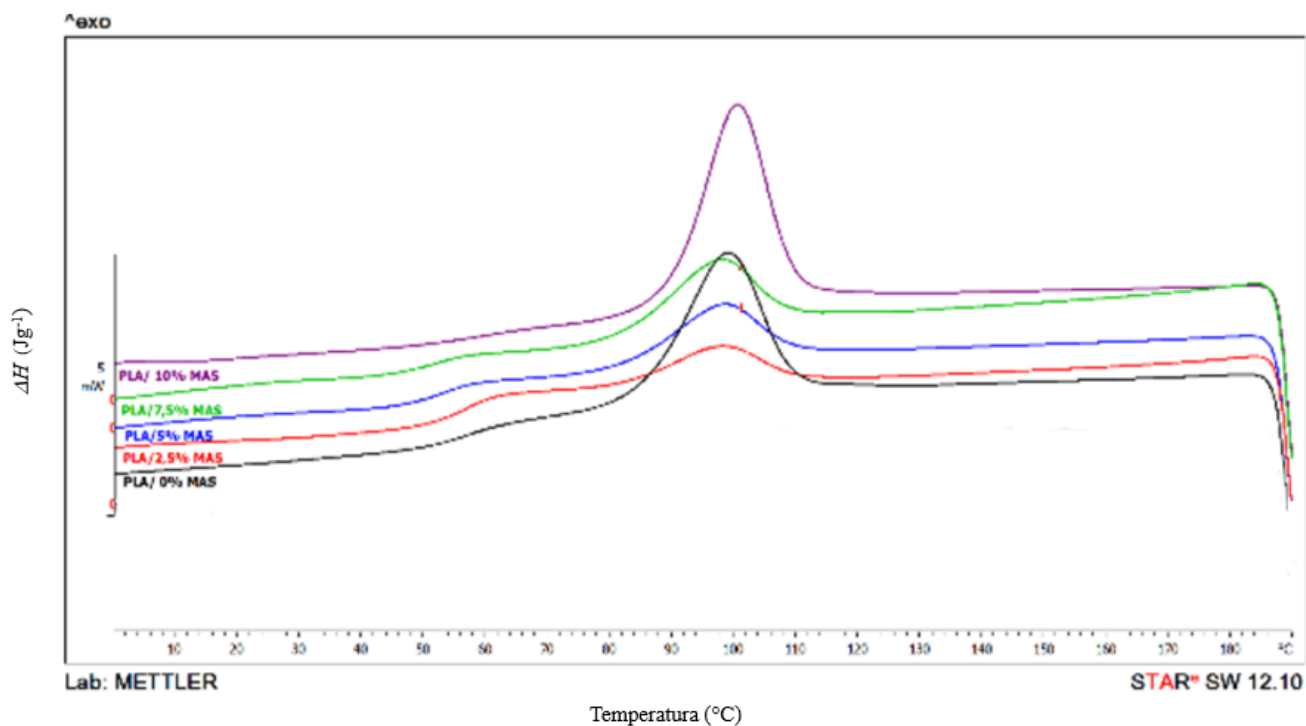


## 4.2. Rezultati DSC analize

Toplinska svojstva čistog PLA i biokompozita PLA/maslina bez dodatka i s dodatkom TEC-a, prije i poslije UV zračenja, dobivena su DSC mjerenjem u neizotermnim uvjetima. Slike 30 i 31 prikazuju DSC termograme dobivene u 2. ciklusu zagrijavanja i hlađenja za čisti PLA i biokompozite PLA/maslina s različitim udjelom masline bez dodatka TEC-a, prije UV zračenja. Karakteristične vrijednosti očitane iz DSC krivulja prikazane su u tablici 2.



Slika 30. DSC krivulje za čisti PLA i PLA/maslina biokompozite s udjelom 2,5, 5, 7,5 i 10 mas.% otpada masline bez dodatka TEC-a, nakon 2. ciklusa zagrijavanja dobivene prije UV zračenja



Slika 31. DSC krivulje za čisti PLA i PLA/maslina biokompozite s udjelom 2,5, 5, 7,5 i 10 mas.% otpada masline bez dodatka TEC-a, nakon 2. ciklusa hlađenja dobivene prije UV zračenja

Tablica 2. Rezultati DSC mjerenja biokompozita s dodatkom 2,5, 5, 7,5 i 10 mas.% otpada masline bez dodatka TEC-a, prije UV zračenja

UZORAK	$T_g/^\circ\text{C}$	$T_{cc}/^\circ\text{C}$	$T_m/^\circ\text{C}$	$\Delta H_m/\text{Jg}^{-1}$	$T_c/^\circ\text{C}$	$\chi_c/\%$
PLA	61,7	96,0	176,4	39,1	98,9	41,7
PLA/MAS 2,5 %	60,4	101,3	174,0	44,2	98,3	48,4
PLA/MAS 5 %	60,7	101,5	174,1	45,4	98,5	51,0
PLA/MAS 7,5 %	59,2	101,1	172,5	45,5	98,0	52,5
PLA/MAS 10 %	61,7	93,4	174,1	41,9	100,7	49,7

Na DSC krivuljama prikazanim na slici 30, a vezanim za 2. ciklus zagrijavanja prije UV zračenja uočavaju se temperature staklastog prijelaza,  $T_g$ , za uzorak čistog PLA i biokompozita PLA/maslina. Čisti PLA pokazuje temperaturu  $T_g$  na 61,7 °C. Razlog visokog  $T_g$ -a su metilne skupine glavnog lanca PLA koje ograničavaju rotaciju segmenata makromolekula. Ispod temperature  $T_g$ -a, makromolekule PLA se nalaze u staklastom stanju u

kojem se ne mogu gibati zbog niske energije i samo titraju oko ravnotežnog položaja. Iznad  $T_g$ -a i ispod temperature taljenja, polimer je u viskoelastičnom stanju što znači da segmenti makromolekula dobivaju dovoljno energije za značajnije gibanje i njihovo prekonstruiranje, čime se oslobađa energija. Dodatkom otpada masline i povećanjem njegovog udjela  $T_g$  se neznatno snižava do udjela masline od 10 mas.%. Uzrok ovom sniženju  $T_g$ -a može biti povećanje udjela lignina kojeg sadrži drvo masline, a koji je amorfne strukture. Lignin ima amorfnu strukturu zbog vrlo složene umrežene konfiguracije, hidrofoban je i netopljiv u vodi, ali se otapa u različitim organskim otapalima uključujući etanol, aceton i kloroform [47] Lignin se zbog amorfne strukture može smještati u amorfnu fazu PLA i time povećati pokretljivost lanaca i sniziti  $T_g$ . [48]

Na DSC krivuljama zagrijavanja javlja se i egzotermni pik karakterističan za hladnu kristalizaciju,  $T_{cc}$ , i endotermni pik,  $T_m$ , karakterističan za taljenje kristalne faze PLA.  $T_{cc}$  čistog PLA iznosi 96,0 °C, a  $T_m$  iznosi 176,4 °C.

Pojava egzoternog prijelaza ukazuje na to da je tijekom hlađenja pri brzini od 10 °C min<sup>-1</sup> ostao dio amorfne faze i nije došlo do potpune kristalizacije PLA, a tek iznad  $T_g$ -a polimerni lanci PLA imaju dovoljno energije za kristalizaciju.

Dodatkom otpada masline i povećanjem njegovog udjela  $T_{cc}$  raste do udjela masline od 10 mas.%, ali se ne vidi njegova značajna promjena. Pomak  $T_{cc}$  prema višim vrijednostima temperature, točnije za oko 5 °C, dodatkom otpada masline ukazuje na usporavanje hladne kristalizacije PLA. Ponovno je mogući razlog amorfna struktura lignina uklopljena u amorfnu strukturu PLA. Temperature taljenja se porastom udjela masline neznatno snižavaju, što može biti posljedica miješanja kristalne faze PLA s amorfnom fazom lignina.

Na DSC krivuljama dobivenim nakon 2. ciklusa hlađenja za čisti PLA i biokompozite PLA/maslina javlja se egzotermni pik koji označava kristalizaciju PLA (slika 31). Temperatura kristalizacije,  $T_c$ , ne pokazuje konkretan trend rasta ili snižavanja porastom udjela masline i ostaje gotovo na istoj temperaturi kao za čisti PLA, osim kod udjela od 10 mas.% otpada masline. Općenito,  $T_c$  u procesu kristalizacije može utjecati na tip modifikacije kristala, temperature  $T_m$  i  $T_g$  što što za posljedicu ima pokretljivost lanca u polimernoj matrici i toplinsku stabilnost.

Dodatkom otpada masline povećao se stupanj kristalnosti,  $\chi_c$ , PLA. Porasta  $\chi_c$  može nastati uslijed pucanja jakih veza koje postoje unutar čistog polimera dodatkom punila u našem slučaju

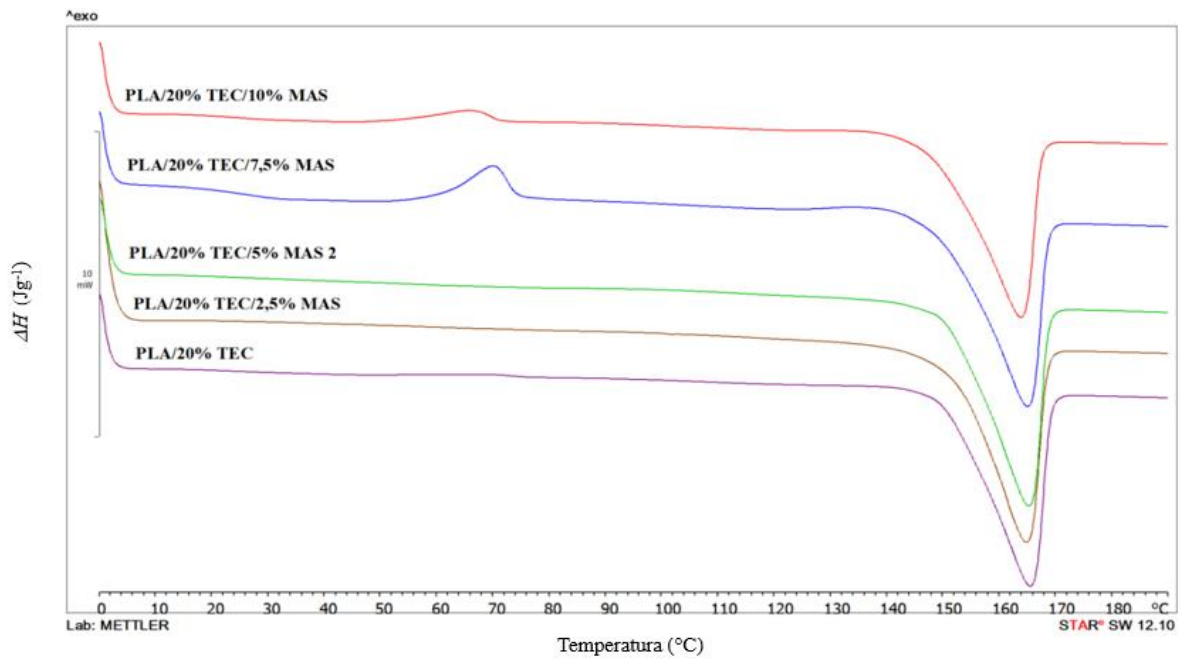
čestica otpada masilne što može imati za posljedicu lakše formiranje kristala. Dodatak čestica otpada masline može dovesti do porasta  $\chi_c$  jer čestice masline mogu djelovati i kao centri nukleacije pomažući pravilnijem slaganju lanaca PLA i njihovo preuređivanje u stabilniju kristalnu strukturu.[49,50] Također, razlog porasta  $\chi_c$  može biti i smještanje celuloze iz masline u kristalnu fazu polilaktida, budući da celuloza ima kristalnu strukturu.

Slike 32 i 33 prikazuju DSC termograme dobivene u 2. ciklusu zagrijavanja i hlađenja za PLA/TEC i PLA/TEC/maslina biokompozite s udjelom 2,5, 5, 7,5 i 10 mas.% otpada masline, prije UV zračenja. Karakteristične vrijednosti očitane iz DSC krivulja prikazane su u tablici 3.

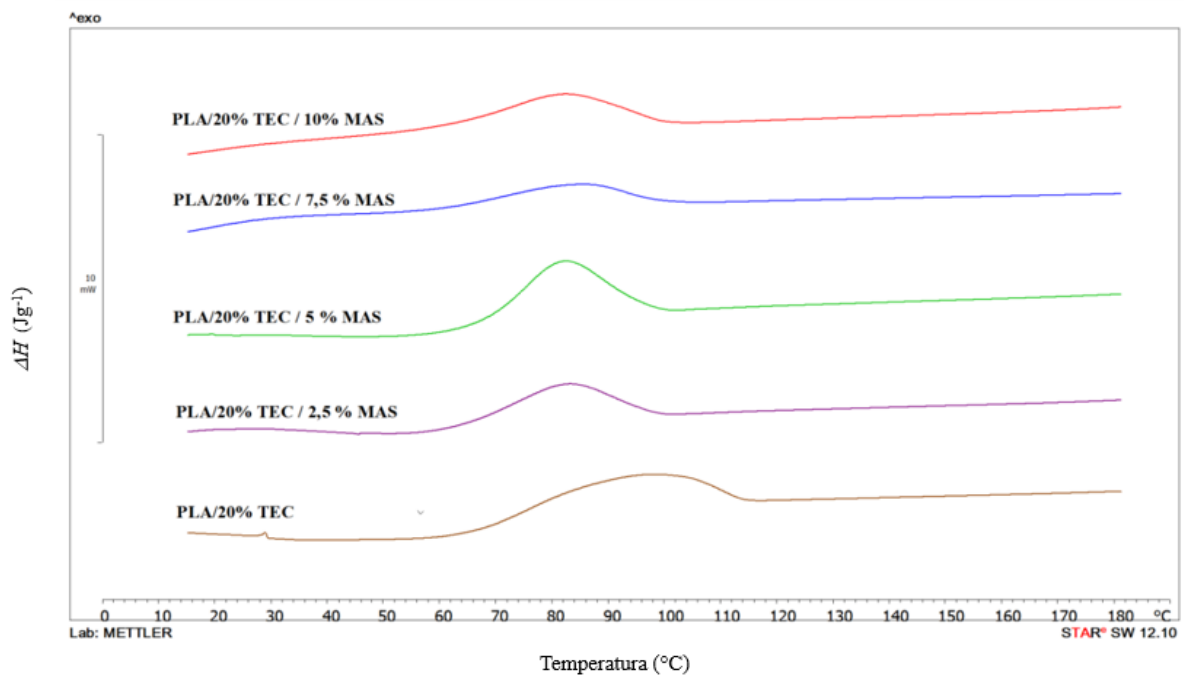
TEC djeluje kao plastifikator koji povećava fleksibilnost biokompozita. Dodatkom TEC-a  $T_g$  PLA je sniženo s 61,7 °C za čisti PLA na 40,3 °C dodatkom TEC-a u PLA/20 % TEC biokompozitu, što odgovara velikoj razlici u temperaturi za čak 21,4 °C (tablica 3). Razlog ovako velikom sniženju  $T_g$ -a mogu biti jake interakcije koje se uspostavljaju između TEC-a i lanaca PLA. Istovremeno posljedično dolazi do opadanja jakosti međumolekulskih interakcija između lanaca PLA uslijed čega dolazi do veće pokretljivosti lanaca PLA.

Dodatkom otpada masline  $T_g$  za PLA/maslina/TEC biokompozite se snižava porastom udjela otpada masline u rasponu od 13,1 °C (PLA/MAS 2,5%/ 20 % TEC biokompozit) do 16,6 °C (PLA/MAS 10 %/ 20 % TEC biokompozit) u odnosu na biokompozit bez dodatka otpada masline (PLA/TEC biokompozit). Porastom udjela otpada masline dolazi do neznatnog sniženja  $T_g$ -a. Dakle dodatkom otpada masline dolazi dodatno do porasta pokretljivosti lanaca PLA, možda uslijed interakcije lignina i TEC-a.

Na krivuljama zagrijavanja (slika 32) također je vidljivo da je  $T_{cc}$  prisutna samo kod biokompozita s udjelom otpada masline 7,5 mas. % i 10 mas. %, vrijednosti temperatura  $T_{cc}$  za ove biokompozite znatno su niže u odnosu na biokompozite bez dodatka TEC-a (za oko 30 °C). Dobiveni rezultat ukazuje na pojavu ranije hladne kristalizacije dodatkom TEC-a. Također, kod biokompozita koji sadrže TEC došlo je i do povećanja  $T_c$ -a za oko 3 °C do 16 °C ovisno o udjelu otpada masline u odnosu na biokompozite bez dodatka TEC-a, što ukazuje na to da dolazi do kasnije kristalizacija PLA, što je i za očekivati jer raste udio amorfne faze i raste pokretljivost lanaca. Interesantno je da dolazi do porasta stupnja kristalnosti PLA s dodatkom TEC-a kao i dodatkom otpada masline u odnosu na biokompozite bez dodatka TEC-a.



Slika 32. DSC krivulje za biokompozite PLA/TEC i PLA/TEC/maslina s udjelom 2,5, 5, 7,5 i 10 mas.% masline, nakon 2. ciklusa zagrijavanja dobivene prije UV zračenja



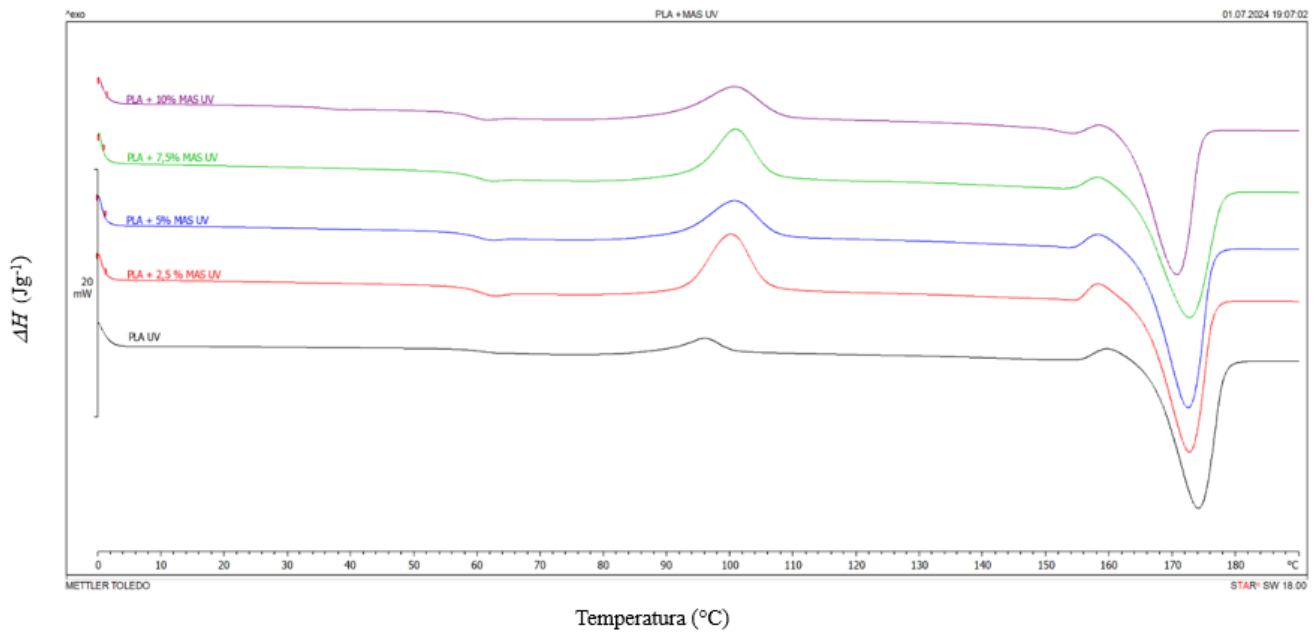
Slika 33. DSC krivulje za biokompozite PLA/TEC i PLA/TEC/maslina s udjelom 2,5, 5, 7,5 i 10 mas.% otpada masline, nakon 2. ciklusa hlađenja dobivene prije UV zračenja

Tablica 3. Rezultati DSC mjerenja za biokompozite s udjelom otpada masline 2,5, 5, 7,5 i 10 mas.%, s dodatkom TEC-a, prije UV zračenja

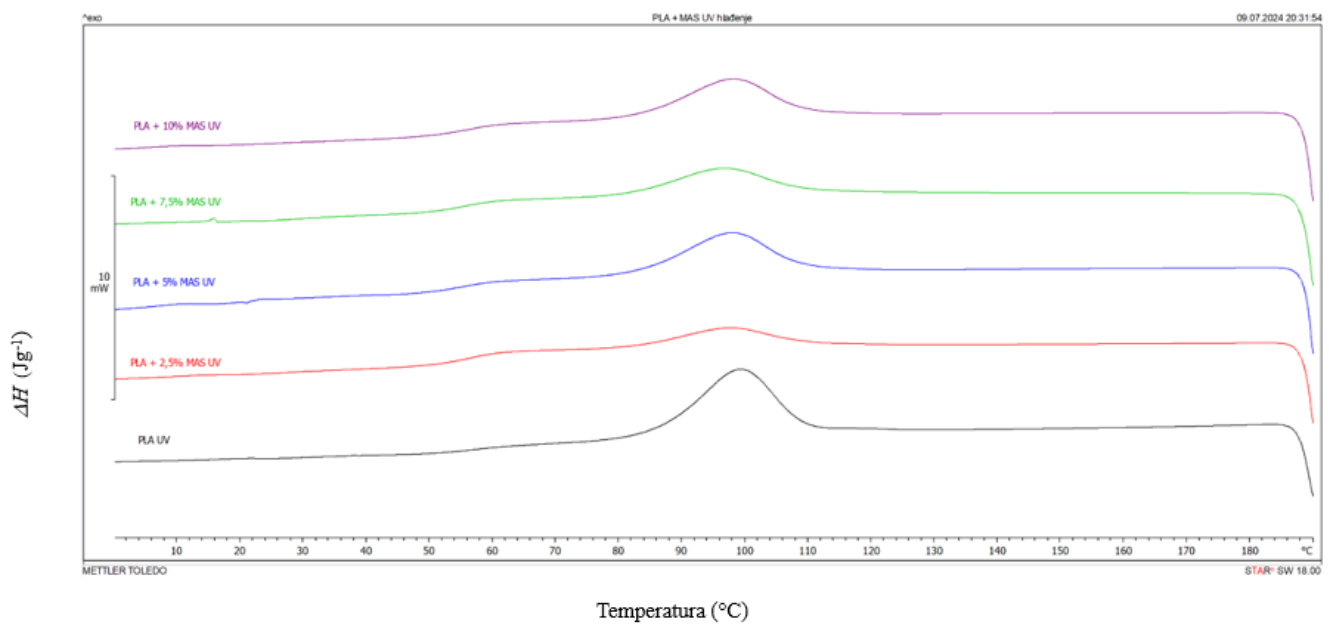
UZORAK	$T_g/^\circ\text{C}$	$T_{cc}/^\circ\text{C}$	$T_m/^\circ\text{C}$	$\Delta H_m/\text{Jg}^{-1}$	$T_c/^\circ\text{C}$	$\chi_c/\%$
PLA/20 % TEC	40,3	-	164,4	41,2	94,9	55,0
PLA/MAS 2,5 %/20 % TEC	27,2	-	165,0	38,9	82,7	53,2
PLA/MAS 5 %/20 % TEC	25,2	-	164,7	39,8	82,2	55,9
PLA/MAS 7,5 %/20 % TEC	24,1	69,9	164,4	38,3	80,8	55,2
PLA/MAS 10 %/20 % TEC	23,7	65,8	163,4	37,6	82,0	55,7

Na slikama 34 i 35 prikazane su DSC krivulje, čistog PLA i PLA/maslina biokompozita bez dodatka TEC-a nakon UV zračenja, za 2. ciklus zagrijavanja i hlađenja.

Na osnovi  $T_g$  vrijednosti koje su prikazane u tablici 4 dolazi do malog smanjenja  $T_g$ -a PLA u odnosu na biokompozite koji nisu izlagani UV zračenju (tablica 1), također nema promjena vrijednosti  $T_g$ -a s povećanjem udjela otpada masline. Ovaj rezultat može se pripisati povećanju pokretljivosti lanaca PLA. Razlog tome može biti fotooksidacija zbog koje se molekulska masa polimera smanjuje, dolazi do pucanja lanaca i nastaju kraći fragmenti. Međutim, obzirom da je promjena  $T_g$ -a vrlo mala, može se zaključiti da UV zračenje nije uzrokovalo značajne promjene u gibljivosti lanaca. Temperatura hladne kristalizacije neznatno se snižava kod svih biokompozita nakon UV zračenja osim za uzorak s 10 mas. % otpada masline. Sniženje  $T_{cc}$ -a također može ukazivati na razgradnju polimernih lanaca i nastanak kraćih lanaca s većom pokretljivošću koji se lakše reorganiziraju u kristalne strukture. Uzrok sniženja  $T_{cc}$ -a mogu biti i defekti u strukturi nastali fotorazgradnjom koji postanu centri nukleacije i rasta kristala. Temperatura kristalizacije,  $T_c$ , opada nakon UV zračenja kao i porastom udjela otpada masline. Ovaj rezultat ukazuje na kasniji početak kristalizacije i na pucanje lanca PLA.[48] Temperatura taljenja kristalne faze,  $T_m$ , također opada nakon UV zračenja, moguće zbog nastanka manjih kristala s više defekata, izazvano UV zračenjem što je omogućilo taljenje na nižim temperaturama. Kod svih biokompozita uočeno je povećanje stupnja kristalnosti nakon UV zračenja kao i s porastom udjela otpada masline.



Slika 34. DSC krivulje za čisti PLA i PLA/maslina biokompozita s udjelom 2,5, 5, 7,5 i 10 mas.% otpada masline, nakon 2. ciklusa zagrijavanja dobivene nakon UV zračenja

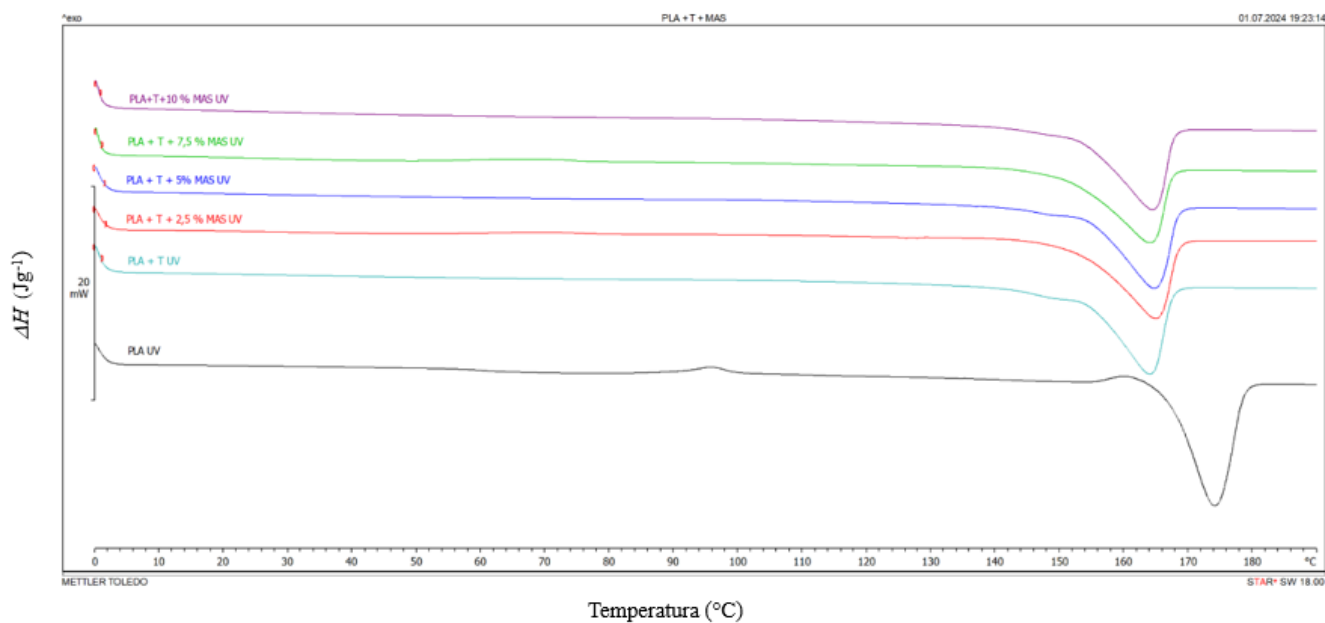


Slika 35. DSC krivulje za čisti PLA i PLA/maslina biokompozita s udjelom 2,5, 5, 7,5 i 10 mas.% otpada masline, nakon 2. ciklusa hlađenja dobivene nakon UV zračenja

Tablica 4. Rezultati DSC mjerenja za čisti PLA i biokompozite s udjelom 2,5, 5, 7,5 i 10 mas.% otpada masline bez dodatka TEC-a, nakon UV zračenja

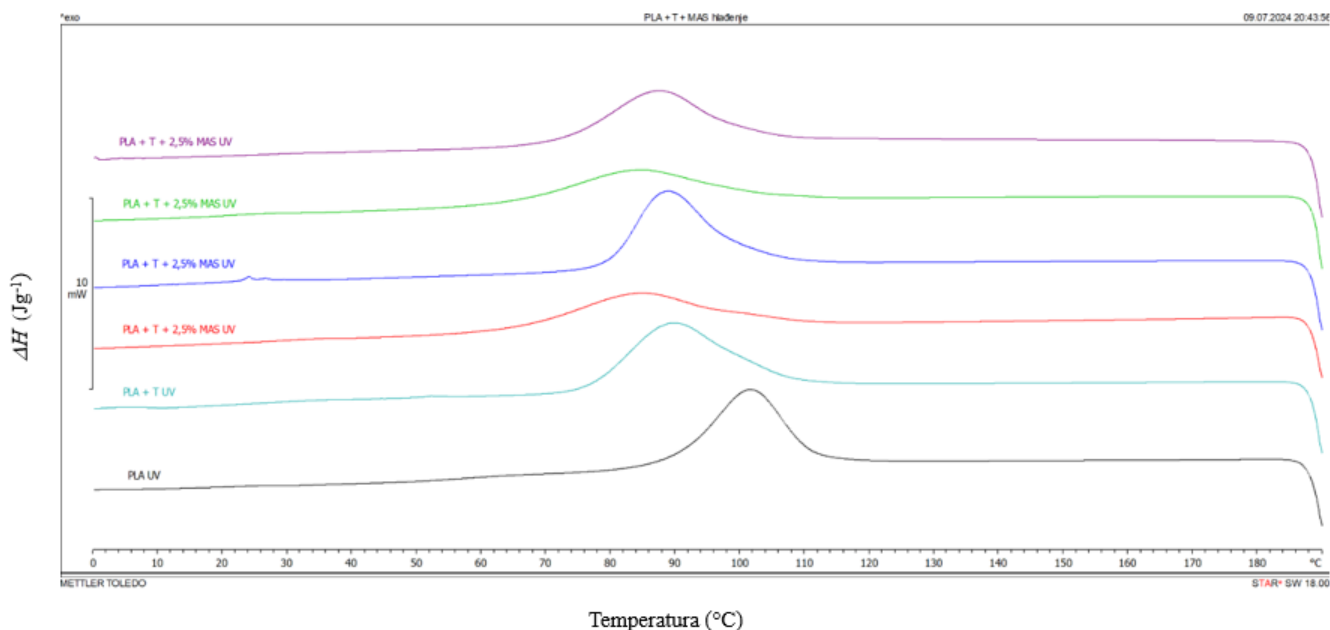
UZORAK	$T_g/^\circ\text{C}$	$T_{cc}/^\circ\text{C}$	$T_m/^\circ\text{C}$	$\Delta H_m/\text{Jg}^{-1}$	$T_c/^\circ\text{C}$	$\chi_c/\%$
PLA	59,6	95,8	173,4	47,2	101,8	50,4
PLA/MAS 2,5 %	59,6	100,2	171,9	47,8	97,7	52,4
PLA/MAS 5 %	59,1	100,7	171,7	48,8	98,2	54,9
PLA/MAS 7,5 %	58,9	100,9	172,0	47,4	96,7	54,7
PLA/MAS 10 %	58,1	100,3	170,1	48,0	98,0	57,0

Na slikama 36 i 37 prikazane su DSC krivulje, čistog PLA i PLA/maslina biokompozita s dodatkom TEC-a nakon UV zračenja, za 2. ciklus zagrijavanja i hlađenja.



Slika 36. DSC krivulje za čisti PLA, PLA/TEC i PLA/maslina/TEC biokompozita s udjelom 2,5, 5, 7,5 i 10 mas.% masline, nakon UV zračenja, za 2. ciklus zagrijavanja





Slika 37. DSC krivulje za čisti PLA, PLA/TEC i PLA/maslina/TEC biokompozita s udjelom 2,5, 5, 7,5 i 10 mas.% masline, nakon UV zračenja, za 2. ciklus hlađenja

Tablica 5. Rezultati DSC mjerenja za biokompozite s udjelom otpada masline 2,5, 5, 7,5 i 10 mas.%, s dodatkom TEC-a, nakon UV zračenja

UZORAK	$T_g/^\circ\text{C}$	$T_{cc}/^\circ\text{C}$	$T_m/^\circ\text{C}$	$\Delta H_m/\text{Jg}^{-1}$	$T_c/^\circ\text{C}$	$\chi_c/\%$
PLA/20 % TEC	42,0	-	163,4	46,7	89,9	62,4
PLA/MAS 2,5 %/20 % TEC	33,3	69,6	164,3	43,0	84,5	59,3
PLA/MAS 5 %/20 % TEC	53,5	-	164,1	42,8	89,1	61,0
PLA/MAS 7,5 %/20 % TEC	34,1	66,7	163,5	40,1	84,5	59,1
PLA/MAS 10 %/20 % TEC	45,2	-	163,9	43,9	87,7	67,0

Kao što je vidljivo iz tablice 5 biokompoziti u koje je dodan TEC pokazuju značajno povišenje  $T_g$ -a nakon UV zračenja u odnosu na biokompozite s TEC-om prije UV zračenja (tablica 3) , a najviši  $T_g$  ima biokompozit PLA/MAS 5 %/20 % TEC koji se povisio za 28,3 °C u odnosu na isti biokompozit prije UV zračenja. Razlog ovakvom ponašanju je zbog toga što UV zračenje može uzrokovati fotorazgradnju plastifikatora pa se pokretljivost lanaca smanjuje i posljedično povisuje  $T_g$ . Temperature taljenja kristalne,  $T_m$  faze ,neznatno se snižavaju ili ostaju iste porastom udjela otpada masline, a  $T_c$  pokazuju trend rasta za sve biokompozite osim za

PLA/20% TEC koji pokazuje sniženje  $T_c$ -a. Također dolazi i do porasta  $\chi_c$  nakon UV zračenja. Povišenje  $T_c$  tijekom hlađenja, kao i porast  $\chi_c$  svih ispitivanih uzoraka nakon UV zračenja može biti zbog stvaranja produkata niske molekulske mase UV razgradnjom, a također mogu nastajati dodatni nukelacijski centri koji se stvaraju prilikom procesa razgradnje.

## 5. Zaključak

Nakon izlaganja čistog PLA, PLA/20% TEC, biokompozita PLA/maslina i PLA/maslina/20% TEC UV zračenju i provedenih ispitivanja možemo zaključiti:

- Povećanjem udjela masline uzorci su skloniji fotooksidacijskoj razgradnji, što se očituje u promjeni boje i povećanoj lomljivosti.
- Biokompoziti koji sadrže plastifikator TEC pokazuju značajniju razgradnju, osobito biokompozit s 10 mas.% otpada masline.
- Razgradnja metilnih skupina u PLA nakon UV zračenja vidljiva je kroz nestanak karakterističnih vrpca na  $2923\text{ cm}^{-1}$  i  $2853\text{ cm}^{-1}$ .
- Kod uzoraka bez TEC-a formiraju se nove karbonilne skupine, što ukazuje na cijepanje esterskih veza i daljnju destabilizaciju strukture.
- Promjene u  $T_g$ -u ukazuju na povećanu pokretljivost lanaca u biokompozitima bez TEC-a, dok kod uzoraka s TEC-om  $T_g$  raste zbog razgradnje plastifikatora.
- Povećanjem udjela masline snižavaju se  $T_c$  i  $T_m$ , ali raste stupanj kristalnosti zbog lakše reorganizacije kraćih lanaca.
- Najveća promjena kristalnosti uočena je kod biokompozita s dodatkom TEC-a, osobito kod uzorka s 5 mas.% otpada masline.
- Biokompozit koji bi mogao imati potencijalnu primjenu u kao ambalažni materijal je PLA/5% maslina/20% TEC jer pokazuje ravnotežu između fleksibilnosti polimernih lanaca i kristalnosti te manju lomljivost.

## 6. Literatura

- [1] Mallakpour, S., Khadem, E., Applications of biodegradable polymer/layered double hydroxide nanocomposites in Biodegradable and Biocompatible Polymer Composites, Santa Cruz, Woodhead Publishing, 9 (2018) 265-271
- [2] Bayer, J., Granda, L.A., Méndez, J.A., Pèlach, M.A., Vilaseca, F., Mutjé P., Cellulose polymer composites (WPC) u Advanced High Strength Natural Fibre Composites in Construction, Girona, Woodhead Publishing, 5 (2017) 115-139
- [3] Karlsson, S., Albertsson, A.C., Biodegradable polymers and environmental interaction, Polymer Engineering & Science 38 (8) (1998) 1251–1253
- [4] Jena, H., Pradhan, P., Purohit, A., Dielectric properties, thermal analysis, and conductivity studies of biodegradable and biocompatible polymer nanocomposites in Deshmukh K., Pandey M., Biodegradable and Biocompatible Polymer Nanocomposites, Odisha, Elsevier, (2023) 113-140
- [5] Fico, D., Rizzo, D., De Carolis, V., Montagna, F., Palumbo, E., Corcione, C., Development and characterization of sustainable PLA/Olive wood waste composites for rehabilitation applications using Fused Filament Fabrication (FFF), Journal of Building Engineering, 56 (2022) 104673
- [6] Fan, Q., Duan, H., Xing, X., A review of composite materials for enhancing support, flexibility and strength in exercise, Alexandria Engineering Journal, 94 (2024) 90-103
- [7] Christian, S. J., Natural Nonconventional and Vernacular Construction Materials, Woodhead Publishing, Pittsburg, 2016., str 115
- [8] Hangzhou Impact New Material Technology Co., Ltd., Bulletproof vest made of aramid fibers, <https://ba.impact-fibers.com/aramid/aramid-fiber/aramid-fiber-bulletproof-vest.html> (pristup 2.7.2024.)
- [9] Gross, R.A., Kalra, B., Biodegradable polymers for the environment, Science, 297 (5582) (2002) 803-807
- [10] Blackburn, K., Green, D., The potential effects of microplastics on human health: What is known and what is unknown, Ambio., 251(3) (2022) 518-530
- [11] Al Mahmud, M.Z., Exploring the versatile applications of biocomposites in the medical field, Bioprinting, 36 (2023) e00319
- [12] Bahrami, M., Abenojar, J., Martinez, M. A., Recent Progress in Hybrid Biocomposites: Mechanical Properties, Water Absorption and Flame Retardancy, Materials, 13(22) (2020) 5145
- [13] Jurado-Contreras. S., Navas-Martos, F.J., Rodríguez-Liébana, J.A., La Rubia, M.D., Effect of Olive Pit Reinforcement in Poly(lactic Acid) Biocomposites on Environmental Degradation, Materials, 16(17) (2023) 5816
- [14] Gautam, R., Bassi, A.S., Yanful, E.K., A Review of Biodegradation of Synthetic Plastic and Foams, Applied Biochemistry and Biotechnology, 141 (2007) 85-108

- [15] Kyrikou, J., Briassoulis, D., Biodegradation of Agricultural Plastic Films: A Critical Review, *Journal of Polymers and the Environment*, 15 (2007), 125-150
- [16] Tokiwa, Y., Calabria, B. P., Ugwu, C. U., Aiba, S., Biodegradability of plastics, *International Journal of Molecular Sciences* 10 (2009) 3722 – 3742
- [17] Vukelić, T., Pavunc Samaržija, M., Normizacija metoda ispitivanja biorazgradivosti polimera i postupak certificiranja, *Tekstil* 66 (5-6) (2017) 113-126
- [18] Averous, L., Pollet, E., Biodegradable polymers, *Environmental Silicate Nano-Biocomposites*, 14 (2012) 13-39
- [19] Vohlidal, J., Polymer degradation: a short review, *Chemistry Teacher International*, 3(2) 2021 2013-2020
- [20] Telexmax, UV zračenje, <https://telexmax.ba/sve-sto-mozda-niste-znali-o-uv-zracenju/>, pristup 7.7. 2024.
- [21] S. Belbachir, S., Zaïri, F., Ayoub, G., Maschke, U., Naït-Abdelaziz, M., Gloaguen, J.M., Benguediab, M., Lefebvre, J.M., Modelling of photodegradation effect on elastic–viscoplastic behaviour of amorphous polylactic acid films, *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*, 58(2) (2010) 241-255
- [22] Nguyen, T.Q., Polymer Degradation and Stabilization u Meyer, T., Keurentjes, J., *Handbook of Polymer Reaction Engineering*, Weinheim, Verlag GmbH & Co. KgaA, 15 (2005) 757-827
- [23] Rasal, R.M., Janorkar, A.V., Hirt, D.E., Poly(lactic acid) modifications, *Progress in Polymer Science* 35 (2010) 338–356
- [24] Ghazal, J., Abbas, M., Rajabpour, A., Enhanced interfacial thermal conductance in functionalized boron nitride/polylactic acid nanocomposites: A molecular dynamics study, *Progress in Organic Coatings*, 186 (2024)
- [25] Samyang, Advanced Materials-Triple PLA, <https://m.samyangep.com/en/product/materials/pla-tripla> (pristup: 8.7.2024.)
- [26] Jamshimidan, M., Arab, E., Imran, M., Jacqout, M., Desobry, S., Poly-lactic acid: production, applications, nanocomposites, and release studies. *Comp. Rev. Food Sci. Safety* 9 (5) (2010) 552e571
- [27] Bajpai, P., Properties of biobased packaging material u de Moigne, N., Nevard, P., *Biobased Polymers*, Elsevier Inc., 3 (2019) 25-111
- [28] Swetha, A.T., Ananthi, V., Bora, A., Sengottuvelan, N., Ponnuchamy, K., Muthusamy, G., Arun, A., A review on biodegradable polylactic acid (PLA) production from fermentative food waste—Its applications and degradation, *Int. J. Biol. Macromol.*, 234 (2023) 123703
- [29] Castro-Aguirre, E., Iñiguez-Franco, F., Samsudin, H., Fang, X., Auras, R., Poly(lactic acid)—Mass production, processing, industrial applications, and end of life, *Advanced Drug Delivery Reviews*, 107 (2016) 333-366

- [30] Bocchini, S., Fukushima, K., Di Blasio, A., Fina, A., Frache, A., Geobaldo, F., Polylactic Acid and Polylactic Acid-Based Nanocomposite Photooxidation, *Biomacromolecules*, 11 (2010) 2919–2926
- [31] González-López, M.E., del Campo, A.S.M., Robledo-Ortíz, J.R., Arellano, M., Pérez-Fonseca, A.A., Accelerated weathering of poly(lactic acid) and its biocomposites: A review, *Polymer Degradation and Stability*, 179 (2020)
- [32] Mabrouk, A.B., Putaux, J.L., Boufi, S., Valorization of olive leaf waste as a new source of fractions containing cellulose nanomaterials, *Industrial Crops and Products*, 202 (2023)
- [33] Khemakhem, M., Lamnawar, K., Maazouz, A., Jaziri, M., Biocomposites based on polylactic acid and olive solid waste fillers: Effect of two compatibilization approaches on the physicochemical, rheological and mechanical properties, *Polymer Composites*, 39 (2016)
- [34] Naghmouchi, I., Mutjé, P., Boufi, S., Olive stones flour as reinforcement in polypropylene composites: A step forward in the valorization of the solid waste from the olive oil industry, *Industrial Crops and Products*, 72 (2015) 183-191
- [35] Senthilkumar, K., Chandrasekar, M., Alothman, O.Y., Fouad, H., Jawaid, M., Azeem, M.A., Flexural, impact and dynamic mechanical analysis of hybrid composites: Olive tree leaves powder/ pineapple leaf fibre/epoxy matrix, *Journal of Materials Research and Technology*, 21 (2022) 4241-4252
- [36] Designboom, Olive tree waste and biocomposites for Ford's car parts, <https://www.designboom.com/technology/ford-car-parts-recycled-olive-tree-waste-compolive-01-13-2024/> (pristup: 22.6.2024.)
- [37] Khwaldia, K., Attour, N., Matthes, J., Beck, L., Schmid, M., Olive byproducts and their bioactive compounds as a valuable source for food packaging applications, *Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety*, 21 (2022)
- [38] Stefania Liuzzi, S., Chiara Rubino, C., Francesco Martellotta, F., Properties of clay plasters with olive fibers u Fernando Pacheco-Torgal, F., Volodymyr Ivanov, V., Daniel C.W. Tsang, D.C.W., *Bio-Based Materials and Biotechnologies for Eco-Efficient Construction*, Woodhead Publishing, 9 (2020) 171-186
- [39] Škorić, I., Molekulska spektroskopija, Nastavni tekst, Sveučilište u Zagrebu, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, 2016
- [40] Katančić, Z., Karakterizacija i identifikacija proizvoda, Nastavni tekst, Sveučilište u Zagrebu, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, 2019
- [41] Emi Govorčin Bajsić, Autorizirana predavanja, FKIT, 2023
- [42] P. Gill, T.T Moghadam , B. Ranjbar, Differential scanning calorimetry techniques: applications in biology and nanoscience, *J Biomol Tech.*, 21 (4) (2010) 167-193
- [43] Fabiyi, J.S., McDonald, A.G., Wolcott, M.P., Griffiths, P.R., Wood plastic composites weathering: visual appearance and chemical changes. *Polym. Degrad. Stabil.* 93 (2008) 1405–1414.
- [44] Khoo, R.Z., Ismail, H., Chow, W.S., Thermal and morphological properties of poly(lactic acid) nanocellulose nanocomposites, *Proced. Chem.* 19 (2016) 788–794

- [45] Bhiogade, A.; Kannan, M. Studies on thermal and degradation kinetics of cellulose micro/nanoparticle filled polylactic acid (PLA) based nanocomposites. *Polym. Polym. Compos.* 29 (2021) 85–98
- [46] Goncalves, C.M.B., Coutinho, J.A.P., Marrucho, I.M., Optical properties u R. A. Auras, L.-T. Lim, S. E. M. Selke and H. Tsuji (ur.), *Poly(lactic acid): Synthesis, Structures, Properties, Processing, and Applications*. John Wiley & Sons, Inc. New Jersey, 2010 97–112
- [47] Prakash A, Singh R, Balagurumurthy B, Bhaskar T, Arora AK, Puri SK, Chapter 16—Thermochemical valorization of lignin, recent advances in thermo-chemical conversion of biomass. Elsevier, Boston, 2015, str. 455–478
- [48] Petchwattana N., Naknaen P., Narupai B.: A circular economy use of waste wood sawdust for wood plastic composite production: Effect of bio-plasticiser on the toughness. *International Journal of Sustainable Engineering*, 13, (2020) 398–410
- [ 49] Iñiguez-Franco, F.; Auras, R.; Burgess, G.; Holmes, D.; Fang, X.; Rubino, M.; Soto-Valdez, H. Concurrent solvent induced crystallization and hydrolytic degradation of PLA by water-ethanol solutions. *Polymer*, 99 (2016) 315–323
- [50] Quan H, Li ZM, Yang MB, Huang R (2005) On transcrystallinity in semi-crystalline polymer composites. *Compos Sci Technol* 65 (2005) 999–1021

## 7. Životopis

Helena Lončar [REDACTED] Nakon završene I. gimnazije u Zagrebu upisuje Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije Sveučilišta u Zagrebu. Stručnu praksu odrađuje u PLIVA d.o.o. na odjelu Fizikalne karakterizacije. Koautor je rada: Šatović, Domagoj; Lončar, Helena; Kapitanović, Angela; Mikić, Dajana; Otmačić Ćurković, Helena; Characterization and identification of corrosion products on recent bronze sculptures in Zagreb city center using a voltammetry of micro-particles attached on carbon paste electrode, prezentiranog na međunarodnom skupu CHEMCH - 6th International Congress Chemistry for Cultural Heritage 2022 u Raveni, 2022. godine. Diplomski studij na Fakultetu kemijskog inženjerstva i tehnologije upisuje 2023. godine. Koristi se engleskim i španjolskim jezikom u govoru i pismu.