

# Polimerni kompoziti s UV blokirajućim djelovanjem

---

Santini, Paula

Master's thesis / Diplomski rad

2018

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://um.nsk.hr/um:nbn:hr:149:663492>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2025-03-14**



Repository / Repozitorij:

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



**SVEUČILIŠTE U ZAGREBU**  
**FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE**  
**SVEUČILIŠNI DIPLOMSKI STUDIJ**

Paula Santini

**POLIMERNI KOMPOZITI S UV**  
**BLOKIRAJUĆIM DJELOVANJEM**

**DIPLOMSKI RAD**

Voditelj rada:

**doc. dr. sc. Ljerka Kratofil Krehula, FKIT**

Članovi ispitnog povjerenstva:

**doc. dr. sc. Ljerka Kratofil Krehula, FKIT**

**prof. dr. sc. Zlata Hrnjak – Murgić, FKIT**

**izv. prof. dr. sc. Helena Otmačić Ćurković, FKIT**

**Zagreb, srpanj 2018.**

*Zahvaljujem mentorici doc. dr. sc. Ljerki Kratofil Krehuli na nesebičnoj pomoći, savjetima i podršci prilikom izrade ovog diplomskog rada.*

*Zahvaljujem i mag. ing. oecoiing. Ani Peršić na velikoj pomoći pri izradi eksperimentalnog dijela i brojnim savjetima.*

*Veliku zahvalnost dugujem i mojoj obitelji koja mi je omogućila studij na Fakultetu, koja je bila uz mene i vjerovala u ovaj uspjeh.*

*Također hvala prijateljima i kolegama koji su mi upotpunili ovo studiranje i učinili ga lakšim.*

## SADRŽAJ

<b>1. UVOD</b> .....	<b>1</b>
<b>2. OPĆI DIO</b> .....	<b>2</b>
<b>2.1. AMBALAŽA I AMBALAŽNI MATERIJALI</b> .....	<b>2</b>
<b>2.1.1. Polimerni ambalažni materijali</b> .....	<b>2</b>
<b>2.1.2. Polietilen</b> .....	<b>3</b>
<i>2.1.2.1. Vrste polietilena</i> .....	<i>3</i>
<i>2.1.2.2. Proizvodnja polietilena</i> .....	<i>4</i>
<i>2.1.2.3. Svojstva i primjena polietilena</i> .....	<i>5</i>
<b>2.2. KOMPOZITI</b> .....	<b>7</b>
<b>2.2.1. Polimerni kompoziti</b> .....	<b>7</b>
<i>2.2.1.1. Aktivni polimerni kompozitni materijali</i> .....	<i>7</i>
<i>2.2.1.2. Polimerni kompozitni materijali sa svojstvom UV blokiranja</i> .....	<i>8</i>
<b>2.3. KARAKTERIZACIJA POLIMERNIH MATERIJALA</b> .....	<b>10</b>
<b>2.3.1. FTIR spektroskopija</b> .....	<b>10</b>
<b>2.3.2. UV/Vis spektroskopija</b> .....	<b>10</b>
<b>2.3.3. Mehanička svojstva</b> .....	<b>11</b>
<b>2.3.4. Toplinska analiza</b> .....	<b>12</b>
<b>2.3.5. Barijerna svojstva</b> .....	<b>13</b>
<b>3. EKSPERIMENTALNI DIO</b> .....	<b>15</b>
<b>3.1. MATERIJALI</b> .....	<b>15</b>
<b>3.2. PRIPREMA UZORAKA</b> .....	<b>16</b>
<b>3.3. METODE KARAKTERIZACIJE</b> .....	<b>17</b>
<b>3.3.1. FTIR spektroskopija</b> .....	<b>17</b>
<b>3.3.2. UV/Vis spektroskopija</b> .....	<b>18</b>
<b>3.3.3. Određivanje mehaničkih svojstava</b> .....	<b>18</b>
<b>3.3.4. Termogravimetrijska analiza</b> .....	<b>19</b>
<b>3.3.5. Određivanje barijernih svojstava</b> .....	<b>19</b>
<b>4. REZULTATI I RASPRAVA</b> .....	<b>21</b>
<b>4.1. Rezultati FTIR spektroskopije</b> .....	<b>21</b>
<b>4.2. Rezultati UV/Vis spektroskopije</b> .....	<b>28</b>

<b>4.3. Rezultati određivanja mehaničkih svojstava .....</b>	<b>29</b>
<b>4.4. Rezultati toplinske analize.....</b>	<b>31</b>
<b>4.5. Rezultati barijernih svojstava .....</b>	<b>33</b>
<b>5. ZAKLJUČCI .....</b>	<b>35</b>
<b>6. SIMBOLI .....</b>	<b>36</b>
<b>7. LITERATURA .....</b>	<b>38</b>
<b>ŽIVOTOPIS.....</b>	<b>40</b>

# POLIMERNI KOMPOZITI S UV BLOKIRAJUĆIM DJELOVANJEM

## SAŽETAK

Polimerni kompoziti s UV blokirajućim djelovanjem posebna su vrsta aktivnih polimernih materijala. UV blokiranje se postiže dodavanjem aktivnih komponenti (koje karakterizira funkcijsko svojstvo UV zaštite) u polimernu matricu. U ovom radu, pripremljeni su kompoziti na bazi polietilena niske gustoće (LDPE). Kao punilo, tj. aktivna tvar s potencijalnim svojstvom UV blokiranja, u polimernu su matricu dodani metalni oksidi ( $\text{TiO}_2$ ,  $\text{SiO}_2$  i  $\text{ZnO}$ ) ili isti metalni oksidi uz dodatak srebra.

Polimerni kompoziti pripremljeni su u Brabender gnjetilici te su zatim isprešani u folije. Tako pripremljeni uzorci karakterizirani su UV/Vis spektroskopijom, FTIR spektroskopijom, termogravimetrijskom analizom te su im ispitana mehanička i barijerna svojstva. Provedene analize pokazale su kako dodatak nanopunila poboljšava prvotna svojstva čistog polimera te ga čini prikladnim materijalom za ambalažu. Rezultati pokazuju kako dodatak nanopunila u maloj količini može postići zadovoljavajuću UV zaštitu dok dodatak srebra povećava apsorpcijsku moć metalnih oksida te tako polimerne kompozite čini još stabilnijim na UV/Vis zračenje.

**Ključne riječi:** metalni oksidi, nanopunila, polimerni kompoziti, polietilen niske gustoće (LDPE), UV blokiranje

# UV BLOCKING POLYMER COMPOSITES

## ABSTRACT

Polymer composites with UV blocking action are a special type of active polymer materials. UV blocking is achieved by adding active components (with a functional property of UV blocking) to the polymer matrix. In this paper, low density polyethylene (LDPE) composites are prepared. As a filler, i.e. an active substance with potential UV blocking property, metal oxides ( $\text{TiO}_2$ ,  $\text{SiO}_2$  and  $\text{ZnO}$ ) are added to the polymer matrix, or the same metal oxides with the addition of silver.

Polymer composites are prepared in Brabender plasticoder and then pressed to obtain a foil. Such prepared samples are characterized by UV/Vis spectroscopy, FTIR spectroscopy, thermogravimetric analysis and their mechanical and barrier properties were examined. The analysis has shown that the nanofiller addition improves the original properties of pure polymers and makes them suitable as packaging materials. The results show that the addition of a nanofiller in a small amount can achieve satisfactory UV protection while the addition of silver increases the absorption power of metal oxides and thus the polymer composites become more stable to UV/Vis radiation.

**Key words:** metal oxides, nanofiller, polymer composites, low density polyethylene (LDPE), UV blocking

## 1. UVOD

Da bi se polimerni materijal mogao koristiti kao ambalažni materijal za pakiranje hrane, mora zadovoljavati određene uvjete kao što je toplinska stabilnost, imati dobra mehanička i barijerna svojstva te zdravstvenu ispravnost kako ne bi došlo do kontaminacije hrane [1][2]. Fotodegradacija tijekom upotrebe polimernog proizvoda utječe na gubitak pigmenta u ambalaži, gubitak vitamina kod hrane te se smanjuje vrijeme trajanja i kvaliteta prehrambenog proizvoda. Da se pakiranje zaštiti od navedenih štetnih utjecaja, razvoj aktivnih polimernih materijala od velike je važnosti [3][4].

Današnja istraživanja pokazala su veliki potencijal upotrebe nanočestica kao punila za polimerne kompozite. Razvijaju se novi polimerni nanokompozitni materijali namijenjeni za pakiranje hrane s unaprijeđenim UV blokiranjem, toplinskim, mehaničkim, barijernim i antimikrobnim svojstvima. U razvoju ovakvih aktivnih materijala, najviše su pridonijele nanočestice metala i metalnih oksida koje su se pokazale boljim u usporedbi s mikročesticama zbog veće specifične površine koja doprinosi boljim svojstvima. Da se izbjegne UV degradacija materijala, u čisti se polimer dodaju punila, stabilizatori, apsorberi ili blokatori. Najistraženija nanopunila za UV zaštitu su metalni oksidi  $\text{TiO}_2$  i  $\text{ZnO}$ .

$\text{TiO}_2$  korišten kao punilo ili pigment pokazao se kao najučinkovitiji apsorber koji apsorbira UV svjetlost i reemitira je uglavnom kao toplinu [5]. Modifikacijom  $\text{TiO}_2$  taloženjem metalnog iona srebra ili bakra na nanočestice, povećava se apsorpcijska moć te  $\text{TiO}_2$  ima sposobnost apsorbirati i u Vis spektru.  $\text{ZnO}$ , kao netoksičan materijal, također je pronašao veliku primjenu jer štiti hranu osjetljivu na UV zračenje te poboljšava mehanička i antibakterijska svojstva koja su od presudne važnosti kod ambalažnih materijala [6]. Ovakvi aktivni materijali od velikog su interesa kada se govori o materijalima za pakiranje hrane.

Cilj rada bio je pripremiti polimerne materijale s UV blokirajućim djelovanjem i istražiti utjecaj nanopunila u polietilenskim kompozitnim folijama koje bi se upotrebljavale kao ambalažni materijali za prehrambene proizvode.



## **2. OPĆI DIO**

### **2.1. AMBALAŽA I AMBALAŽNI MATERIJALI**

#### ***2.1.1. Polimerni ambalažni materijali***

Zbog velike potrebe za korištenjem i zbog niza prednosti ambalažnih materijala kao što su: cijena, savitljivost, niska specifična masa, nosivost, barijerna svojstva te velike mogućnosti u dizajniranju gotove ambalaže, proizvodnja polimernih ambalažnih materijala doživjela je ekspanziju u 20. stoljeću. Zbog rasta ekološke svijesti kod razvoja polimerne ambalaže, postavlja se neizostavno pitanje njezina utjecaja na okoliš te tu razvoj bioplastike predstavlja nove izazove. Cilj je zamijeniti nerazgradljive polimerne materijale s biorazgradljivim polimerima. Problemi koji se javljaju su da biorazgradljivi materijali imaju ograničenu primjenu u odnosu na sintetske polimere zbog njihovih slabijih svojstava, otežane prerade i veće cijene. Primjenom nanotehnologije i razvojem novih hibridnih materijala, ubacivanjem nanočestica u matricu biorazgradljivog polimera s ciljem da se poboljšaju mehanička termička i barijerna svojstva, ti se problemi mogu premostiti.

Ambalažni materijal je bilo koji materijal koji služi za izradu cijele ili samo nekog dijela ambalaže. Svaku je ambalažu ili neki njezin dio moguće proizvesti od vrlo različitih materijala, tj. sirovina kao što su: drvo, metali, staklo i dr. sirovine. Ambalažni materijal koristi se za držanje, zaštitu, rukovanje, isporuku i predstavljanje robe, od sirovine do gotovih proizvoda, od proizvođača do potrošača. Prva podjela ambalaže može se napraviti prema ambalažnom materijalu te se govori o papirnoj, staklenoj, metalnoj, plastičnoj, tekstilnoj i o višeslojnoj ambalaži. Druga podjela ambalaže vrši se prema osnovnoj namjeni – upotrebi te se razlikuju prodajna ambalaža, skupna i transportna ambalaža. Treća podjela je prema trajnosti što podrazumijeva povratnu – višekratnu i nepovratnu – jednokratnu ambalažu.

Funkcija ambalaže je da spriječi razvoj mikroorganizama, zaštiti robu od klimatskih uvjeta, od insekata i glodavaca i od mehaničkih naprezanja – loma [7].

### **2.1.2. Polietilen**

Polietilen je jedan od najčešće korištenih ambalažnih polimernih materijala. To je polimer linearnih makromolekula koji se ubraja u tzv. široko primjenljive plastomere s godišnjom svjetskom potrošnjom od preko 70 milijuna tona.

Budući da je biološki nerazgradljiv u okolišu, jednostavnim odlaganjem njegova bi se količina u okolišu kontinuirano povećavala. Istraživanja pokazuju da odlaganje plastičnog otpada, pa tako i onog od polietilena, valja izbjegavati jer to znači ne samo ekološku već i ekonomsku štetu, a i zakonskim se aktima nastoji povećati količinu oporabljene plastike. Stoga se razvijaju različiti postupci uporabe plastičnog otpada, među kojima su najpoznatiji postupci materijalne uporabe - recikliranja. Postupci materijalne uporabe taljevinski su postupci koji često uključuju postupak ekstrudiranja.

Polietilen se može prerađivati svim glavnim postupcima prerade plastomera. Najviše se primjenjuje ekstrudiranje, puhanje, injekcijsko prešanje i rotacijsko lijevanje. Temperatura prerade polietilena obično je u rasponu od 180 do 280 °C. Kad je izložen ultraljubičastom zračenju, polietilen je podložan procesima razgradnje, kemijskoj ili toplinskoj oksidaciji, posebice pri povišenim temperaturama. Postojanost prema ultraljubičastom zračenju postiže se dodatkom UV-stabilizatora, derivata hidroksibenzotriazola ili posebne vrste čađe u količini od 2 %. Toplinska razgradnja gotovo se potpuno sprečava dodavanjem do 1 % antioksidansa kao što su supstituirani fenoli i aromatski amini.

#### **2.1.2.1. Vrste polietilena**

Na temelju razlika u gustoći, odnosno prosječnoj molekularnoj masi, polietilen se kao tehnički materijal svrstava u nekoliko tipova:

1. Polietilen niske gustoće (engl. low density polyethylene, PE-LD)
2. Linearni polietilen niske gustoće (engl. linear low density polyethylene, PE-LLD)
3. Polietilen visoke gustoće (engl. high density polyethylene, PE-HD)
4. Polietilen ultra visoke molekulske mase (engl. ultra high molecular weight polyethylene, PE-UHMW).
5. Polietilen srednje gustoće (engl. medium density polyethylene, PE-MD)
6. Polietilen vrlo niske gustoće (engl. very low density polyethylene, PE-VLD)

## 7. Umreženi polietilen (engl. crosslinked polyethylene, PE-X)

PE-LD, PE-LLD, i PE-HD komercijalno su vrlo važni materijali i proizvode se u velikim količinama dok se PE-UHMW, PE-MD, PE-VLD i PE-X proizvode u manjim količinama. Zahvaljujući dobrim mehaničkim svojstvima, kemijskoj postojanosti, nepropusnosti za vodu i druge neagresivne kapljevine i relativno niskoj cijeni, polietilen je danas vrlo cijenjen tehnički materijal velike i raznolike primjene.

### 2.1.2.2. *Proizvodnja polietilena*

Polietilen je najjednostavniji poliugljikovodik, a ujedno i jedan od najpoznatijih i najvažnijih polimera današnjice. Industrijski se proizvodi polimerizacijom etena,  $\text{CH}_2=\text{CH}_2$ , a laboratorijski se može dobiti i od diazometana,  $\text{CH}_2\text{N}_2$ .



Procesi proizvodnje polietilena dijele se na postupke polimerizacije etilena uz visoki tlak odnosno uz niski tlak. Postupcima uz visoki tlak (100-300 MPa) i temperature 150-300 °C dobiva se PE-LD. Reakcija polimerizacije provodi se mehanizmom slobodnih radikala te je vrlo egzotermna (3 320 kJ kg<sup>-1</sup>). U ovoj reakciji organski peroksidi, azospojevi s vrlo malim vremenskim raspadom ili elementarni kisik služe kao inicijatori. Za razliku od supstituiranih homologa, etilen ne stvara rezonantno stabilne radikalne strukture pa je male reaktivnosti. Stoga su za ubrzavanje reakcije polimerizacije potrebni i visoki tlak i visoke temperature reakcije.

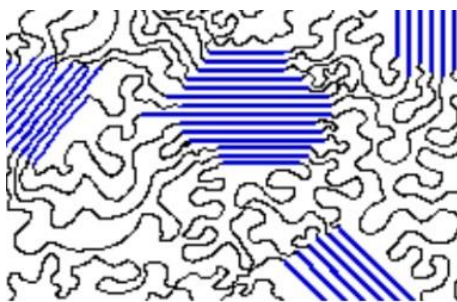
Razlikuju se dva temeljna tipa reaktora visokotlačne polimerizacije etilena: kotlasti i cijevni. U kotlastom reaktoru reakcija se provodi pri adijabatskim uvjetima, a toplina reakcije odvodi se zagrijavanjem relativno hladnog etilena dok se inicijator uvodi na više mjesta. Reakcija se provodi tijekom jednog ciklusa isključivo do konverzije 15 - 20 % zbog naglog povećanja granatosti makromolekula pri višim konverzijama. Cijevni reaktor savijena je cijev u obliku petlje duljine 300 - 800 m, promjera 3 - 8 cm s plaštem za hlađenje. Uslijed lakšeg odvođenja topline reakcije moguće je u jednom ciklusu proizvesti veću količinu polimera što omogućuje dobivanje velikog broja komercijalnih polietilena odgovarajućih namjena.

Postupcima polimerizacije etilena uz niske tlakove (do 20 MPa) dobiva se PE-HD. Proces se temelji na polimerizaciji etilena uz metal-organske koordinativne katalizatore. Postupci se razlikuju ponajprije katalitičkim sustavom, a najpoznatiji su Zieglerov postupak i postupak Phillips Petroleum Company. Zieglerovim postupkom proizvodnja polietilena provodi se uobičajno u neutralnim ugljikovodicima, kontinuirano ili diskontinuirano, pri 60 - 75 °C i tlaku do 10 bara. Čišćenje etilena, priređivanje katalizatora, polimerizacija u pogodnim reaktorima, čišćenje polimera od ostataka katalizatora, odvajanje otapala i dorada polimera temeljni su stupnjevi procesa. Današnji razvijeni Zieglerovi katalizatori velike aktivnosti i metalocenski katalizatori mogu proizvesti i do 700 kg polietilena po jednom gramu metala katalizatora. Phillipsov proces proizvodnje polietilena temelji se na primjeni heterogenog sustava katalizatora kao bitnog dijela postupka. Najpoznatiji je katalizator kromov oksid na nosaču od smjese  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ . Polimerizacija se provodi pri 65 - 180 °C i tlaku do 200 bara u cikloheksanu ili drugim ugljikovodičnim otapalima ili bez otapala u plinskoj fazi. Proces proizvodnje može se voditi i kontinuirano, a katalizator se iz vruće otopine odvaja centrifugiranjem. Polimer se izluči hlađenjem te se nakon filtriranja suši i dalje obrađuje.

Za dobivanje PE-LLD, razlikuju se sljedeći temeljni procesi: niskotlačni proces u tekućoj fazi (otopina ili suspenzija), niskotlačni proces u plinskoj fazi i visokotlačni proces. U plinskoj fazi kao komonomer uglavnom služi 1-buten, a u tekućoj fazi 1-heksen ili 1-okten [8].

### *2.1.2.3. Svojstva i primjena polietilena*

Najvažniji strukturni parametri koji izravno utječu na svojstva polietilena su: stupanj kristalnosti, prosječna molekulska masa i raspodjela molekulskih masa. Ponavljane jedinice polietilena su  $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$  koje vrlo lako omogućuju njegovu kristalizaciju. Polietilen kristalizira u izduženoj cik-cak, odnosno, trans - konformaciji, a o stupnju kristalnosti, odnosno omjeru kristalne faze prema amorfnoj fazi ovise i njegova osnovna svojstva. U komercijalnom polietilenu izmjenjuju se kristalna i amorfna područja (slika 1) tvoreći, među ostalim, različite morfološke tvorevine, najčešće sferolite.



**Slika 1.** Shematski prikaz kristalnih i amorfnih područja u polietilenu

Stupanj kristalnosti kao posljedica sređene, pravilne strukture, ovisi prije svega o građi samih makromolekula. Linearne polietilenske makromolekule sadrže određen broj bočnih skupina koje mogu biti kratkolančane i dugolančane, a koje onemogućuju gusto slaganje lančanih segmenata i potpunu kristalizaciju pa se s povećanjem granatosti smanjuje stupanj kristalnosti. Kratkolančana granatost kod polietilena sastoji se od butilnih, metilnih, etilnih i vinilnih skupina. Njihova zastupljenost, odnosno općenita mjera za granatost polietilenskih makromolekula određena je brojem metilnih skupina na 1000 C-atoma temeljnog lanca i iznosi do 80. Dugolančana granatost kod polietilena iznosi samo do dvije skupine po makromolekuli temeljnog lanca, ali ipak bitno utječe na njegova svojstva i raspodjelu molekulskih masa. Stupanj kristalnosti izravno je proporcionalan gustoći polietilena. Kako se gustoća može jednostavno mjeriti, svojstva polietilena upravo se prema njegovoj gustoći i ocjenjuju. S porastom gustoće povećava se talište i poboljšava većina mehaničkih svojstava, među njima tvrdoća, vlačna čvrstoća, prekidno istezanje, otpor prema puzanju, krutost, a također i kemijska postojanost. Osim toga, smanjuje se i propusnost kapljevine i plinova. S druge strane, s porastom gustoće smanjuje se savitljivost, prozirnost, žilavost i otpornost prema nastajanju napuklina od naprezanja. O prosječnoj molekulskoj masi polietilena ovisi sposobnost prerade polietilena pa se polietilen s većom molekulskom masom teže prerađuje.

Polietilen je termoplastični polimer. Ovisno o molekulskoj masi i tipu polietilena, točka taljenja može varirati. Za polietilen visoke gustoće (HDPE) ona iznosi od 120 do 130 °C, a za polietilen niske gustoće (LDPE) od 105 do 115 °C.

Većina LDPE, MDPE i HDPE polimera ima odličnu kemijsku otpornost što znači da jake kiseline i baze ne utječu na ovu vrstu plastike. Također je otporan i na blage oksidanse. Sagorijeva plavim plamenom i ima blagi miris parafina. Prilikom sagorijevanja polietilen kaplje.

Polietilen je žilav materijal, velikog modula elastičnosti, voskastog izgleda i nepotpune prozirnosti. Budući da je otporan na brojne kemikalije, postojan prema utjecaju otapala i nepropustan za plinove, niske apsorpcije vlage, neotrovan te lako preradljiv, primjenu nalazi u različitim područjima, od ambalaže, poljodjelstva, građevinarstva, preko automobilske, farmaceutske, kozmetičke do sanitarne industrije. Polietilen je neškodljiv pa ima široku primjenu u prehrambenoj industriji. U obliku pjene koristi se za ublažavanje vibracija i izolaciju. Polietilen pluta, tako da se koristi i u nautici. Također se koristi za proizvodnju dijelova za namještaj, dijelova računala, elektronskih komponenti, proizvoda za upotrebu u sportu, odjeću, cijevi pod pritiskom i za mnoge druge materijale [8].

## **2.2. KOMPOZITI**

### ***2.2.1. Polimerni kompoziti***

Polimerni kompoziti sastoje se od polimera u kojem je dispergirano punilo. Dakle, u ovom sustavu kontinuiranu fazu čini matrica, tj. polimer, a diskontinuiranu fazu ojačavalo, tj. punilo. U definiciji, kompozitni materijali sastoje se od dva ili više materijala i čine višefazne materijale s jasno izraženom, mikroskopski ili makroskopski vidljivom granicom faza..

Glavni razlozi zašto je došlo do stvaranja kompozitnih materijala poboljšanje je postojećeg svojstva osnovnog materijala gdje se može povećati žilavost, čvrstoća, nepropusnost plinova ili kapljevina, otpornost na habanje itd. Nadalje, može se postići nova vrsta svojstva koju ne posjeduje pojedini materijal za sebe, primjerice kada krti materijal dodatkom određenog punila može postati žilavi materijal. Također je bitni razlog za proizvodnju i primjenu kompozita taj što se dodatkom punila mogu ciljano mijenjati svojstva, na primjer promjenom volumnog udjela pojedinog sastojka kompozitnog materijala može se kontinuirano mijenjati svojstvo kompozita i dobiti svojstvo identično svojstvu nekog drugog materijala [9].

#### ***2.2.1.1. Aktivni polimerni kompozitni materijali***

Aktivni polimerni kompoziti novi su oblici materijala kojima je cilj poboljšati kvalitetu upakiranih proizvoda. Aktivna ambalaža temelji se na uporabi aktivnih komponenata koje mogu kontrolirati koncentraciju kisika, ugljikova dioksida, vlage, upijati strane mirise,

ali i djelovati antimikrobno. Aktivni polimerni kompozitni materijali nastali su zahvaljujući razvoju znanosti i nanotehnologije te pronalaze značajnu primjenu u pakiranju hrane. Takva ambalaža može smanjiti propadanje mnogih namirnica, bilo izravnom ili neizravnom oksidacijom, ugradnjom nanohvatača kisika i drugih aktivnih komponenti. Glavna prednost ove ambalaže nad tradicionalnim oblicima ambalaže mogućnost je utjecaja na vremenske procese koji se odvijaju u zapakiranoj namirnici. Govori se o ambalaži koja sadrži ciljane aktivne komponente koje oslobađaju ili apsorbiraju tvari u ili iz upakiranog proizvoda te iz okoline. Često se radi o nanočesticama kao aktivnim tvarima koje djeluju na različitim principima. Jedan od njih je taj da na sebe vežu vodenu paru ili kisik ili djeluju antimikrobno i na taj način usporavaju kvarenje hrane. Metalni oksidi koriste se često kao aktivne tvari, a neki od njih su:  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  i  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  [10]. Neka funkcijska svojstva koja sadrže aktivne tvari su: antimikrobno djelovanje, smanjena propusnost na vodenu paru, kisik ugljikov dioksid i ostalo, UV blokiranje, povećana toplinska stabilnost, smanjena gorivost [11][12].

#### *2.2.1.2. Polimerni kompozitni materijali sa svojstvom UV blokiranja*

Jedan od najštetnih utjecaja na polimerne ambalažne materijale dolazi od strane UV zračenja pa je UV degradacija glavni nedostatak za vanjsku primjenu plastičnih materijala.

Problemi se rješavaju pronalaskom novih polimernih materijala sa svojstvom UV blokiranja koji sadrže metalne čestice. Prisutna je konstantna potraga za UV zaštitnim formulacijama koje daju veću zaštitu i zadržavaju veću fotostabilnost kroz duži vremenski period. Većina UV zaštitnih proizvoda i agensa tzv. UV apsorberi/blokeri sastoje se od organskih i anorganskih komponenata. To su spojevi s visokom apsorpcijom u UV spektru od 290 do 360 nm. Organske komponente služe kao kemijski losioni za sunčanje tako što apsorbiraju UV svjetlost [13][14]. Anorganski UV blokeri bolji su od organskih zbog svoje netoksičnosti i kemijske stabilnosti tijekom izlaganja visokim temperaturama i UV svjetlu. Jedan od najvažnijih anorganskih blokera uključuje poluvodičke metalne okside kao što su  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Veličina čestica jako je važan faktor za efikasnost UV apsorpcije. Stoga su nanočestice titanijevog oksida i cinkovog oksida, kao jednih od najkorištenijih UV apsorbera, pokazale uspješniju apsorpciju UV zračenja u odnosu na mikročestice.

TiO<sub>2</sub>, kao jedan od najčešće primjenjivanih oksidnih nanočestica za UV blokiranje, pronalazi veliku primjenu zbog svoje netoksičnosti i kemijske stabilnosti pri visokim temperaturama. Korišten kao punilo ili kao pigment, TiO<sub>2</sub> se pokazao kao učinkovit apsorber koji selektivno apsorbira UV svjetlost te ju reemitira na manje štetnoj valnoj duljini i to uglavnom kao toplinu [5]. Njegov apsorpcijski kapacitet na UV skali je između 280 i 400 nm.

TiO<sub>2</sub> postoji u tri oblika: anatas, rutil i brukit [15]. Anatas ima visoku fotokemijsku aktivnost te može degradirati organske spojeve pod utjecajem UV zračenja. Brukit u ovom slučaju ne pronalazi primjeru jer je stabilan samo pri niskim temperaturama, dok rutil, s druge strane, pokazuje zanimljive karakteristike [16]. Rutil apsorbira UV svjetlost sve do duljine vidljive svjetlosti. Zbog toga polimerni nanokompoziti koji sadrže rutil, mogu biti od velikog interesa za proizvodnju UV filmova i premaza za materijale koji su osjetljivi na UV zračenje [17][18]. Taloženje metalnih iona, primjerice srebra ili bakra, na TiO<sub>2</sub>, interesantno je za pripremanje polimernih materijala za pakiranje hrane jer se dodatkom metalnih iona povećava UV apsorpcijska moć rutila [19].

Točan mehanizam na koji TiO<sub>2</sub> djeluje kao UV blokator nije u potpunosti jasan te postoji nekoliko objašnjenja. Prvo je to da TiO<sub>2</sub> daje dobru UV zaštitu tako da reflektira i/ili raspršuje UV zrake pomoću svojeg visokog refrakcijskog indeksa. Drugo objašnjenje je da apsorbira UV zračenje zbog svojih poluvodičkih svojstava. Treće objašnjenje je da je UV apsorpcijska moć povezana s veličinom čestica i da samo nanočestice apsorbiraju UV zračenje dok ispod mikrometarske veličine apsorbiraju jako malo [20].

ZnO je netoksičan materijal koji s dobrim svojstvima (npr. visoki refrakcijski indeks, visoka toplinska provodnost, antibakterijska svojstva te UV zaštita) pronalazi veliku primjenu u proizvodnji raznih materijala [6]. Spada u grupu metalnih oksida s fotooksidacijskim i fotokatalitičkim sposobnostima. Polimerni materijali sa ZnO, kao UV blokatorom, štite hranu osjetljivu na UV zračenje od štetnih efekata samog zračenja tako da smanjuju UV prodiranje i usporavaju brzinu oksidacijske reakcije i enzimatsku degradaciju u prehrambenom proizvodu. Istraživanja su pokazala kako dodatak ZnO-a rezultira boljom UV zaštitom i poboljšanim mehaničkim i antibakterijskim svojstvima što ga čini pogodnim punilom pri proizvodnji ambalažnih materijala.

Ako je riječ o ambalaži za prehrambene proizvode, važno je istaknuti i bitnost potrebe da se spriječi migracija aditiva/punila iz polimernog materijala u hranu kako bi se izbjegla



kontaminacija hrane koja dovodi do neželjenih efekata poput promjene okusa, mirisa i vizualnih promjena.

## **2.3. KARAKTERIZACIJA POLIMERNIH MATERIJALA**

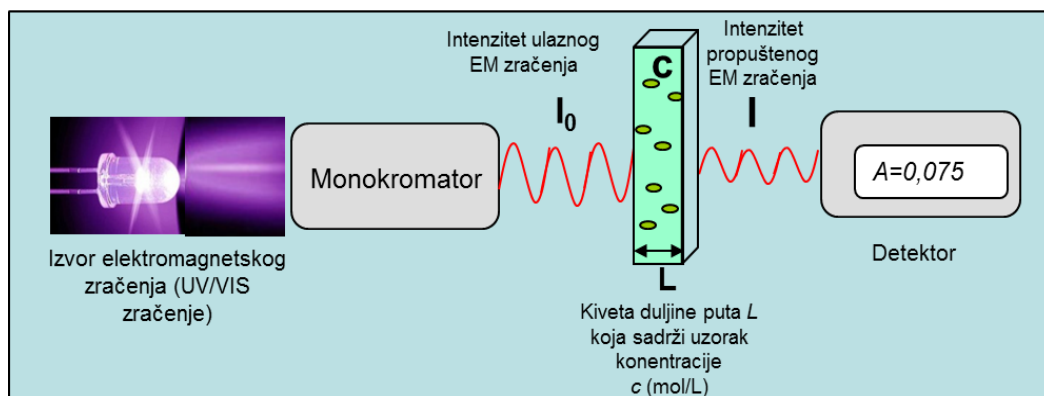
### **2.3.1. FTIR spektroskopija**

Infracrvena spektroskopija (IR) ili Fourier (FTIR) spektroskopija daje informacije o kemijskom sastavu, strukturi i konformacijama molekula. Ova tehnika omogućuje karakterizaciju polimera u tekućem, krutom stanju i uzoraka pripremljenih pirolizom. Tekući uzorci koriste se između dviju pločica kalijevog bromida ili neke druge soli, u obliku tankog filma. Kruti uzorci samelju se u prah i pomiješaju s prahom kalijevog bromida. Dobivena smjesa spreša se u pastilu, koja se stavlja u spektrometar. Prah krutih uzoraka može se pomiješati i s organskom tekućinom i koristiti kao i tekući uzorak, ali tada se, prilikom analize spektara, treba paziti na dijelove spektra koje je uzrokovala organska tekućina. Vodene otopine nikada se ne koriste jer voda apsorbira infracrveno zračenje, a materijali od kojih su napravljeni optički elementi mogu biti topljivi u vodi. Za FTIR identifikaciju polimera koji su neumreženi, tj. topljivi, mogu se, umjesto provođenja postupka pirolize, pripremiti tanki polimerni filmovi dobiveni otapanjem polimera u pogodnom otapalu (koje ispari, a zaostane sloj polimera). Identifikacija se provodi na temelju položaja i intenziteta apsorpcijskih vrpca koje su specifične za određenu strukturnu skupinu [21].

### **2.3.2. UV/Vis spektroskopija**

UV/Vis spektroskopija zasniva se na apsorpciji elektromagnetskog zračenja vidljivog i ultraljubičastog dijela spektra. Apsorpcijom tog zračenja u molekuli dolazi do prijelaza elektrona iz osnovnog u pobuđeno stanje. U te su prijelaze gotovo uvijek uključeni  $\pi$  elektroni konjugiranih dvostrukih veza. UV svjetlost nalazi se u području valnih duljina od 200 do 400 nm dok se vidljivi dio spektra nalazi u području valnih duljina od 400 do 800 nm. Instrument kojim se vrše mjerenja naziva se spektrofotometar i mjeri intenzitet svjetla koje je prošlo kroz analizirani uzorak i uspoređuje ga s intenzitetom upadnog zračenja. Intenzitet apsorbiranog zračenja u uzorku proporcionalan je koncentraciji tvari koja se određuje. Spektrofotometar se

sastoji od izvora zračenja, držača uzoraka, monokromatora i detektora. Monokromator propušta zračenje, a izveden je tako da se može mijenjati valna duljina tog zračenja. Spektrofotometri mogu biti jednozračni ili dvozračni. Jednozračni ima samo jedan snop svjetlosti i može primiti samo jedan uzorak, a intenzitet se mjeri nakon što se uzorak izvadi iz držača. Dvozračni spektrofotometar ima upadni snop koji se prije prolaska kroz uzorak dijeli na referentni snop i snop koji prolazi kroz uzorak. Uzorci se najčešće analiziraju kao vodene otopine koje se stavljaju u kivete od kvarca koje propušta i vidljivo i blisko ultraljubičasto zračenje, no mogu se analizirati i kruti i plinoviti uzorci.



**Slika 2.** Shema principa rada UV/Vis spektrofotometra

UV/Vis spektrogram predstavlja rezultat analize koji ukazuje na područje fotoaktivnosti neke tvari. Uzorak će apsorbirati samo zračenje određene frekvencije koje odgovara energiji točno određene veze u spoju dok će ostalo zračenje proći nesmanjenog intenziteta [21].

### 2.3.3. Mehanička svojstva

Pomoću mehaničkih svojstava može se procijeniti kvaliteta polimernog kompozita te njegova moguća primjena. Mehanička svojstva javljaju se kao posljedica strukturnog stanja kompozita, koje se dobiva obradom kompozita određenog sastava određenim tehnološkim postupkom. Izborom matice i punila te odgovarajućim tehnološkim postupkom može se utjecati na svojstva dobivenog kompozita.

Polimeri se mogu ponašati kao elastična tijela ili kao viskozne kapljevine. Uz viskoznost, u svakom je trenutku prisutna i viskoelastična komponenta deformacije. Viskoelastičnost je

tipična za većinu polimernih materijala. Mehanička svojstva polimera izravno ovise o nekoliko važnih strukturnih čimbenika polimera.

Prvi od njih je temperatura staklišta, odnosno stanje u kojem se nalazi polimer pri temperaturi mjerenja. Polietilen (PE) je u viskoelastičnom stanju u kojem su makromolekule vrlo gibljive pa ima manji modul i manje naprezanje te veće istežanje prije loma dok na primjer polistiren (PS) ima staklišta iznad temperature mjerenja te ima vrlo visoki modul elastičnosti i naprezanja, a malo istežanje prije loma, što proizlazi iz činjenice da se na temperaturi mjerenja nalaze u staklastom stanju u kojem su molekule vrlo krute te bez deformacije podnose visoko naprezanje.

Drugi čimbenik je stupanj kristalnosti. Polietilen visoke gustoće (HDPE) koji ima znatno veći stupanj kristalnosti od polietilena niske gustoće (LDPE) puno je krutiji, ima i mnogo veći modul, veće naprezanje i puno manje istežanje prije loma, te za razliku od LDPE-a nema točku popuštanja.

Treći čimbenik je dodatak neke druge faze s kojom se može izravno utjecati na mehanička svojstva postojećeg polimera. Mehanička svojstva u ovom slučaju će ovisiti o vrsti dodatka, kompatibilnosti dodatka s polimerom, veličini i raspodjeli čestica, i dr.

Mehanička svojstva polimernih materijala određuju se brojnim statičkim i dinamičkim metodama djelovanjem relativno većih ili manjih sila deformacije. Najkorištenija i najčešće primjenjiva metoda je utvrđivanje ponašanja u uvjetima naprezanje – deformacija. Opća metoda ispitivanje utjecaja sile na deformaciju i sklonost materijala prema lomu, koja omogućuje proučavanje cjelovitog ponašanja polimera od elastičnog istežanja do loma uključujući i sam lom, jest metoda ispitivanja rastezanjem. Uređaj za ispitivanje je univerzalna mehanička kidalica.

#### ***2.3.4. Toplinska analiza***

Metode kojima se određuju fizikalna i kemijska svojstva ispitivane tvari u ovisnosti o temperaturi nazivaju se metodama toplinske analize. Pri tome mjerenja mogu biti izotermna, ako se tvar izloži stalnoj temperaturi i prate se promjene u vremenu, ili neizotermna, ako se uzorak zagrijava ili hladi u pravilu stalnom brzinom ( $\beta / \text{K min}^{-1}$ ) do konačne temperature. Neke od najčešće upotrebljivanih metoda toplinske analize su termogravimetrijska analiza

(engl. thermogravimetric analysis, TGA), diferencijalna toplinska analiza (engl. differential thermal analysis, DTA), diferencijalna pretražna kalorimetrija (engl. differential scanning calorimetry, DSC), toplinska mehanička analiza (engl. Thermomechanical analysis, TMA) i diferencijalna mehanička (toplinska) analiza (engl. dynamic mechanical thermal analysis, DMTA).

Termogravimetrijska analiza (TGA) mjeri količinu i brzinu promjene mase materijala kao funkcije temperature ili vremena pri kontroliranoj atmosferi. To je ujedno i najčešće korištena tehnika za procjenu toplinske stabilnosti polimera.

Termogravimetrijom se može odrediti sastav materijala, predvidjeti termičku stabilnost, oksidativnu stabilnost i životni vijek materijala, kinetiku dekompozicije materijala, efekt reaktivne ili korozivne atmosfere na materijal te količinu vlage i hlapljivih sastojaka u materijalu. Također se može odrediti gubitak ili povećanje mase uslijed dekompozicije, oksidacije te dehidracije.

Derivativna termogravimetrija (DTG) metoda je kojom se određuje brzina promjene gubitka mase uzorka s temperaturom. Svaki maksimum krivulje odgovara točki infleksije na TG krivulji. Osigurava referentne točke za mjerenje promjena težine u sustavima gdje gubici težina nisu u potpunosti riješeni.

### **2.3.5. Barijerna svojstva**

Barijerna svojstva važna su za komercijalnu upotrebu polimernih materijala, a podrazumijevaju propusnost plinova, primjerice kisika ili helija te para, primjerice vodene pare kroz polimerni kompozit. Propusnost nekih kompozita s nanopunilima niža je nego s mikropunilima što znači da se dodatkom nanopunila mogu značajnije poboljšati barijerna svojstva polimernog kompozita.

Propusnost plinova i vodene pare kroz sustav ovisi o udjelu punila i o veličini čestica. Istraživanja pokazuju da se najveće sniženje propusnosti postiže u rasponu nižih volumnih udjela dok je daljnjim povećanjem količine punila ovaj učinak znatno manje izražen. Česta posljedica povećanja količine nanopunila lošija je raspodijeljenost nanočestica čime se snižava stupanj dispergiranoosti punila te umanjuje učinak punila na propusnost. Molekule plina i vodene pare koje prolaze kroz sustav moraju zaobići čestice nanopunila što povećava

duljinu puta difuzije molekula i u konačnici rezultira smanjenom propusnosti kroz polimerni kompozit.

### 3. EKSPERIMENTALNI DIO

#### 3.1. MATERIJALI

Pri izradi ovog diplomskog rada korišteni su sljedeći materijali:

- ✓ Polietilen niske gustoće; LDPE
  - Proizvođač: Dow Chemical
  
- ✓ Titanijev dioksid
  - Molekulska formula:  $\text{TiO}_2$
  - Mr, g/mol: 98,079
  - Proizvođač: Evonik (Degussa), Essen, Njemačka
  - AEROXIDE  $\text{TiO}_2$  P25
  
- ✓ Cinkov oksid
  - Molekulska formula:  $\text{ZnO}$
  - Mr, g/mol: 81,38
  - Proizvođač: Lach:ner, s.r.o.
  
- ✓ Silicijev dioksid
  - Molekulska formula:  $\text{SiO}_2$
  - Mr, g/mol: 60,08
  - Proizvođač: Evonik (Degussa), Essen, Njemačka
  - Veličina čestica, nm: 7 – 40
  - Aerosil
  
- ✓ Srebrov nitrat
  - Molekulska formula:  $\text{AgNO}_3$
  - Mr, g/mol: 169,87
  - Proizvođač: Kemika standard, Zagreb
  
- ✓ Barijev sulfat
  - Molekulska formula:  $\text{BaSO}_4$
  - posebna čistoća za UV/Vis spektroskopiju
  - Mr, g/mol: 233,38
  - Proizvođač: Wako; Japan

### 3.2. PRIPREMA UZORAKA

Umješavanje uzoraka, koji su dani u tablici 1, provedeno je u laboratorijskoj Brabender gnjetilici (slika 3). Homogenizacija materijala umješavanjem provodila se pri temperaturi od 190 °C, u vremenskom periodu od 5 minuta, s postupnim povećavanjem broja okretaja sve do 45 okretaja/min.



**Slika 3.** Brabender gnjetilica

U svrhu dobivanja polimernih folija, potrebno je tako dobivene materijale izrezati na sitne dijelove, staviti na teflonske folije između dvije limene ploče i umetnuti između stijenki preše koje su zagrijane na temperaturu od 190 °C. Nakon zagrijavanja potrebno je provoditi hlađenje vodom pod tlakom. Prešanje se provodilo na preši Dake Model 44-226 (slika 4). Tako isprešane te ohlađene folije, izvade se iz preše i pripremaju za metode karakterizacije.



**Slika 4.** Preša Dake Model 44-226

**Tablica 1.** Sastav pripremljenih uzoraka

<b>Uzorak</b>	<b>w (LDPE), %</b>	<b>w (aditiv), %</b>
<b>LDPE čisti</b>	100	-
<b>LDPE + TiO<sub>2</sub></b>	97,5	2,5
<b>LDPE + TiO<sub>2</sub> + Ag</b>	97,5	2,5
<b>LDPE + SiO<sub>2</sub></b>	97,5	2,5
<b>LDPE + SiO<sub>2</sub> + Ag</b>	97,5	2,5
<b>LDPE + ZnO</b>	97,5	2,5
<b>LDPE + ZnO + Ag</b>	97,5	2,5

### **3.3. METODE KARAKTERIZACIJE**

#### **3.3.1. FTIR spektroskopija**

FTIR spektri snimljeni su Spectrum One spektrometrom, Perkin Elmer, u mjernom području od 4000 do 650 cm<sup>-1</sup>. Karakterizirane su folije polimernih kompozita, tj. uzorke nije bilo potrebno prethodno pripremati.

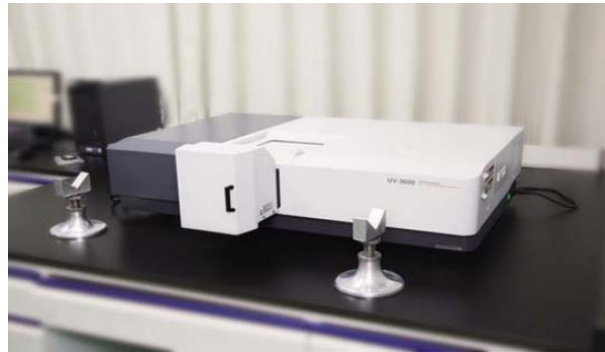


**Slika 5.** PerkinElmer, Spectrum One spektrometar



### **3.3.2. UV/Vis spektroskopija**

UV/Vis spektri folija polimernih kompozita snimljeni su pri temperaturi od 20 °C korištenjem spektrofotometra Shimadzu UV-Vis-NIR (model UV-3600) s integriranom sferom. Barijev sulfat korišten je kao referentni materijal.



**Slika 6.** Spektrofotometr Shimadzu UV-Vis-NIR

### **3.3.3. Određivanje mehaničkih svojstava**

Mehanička svojstva polimernih kompozita određivana su na univerzalnoj mehaničkoj kitalici marke ZWICK 1445. Uređajem se upravlja preko računala koje je opremljeno odgovarajućim programima u koji su uneseni podaci temperature i vlažnosti zraka, dimenzije epruveta i osnovni parametri materijala. Ispitna tijela, epruvete, duljine 100 mm, širine 10 mm i debljine ~1 mm, postavljene su u čeljusti kitalice razmaknute 50 mm i podvrgnute rastezanju brzinom 50 mm/min do kidanja materijala.



**Slika 7.** Univerzalna mehanička kitalica ZWICK 1445

### 3.3.4. Termogravimetrijska analiza

Toplinska stabilnost dobivenih polimernih kompozita određena je termogravimetrijskim analizatorom TA Instruments Q500. Uzorci mase od 5 do 8 mg analizirani su u struji dušika uz brzinu zagrijavanja od 10 °C/min u temperaturnom području od 25 do 600 °C.



**Slika 8.** TGA analizator TA Instruments Q500

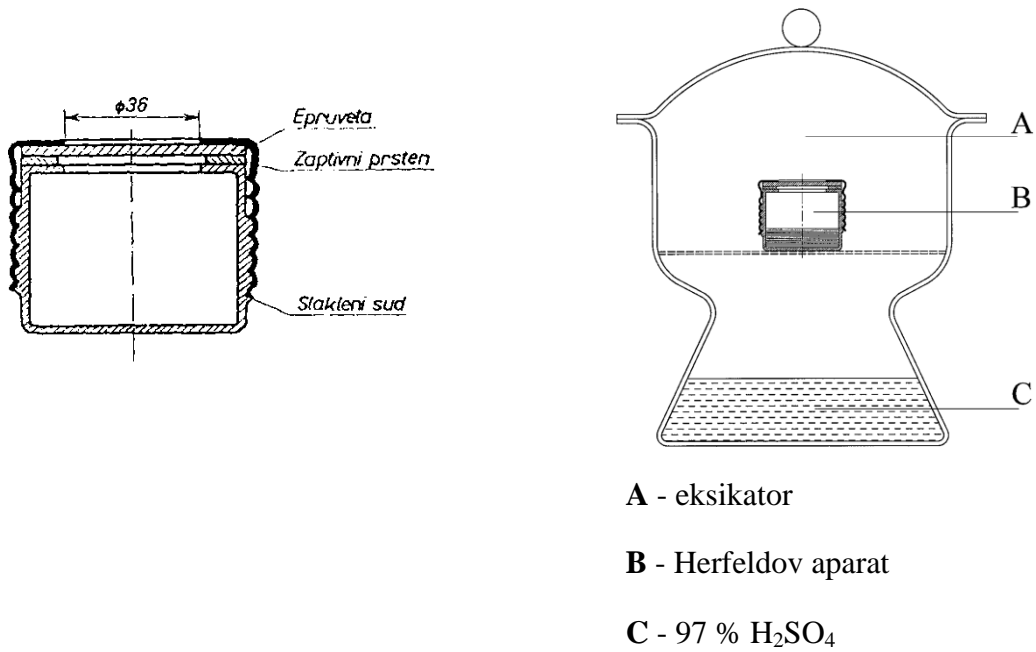
### 3.3.5. Određivanje barijernih svojstava

Za određivanje propusnosti vodene pare, korišten je aparat po Herfeldu, prema normi DIN 5333 za određivanje propusnosti vodene pare i apsorpcije vodene pare, slika 9.

Herfeldov aparat sastoji se od staklene posude s metalnim poklopcem na kojem se nalazi kružni otvor promjera 36 mm. U staklenu posudu ulije se 50 cm<sup>3</sup> vode. U poklopac uređaja postavlja se uzorak kružnog oblika promjera 55 mm i poklopac se zatvori. Aparat se postavlja u eksikator s 97 % sulfatnom kiselinom. Masa aparata s epruvetom i vodom određuje se na početku ispitivanja i nakon određenih vremenskih intervala od 24 i 48 h. Propusnost vodene pare određuje se prema izrazu:

$$\text{Propusnost vodene pare (PVP)} = m_0 - [(m_2 + m_3)/2] \quad (2)$$

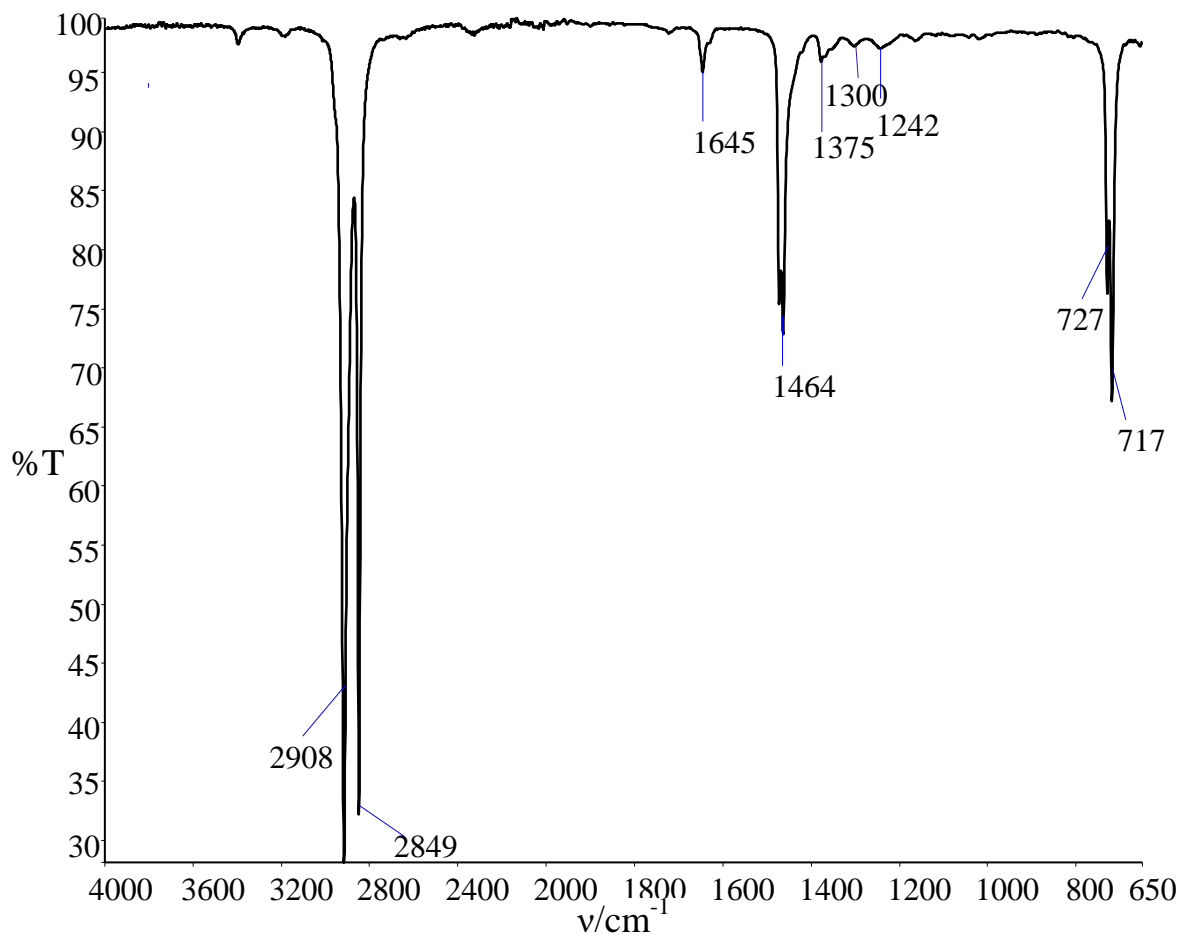
$m_0$  - masa aparata s vodom i epruветom na početku;  $m_2$  - masa aparata s vodom i epruветom nakon 24 sata;  $m_3$  - masa aparata s vodom i epruветom nakon 48 sati



**Slika 9.** Herfeld-ova aparatura za ispitivanje propusnosti vodene pare

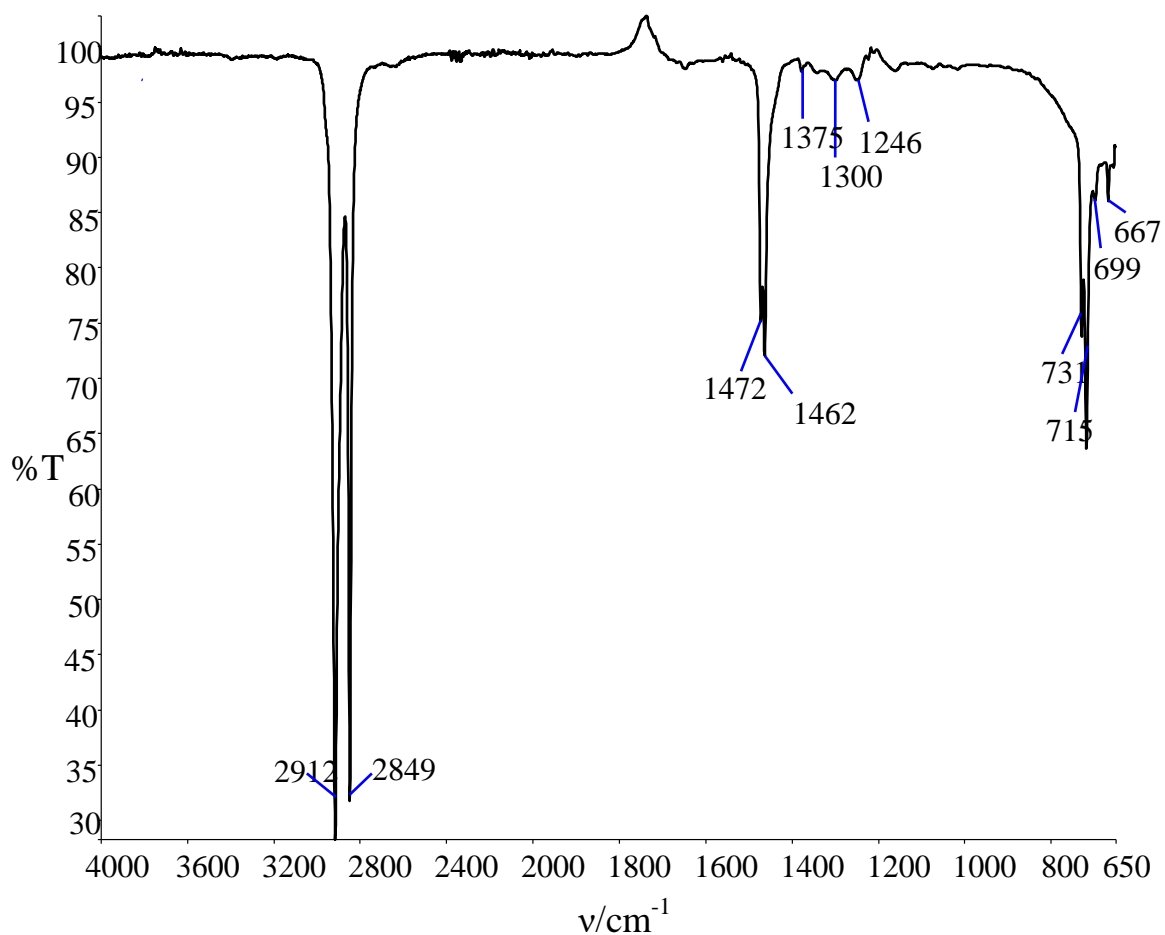
## 4. REZULTATI I RASPRAVA

### 4.1. Rezultati FTIR spektroskopije



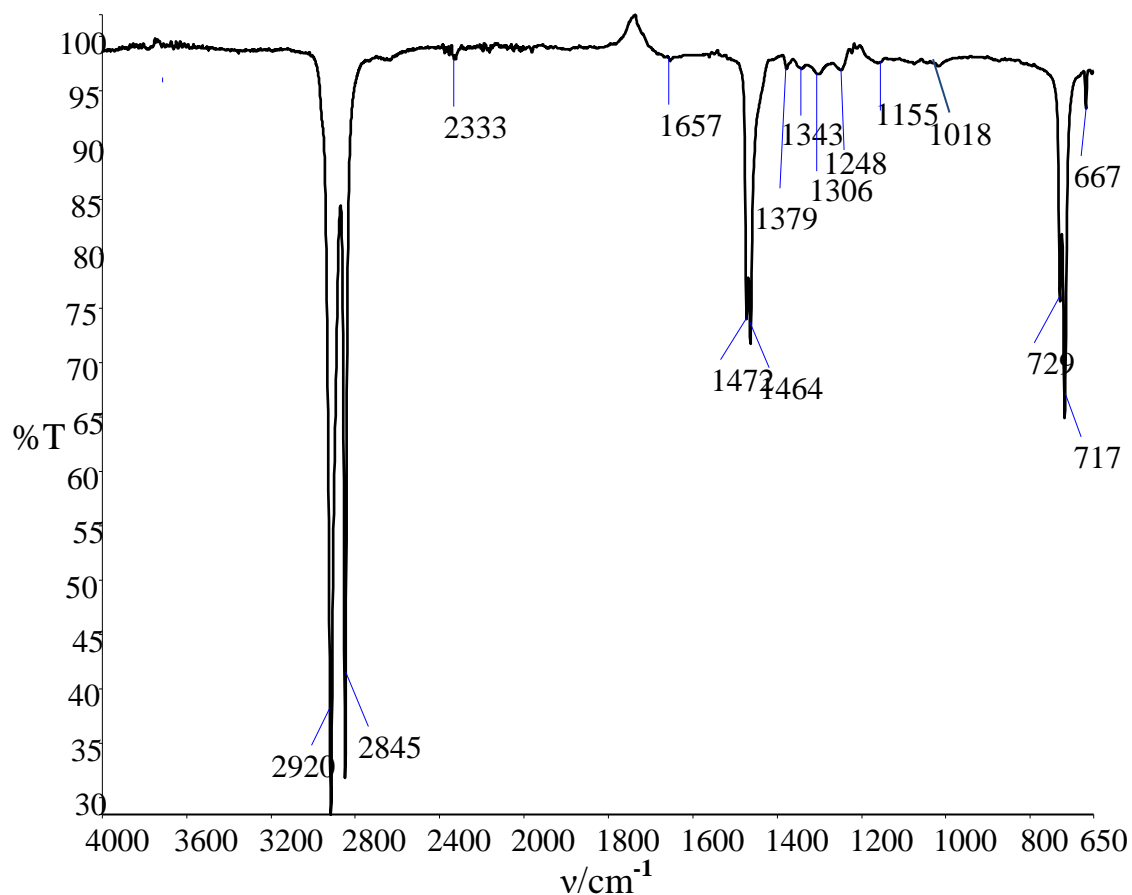
**Slika 10.** FTIR spektar čistog polietilena

Na slici x. vidljiv je spektar LDPE kojeg karakteriziraju vibracijske vrpce na 717 i 1464  $\text{cm}^{-1}$  karakteristične za -CH<sub>2</sub> grupe, te vibracijske vrpce na 2908 i 2849  $\text{cm}^{-1}$  koje označavaju CH istezanja iz CH<sub>2</sub> grupa [22].



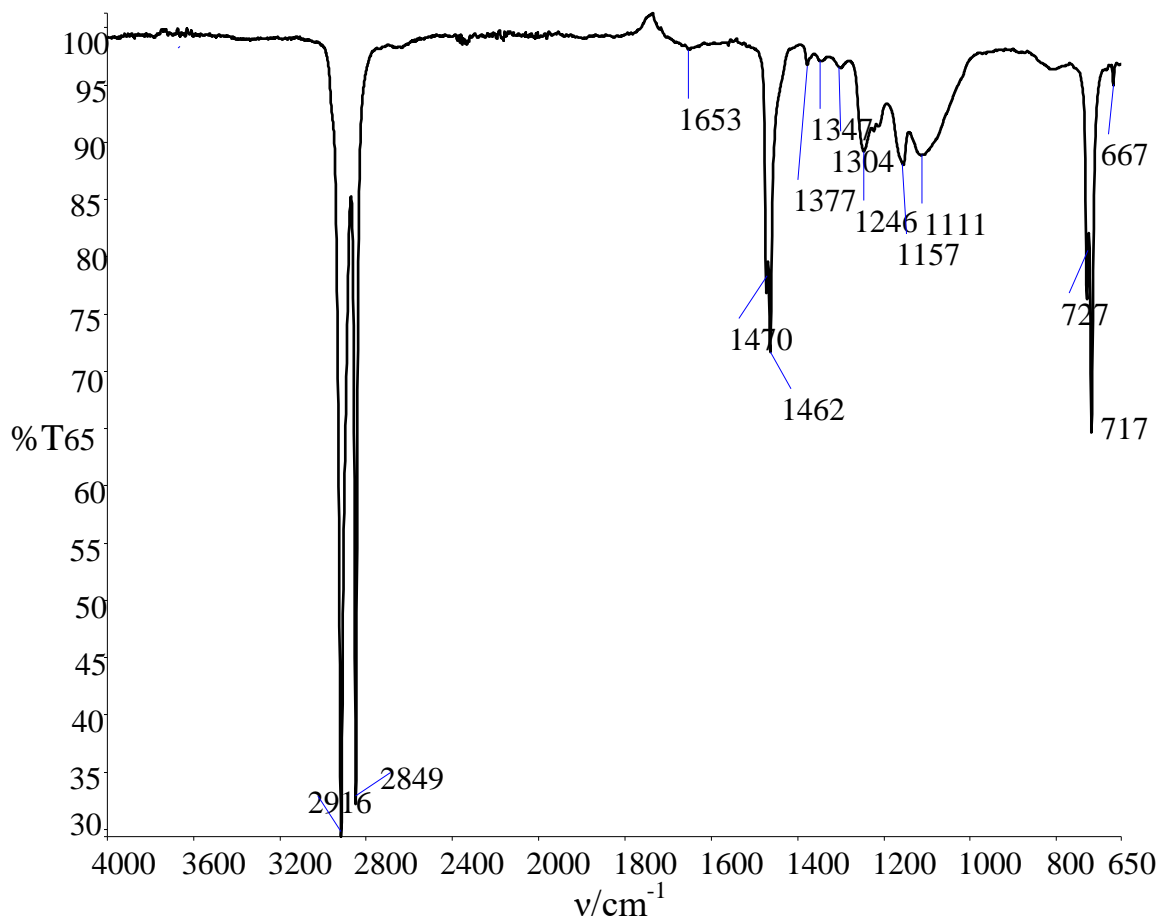
**Slika 11.** FTIR spektar polietilena s dodatkom titanijevog dioksida

Karakteristične vibracijske vrpce za nanočestice  $\text{TiO}_2$  javljaju se na otprilike  $500 \text{ cm}^{-1}$  koje odgovaraju vibracijama veze  $\text{Ti} - \text{O}$  i veze  $\text{Ti} - \text{O} - \text{Ti}$ . S obzirom da je mjerno područje do  $650 \text{ cm}^{-1}$ , na ovom FTIR spektru nije moguće potvrditi postojanje metalnog oksida,  $\text{TiO}_2$ , u polimernom kompozitu [23].



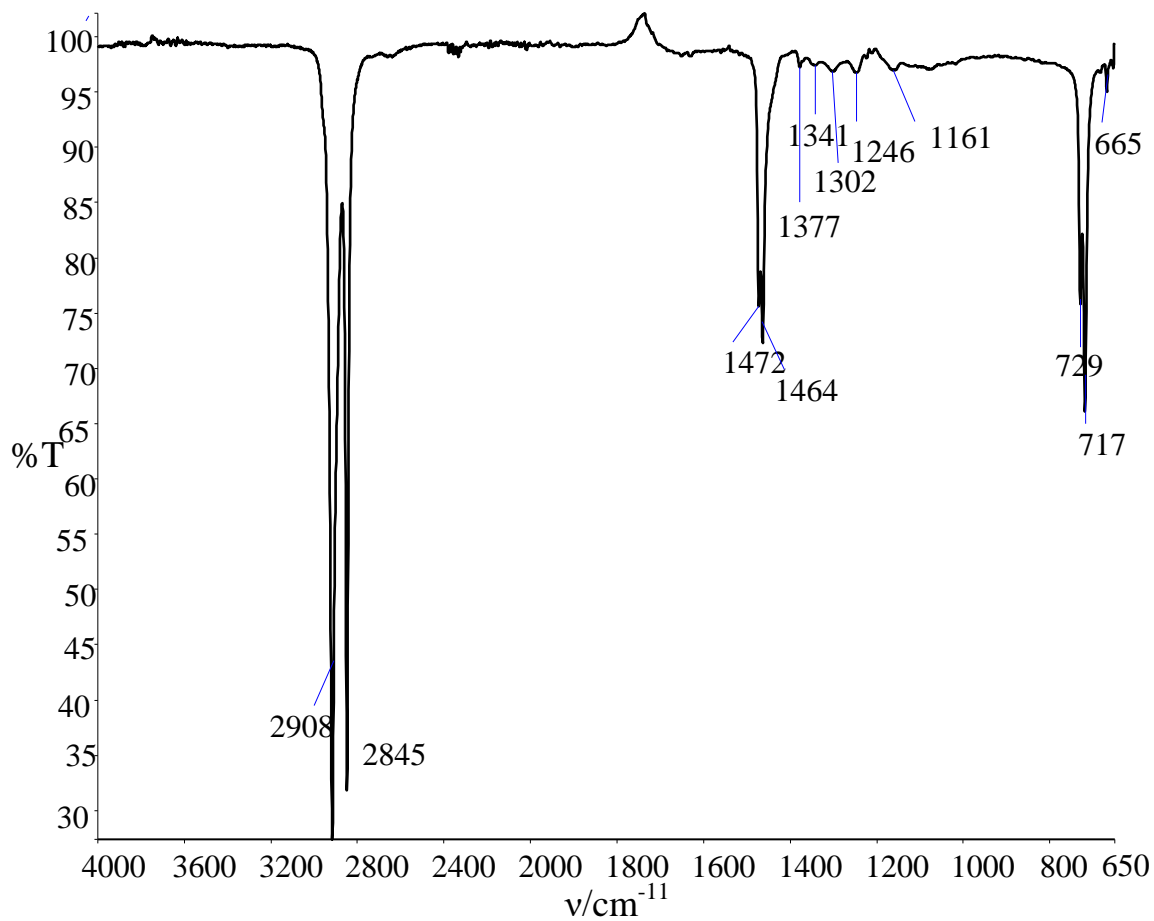
**Slika 12.** FTIR spektar polietilena s dodatkom titanijevog dioksida i srebra

Karakteristična vibracijska vrpca za srebro je na  $386\text{ cm}^{-1}$  [24] koja se na ovom FTIR spektru ne uočava jer je mjerenje ovakvom vrstom instrumenta bilo moguće provesti do  $650\text{ cm}^{-1}$ . Metalni ioni zbog relativno velike atomske mase daju vibracijske vrpce u području ispod  $500\text{ cm}^{-1}$ . Dodatak  $\text{TiO}_2$ , kao ni dodatak srebra, ne mijenja karakteristični spektar polietilena.



**Slika 13.** FTIR spektar polietilena s dodatkom silicijevog dioksida

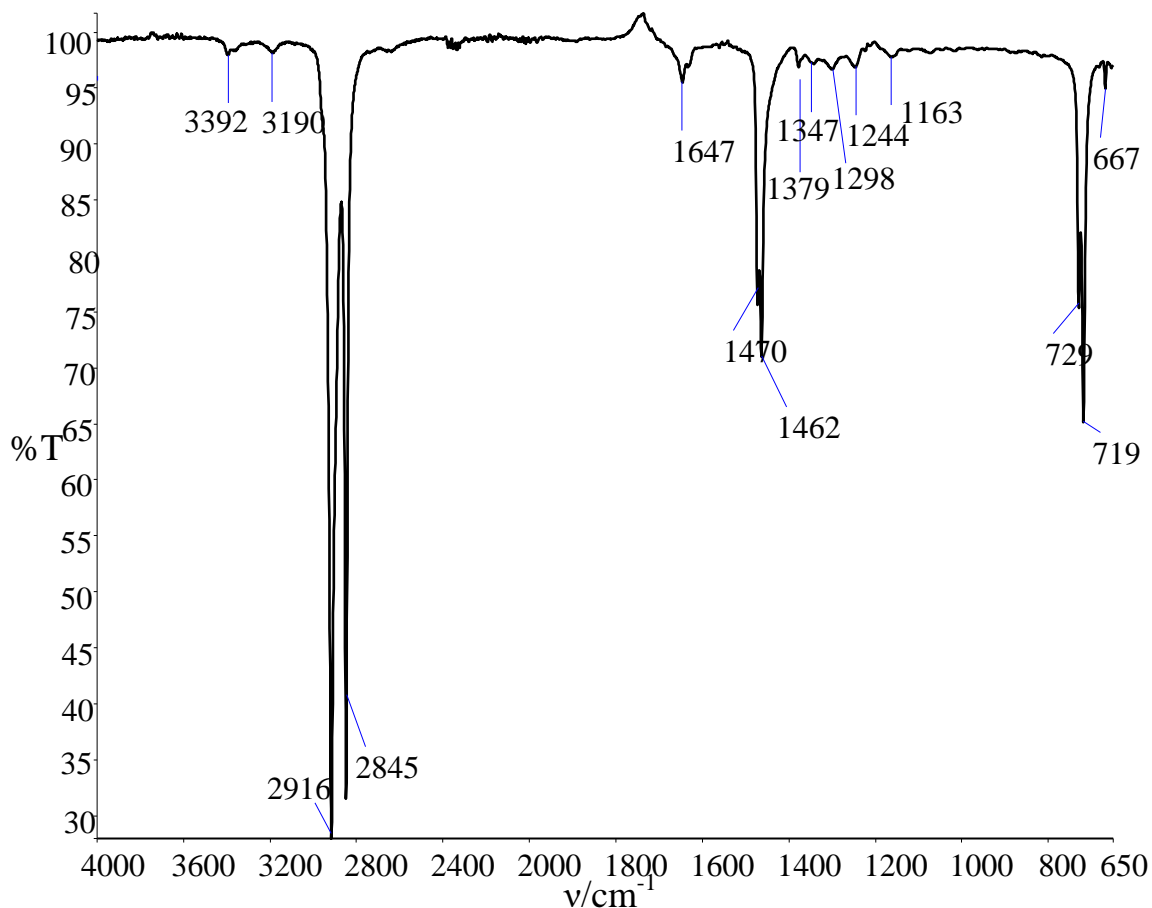
Karakteristične vrpce za  $\text{SiO}_2$  mogu se pronaći u rasponu od oko 500  $\text{cm}^{-1}$  do oko 1000  $\text{cm}^{-1}$ . Prisutnost  $\text{SiO}_2$  potvrđuju karakteristične vrpce na 1111 i 1157  $\text{cm}^{-1}$  koje odgovaraju istezanju Si – O i Si – O – Si veze [25].



**Slika 14.** FTIR spektar polietilena s dodatkom silicijevog dioksida i srebra

Dodatak SiO<sub>2</sub> te dodatak srebra ne mijenja značajno spektar polietilena jer se radi o malim udjelima metalnog oksida.

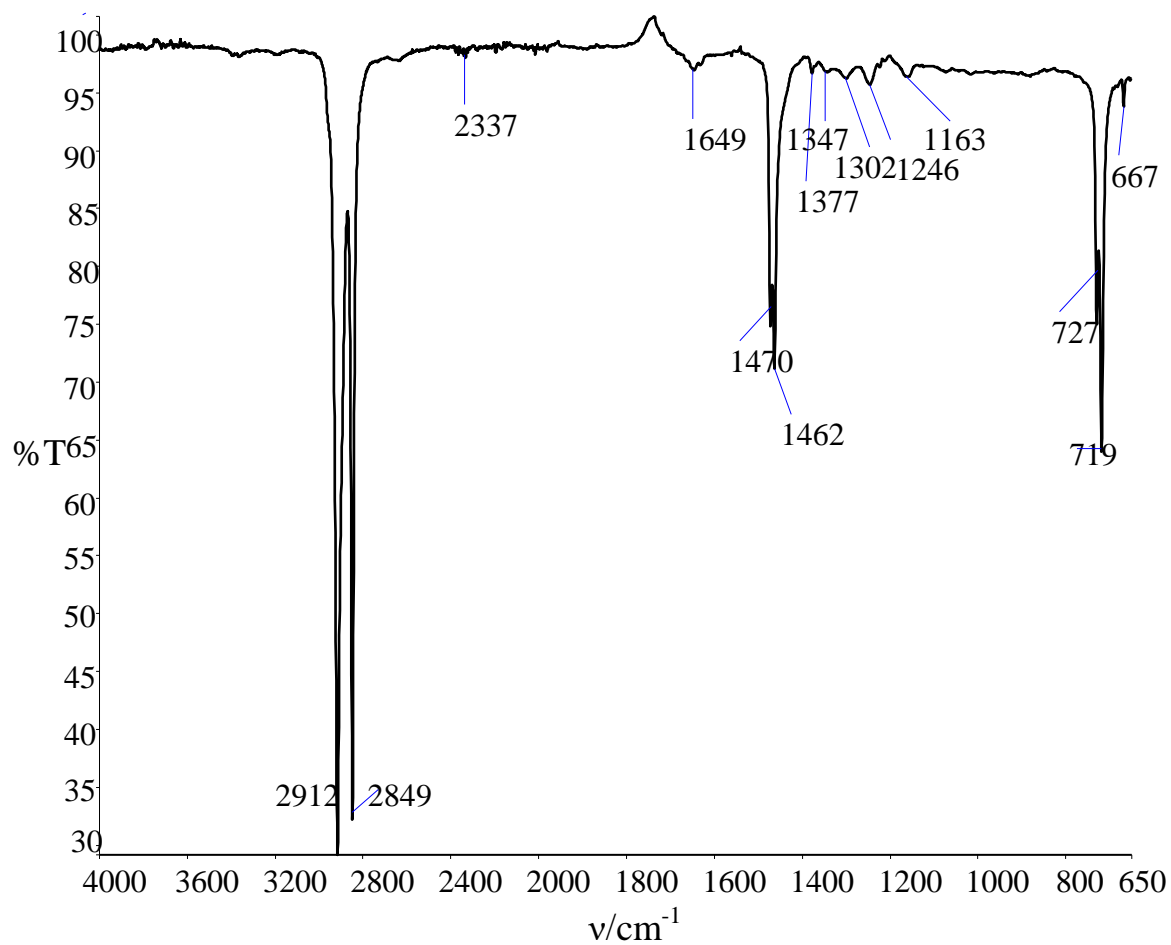




**Slika 15.** FTIR spektar polietilena s dodatkom cinkovog oksida

Karakteristične vibracijske vrpce za ZnO javljaju se na približno  $450\text{ cm}^{-1}$  što odgovara istezanju Zn - O veze. Signal na  $3392\text{ cm}^{-1}$  pripisuje se molekulama vode koje su apsorbirane na površini ZnO. Na površini ZnO također se mogu smjestiti i razne nečistoće koje daju različite odzive na spektru [26].

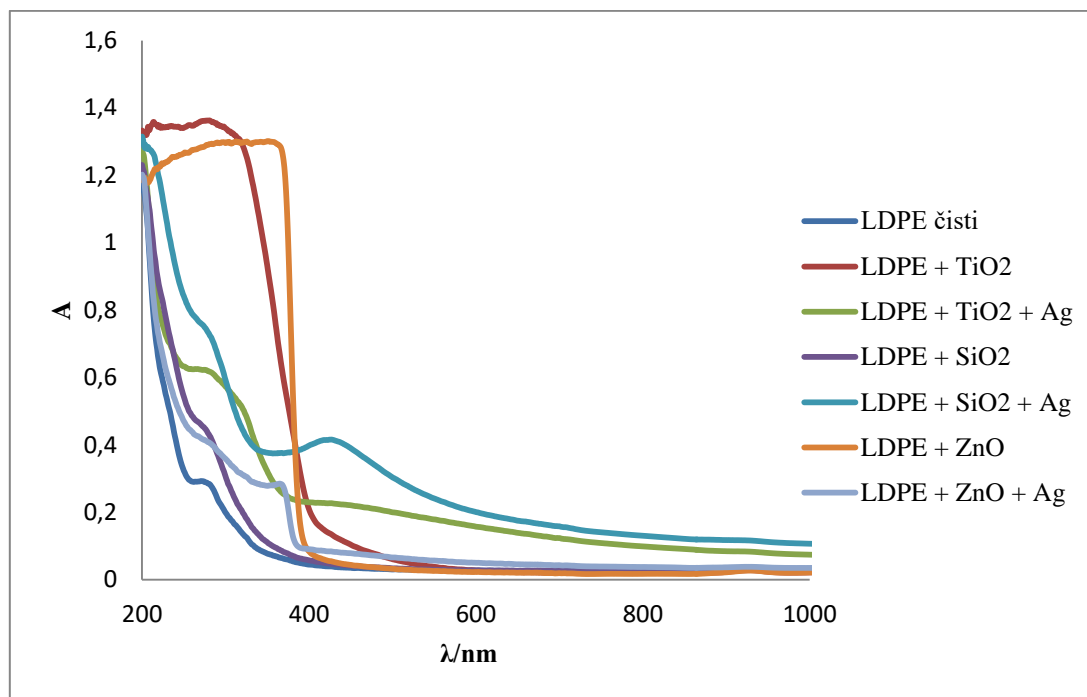
Uočena vrpca na  $3190\text{ cm}^{-1}$  odgovaraja oleamidu koji pripada alifatskim amidima i služi kao klizno sredstvo koje osigurava skliskost materijala.



**Slika 16.** FTIR spektar polietilena s dodatkom cinkovig oksida i srebra

Dodatak ZnO te dodatak srebra ni u ovom slučaju ne mijenja značajno spektar.

## 4.2. Rezultati UV/Vis spektroskopije

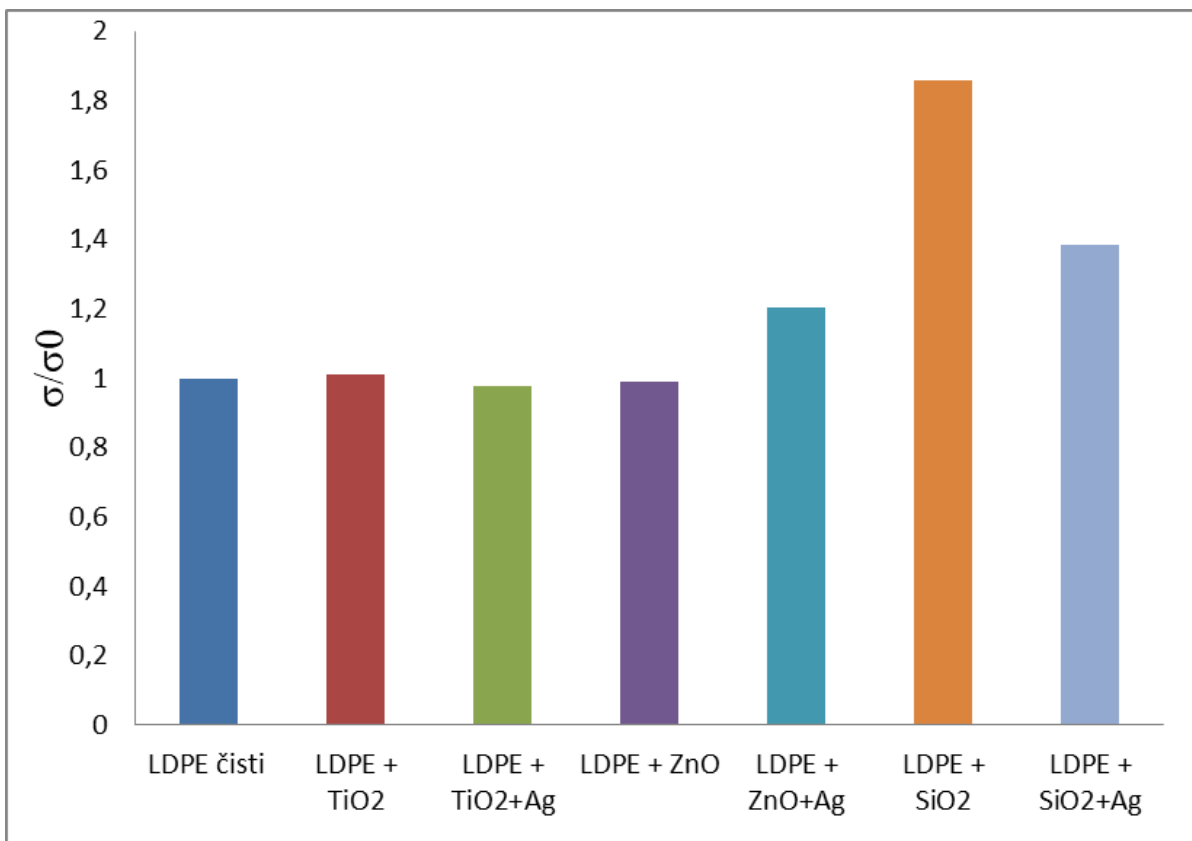


**Slika 17.** Prikaz dobivenog UV/Vis spektra za sve uzorke

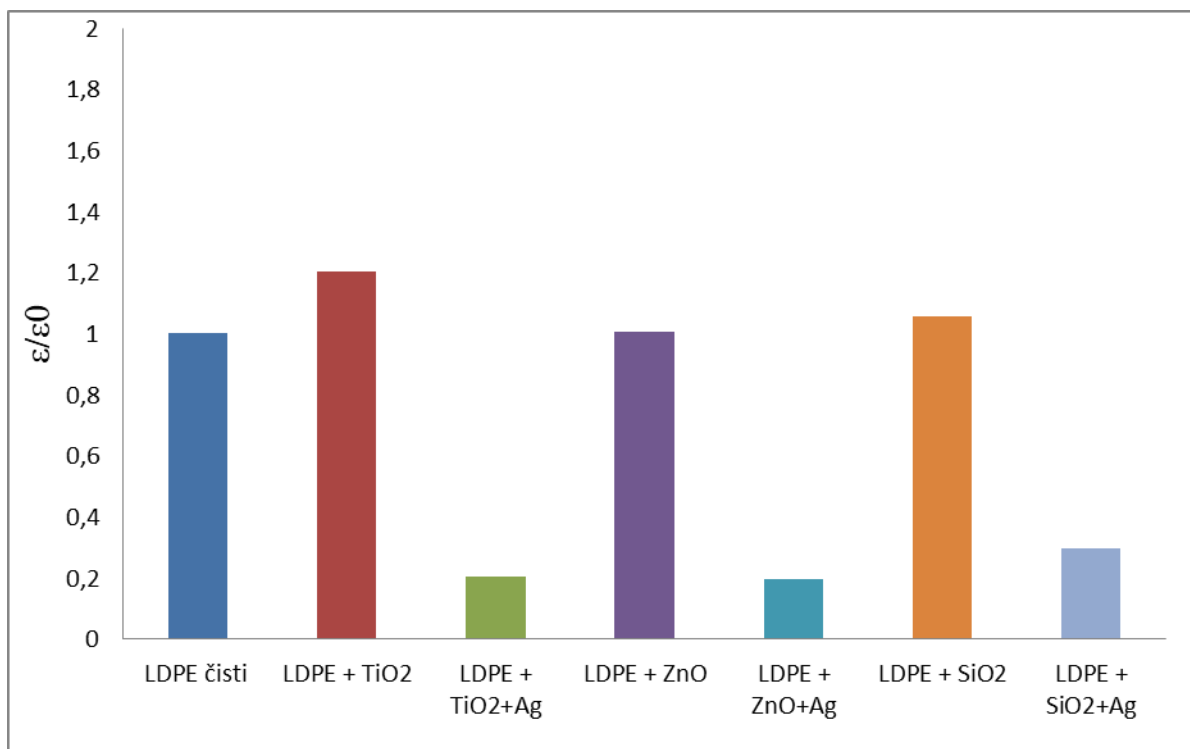
Na slici 17 prikazani su rezultati UV/Vis analize za čisti LDPE, za polimerne kompozite LDPE s metalnim oksidima te za polimerne kompozite s metalnim oksidima koji su modificirani taloženjem metalnog iona – srebra. Uočava se kako čisti polietilen pokazuje malu apsorbanciju u UV području (200 – 400 nm), a u Vis području (400 – 800 nm) gotovu nikakvu što ga čini podložnim svjetlosnoj razgradnji. Problem se rješava dodatkom nanopunila, metalnih oksida, koji djeluju kao UV blokatori sa sposobnošću apsorpcije zračenja. Svi pripremljeni uzorci pokazuju veću apsorbanciju u UV području u usporedbi s čistim LDPE. Iz rezultata je vidljivo kako su se TiO<sub>2</sub> i ZnO pokazali kao najbolji aditivi u ovim polimernim kompozitima za postizanje svojstva UV blokiranja. Metalni oksid SiO<sub>2</sub> pokazao je manju apsorbanciju od TiO<sub>2</sub> i ZnO, ali i dalje veću od čistog LDPE. Dodatak nanočestica, metalnih oksida, pomiče apsorpcijski maksimum čistog LDPE-a prema višim vrijednostima te ga čini otpornim na UV zračenje i prikladnim za upotrebu u obliku ambalažnog materijala. Interesantan je dodatak srebra polimernim kompozitima jer se dodatkom metalnog iona povećava apsorpcijski domet metalnih oksida koji je bez dodatka metalnog iona ograničen samo na UV spektar. Najbolje djelovanje srebra uočeno je u polimernom kompozitu sa SiO<sub>2</sub> gdje se apsorpcijska moć SiO<sub>2</sub> + Ag proširila i u Vis spektar te

je takav kompozit otporniji i u Vis dijelu spektra za razliku od čistog LDPE-a. Također se može primijetiti kako se dodatkom srebra apsorpcijsko područje u UV spektru snizilo što dovodi do zaključka da se koncentracija metalnih iona i metalnih oksida treba optimizirati kako bi se dobila učinkovita UV/Vis apsorpcija [27].

### 4.3. Rezultati određivanja mehaničkih svojstava



**Slika 18.** Bezdimenzijska čvrstoća za ispitivane uzorke



**Slika 19.** Bezdimenzijsko istezanje za ispitivane uzorke

Iz rezultata određivanja mehaničkih svojstava, vidljivo je da dodatkom metalnih oksida u matricu polietilena dolazi do stagniranja (neznatnog smanjenja) ili povećanja vrijednosti prekidne čvrstoće. Neznatno smanjenje vrijednosti čvrstoće u odnosu na čisti LDPE primjećuje se kod polimernog kompozita s dodatkom metalnog oksida ZnO (smanjenje za 2 %). Najveća porast vrijednosti čvrstoće, u usporedbi s čistim polimerom, uočava se kod polimernog kompozita s dodatkom metalnog oksida SiO<sub>2</sub> gdje se početna vrijednost čvrstoće povećala za 86 % od početne vrijednosti za čisti polimer. Poznato je da se dodatkom ojačavala, koja su tvrđa od polimera, u većini slučajeva, povećava čvrstoća kompozita. Ovakvi dodaci, primjerice metalni oksidi, obično se upotrebljavaju radi postizanja poboljšanih mehaničkih svojstava, ali utječu i na ostala svojstva, kao što su prozirnost i toplinska stabilnost. Danas se polimerni kompoziti koriste u raznim industrijskim granama kao što su automobilska ili optička industrija, a sve se više istražuju kompoziti koji kao dodatke sadrže nanočestice zbog njihove velike površine koja utječe na svojstva materijala [28][29].

Nadalje, polimerni kompoziti, pripremljeni s metalnim oksidima i srebrom, pokazuju približno istu vrijednost ili daljnji porast vrijednosti čvrstoće. Najveći porast vrijednosti čvrstoće s dodatkom srebra uočava se kod polimernog kompozita sa SiO<sub>2</sub> gdje je početna

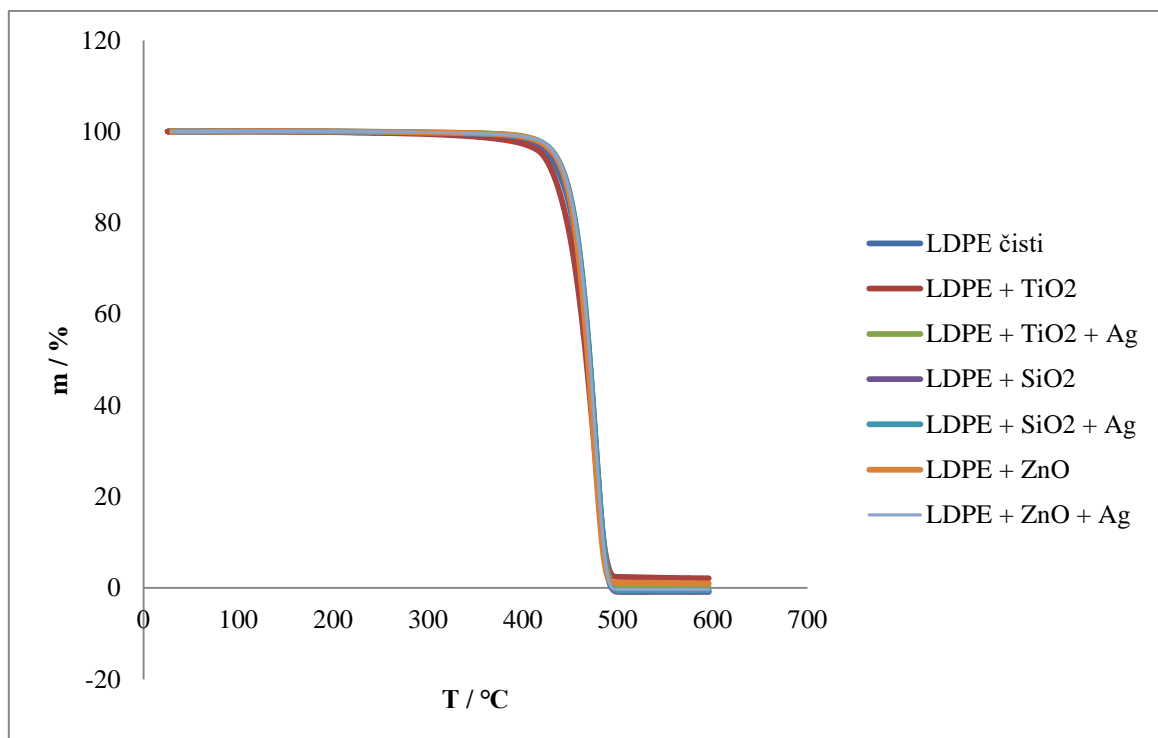
vrijednost narasla za 38 %. Kod kompozita s  $\text{TiO}_2$  primjećuje se neznatni porast od svega 1% dok je kod kompozita sa  $\text{ZnO}$  i sa srebrom vrijednost porasla za 20 %.

Rezultati bezdimenzijskog prekidnog istezanja pokazuju kako dodatak nanopunila, u ovom slučaju metalnih oksida  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{SiO}_2$  te  $\text{ZnO}$ , povećavaju prekidno istezanje u usporedbi s čistim polimerom. Najveći porast od 21 % uočava se kod polimernog kompozita s metalnom oksidom  $\text{TiO}_2$ .

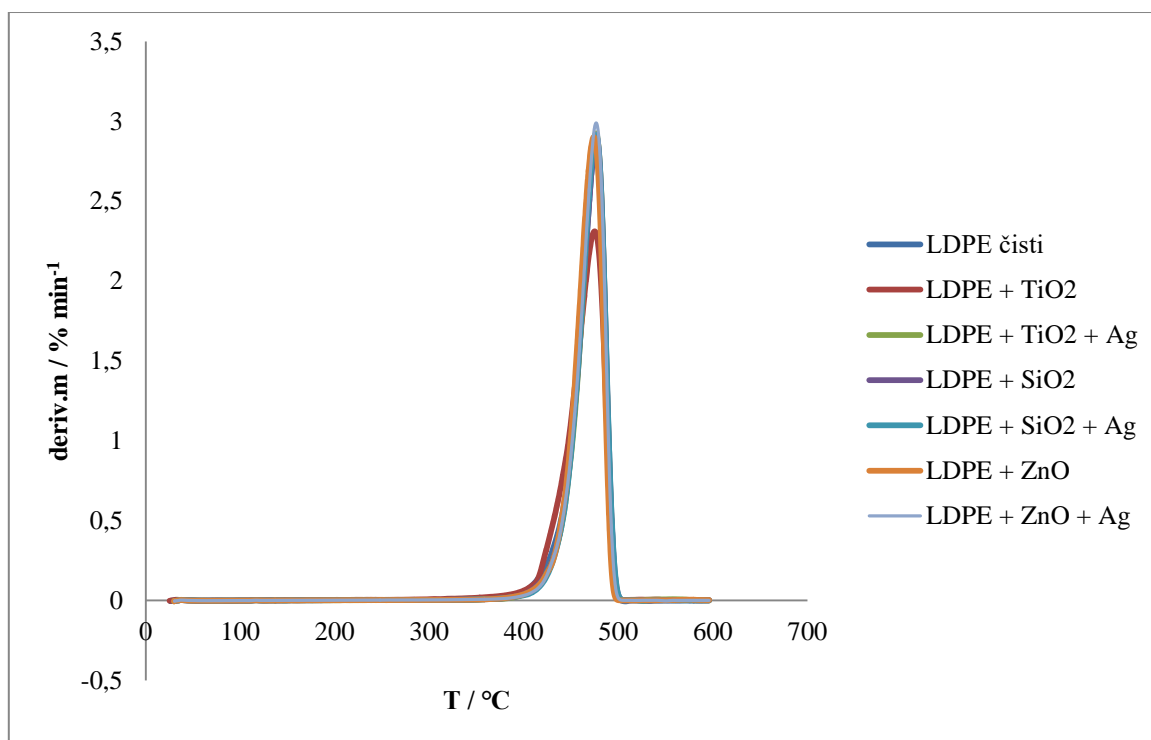
Kod dodatka srebra nešto je drugačiji slučaj. Naime, obrada oksida srebrom, kod polimernih kompozita smanjuje vrijednost lomnog produljenja tj. istezanja, za više od 70 %.

Do smanjenog prekidnog istezanja može doći zbog agregata oksida u matrici polimera koji predstavljaju mjesta koncentracije naprezanja uslijed čega se stvaraju defekti koji brzo postaju veći od kritične napukline koja uzrokuje kidanje. Stoga je dobra disperzija čestica bitan preduvjet za dobra mehanička svojstva [30]. Na temelju analize dobivenih rezultata, zaključuje se kako je kompozit s dodatkom  $\text{SiO}_2$  pokazao najbolja dobivena mehanička svojstva te je prikladan za upotrebu kao ambalažni materijal.

#### 4.4. Rezultati toplinske analize



**Slika 20.** TG krivulje za sve uzorke



Slika 21. DTG krivulje za sve uzorke

Tablica 2. Rezultati termogravimetrijske analize

	$T_{95\%}, ^\circ\text{C}$	$T_{\text{max}}, ^\circ\text{C}$	$v_{\text{max}} / \% \text{ min}^{-1}$
<b>LDPE čisti</b>	426,70	476,20	2,831
<b>LDPE + TiO<sub>2</sub></b>	422,34	475,12	2,246
<b>LDPE + TiO<sub>2</sub> + Ag</b>	433,70	475,66	2,918
<b>LDPE + SiO<sub>2</sub></b>	431,00	476,20	2,903
<b>LDPE + SiO<sub>2</sub> + Ag</b>	434,23	476,20	2,915
<b>LDPE + ZnO</b>	433,16	473,51	2,899
<b>LDPE + ZnO + Ag</b>	434,77	475,66	2,982

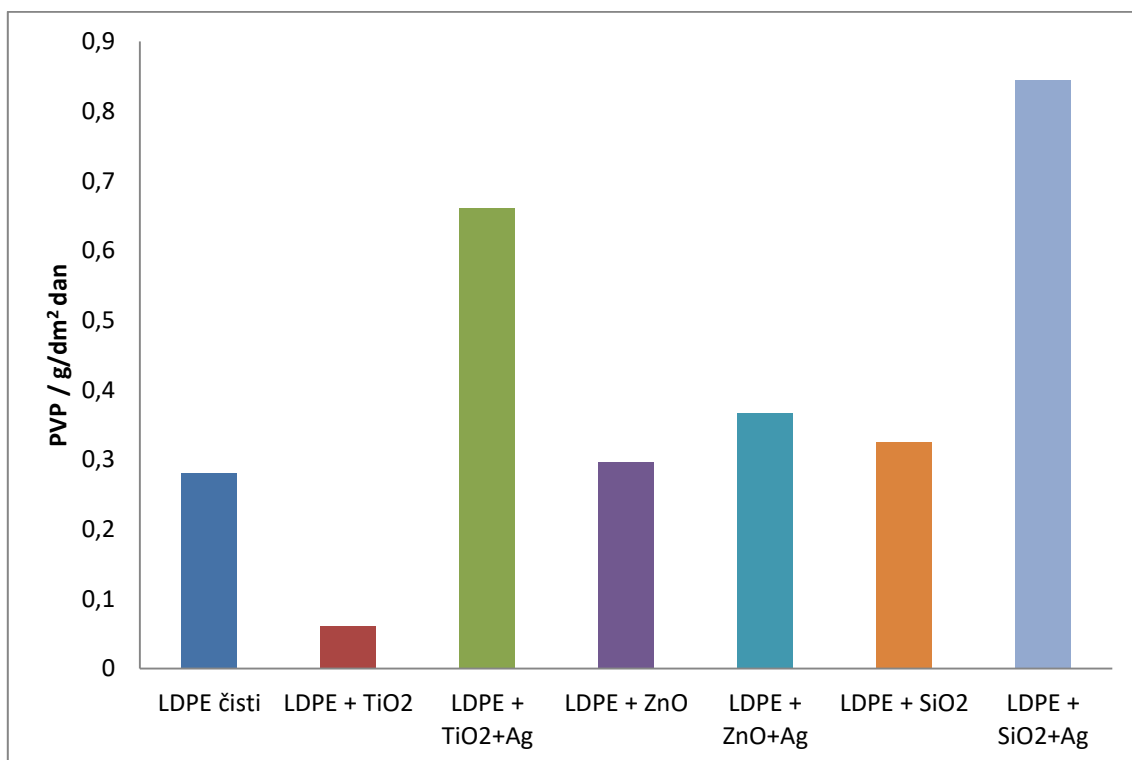
Rezultati termogravimetrijskog ispitivanja uzoraka polietilena i kompozita polietilena s metalnim oksidima dani su u tablici 2 i slikama 20 i 21. Iz literature je poznato da se polietilen razgrađuje u jednom stupnju [31]. Razgradnja svih ostalih uzoraka također se odvijala u jednom stupnju. Toplinska stabilnost uzoraka proučava se na temelju vrijednosti  $T_{95\%}$  što odgovara temperaturi pri kojoj se 5 mas % uzorka razgradilo.

Rezultati pokazuju da je početak razgradnje čistog LDPE-a na 426,70 °C. Uzorci polietilena s metalnim oksidima pokazuju povećanje toplinske stabilnosti jer se zapaža da je početak

razgradnje na višoj temperaturi. Nadalje, uzorci s dodatkom srebra pokazuju za sve vrste oksida, nešto više temperature početka razgradnje od uzoraka bez srebra te su oni toplinski stabilniji uzorci. Uzorak LDPE s  $\text{TiO}_2$  nije pokazao očekivana svojstva te je njegova temperatura razgradnje nešto niža od temperature razgradnje čistog LDPE. Pretpostavka koja objašnjava smanjenu termičku stabilnost je ta da u ranim fazama razgradnje agregati nanopunila mogu djelovati kao akumulatori topline i kasnije djelovati kao izvor topline što ubrzava proces degradacije [30].

Može se zaključiti da metalne nanočestice utječu na toplinsku razgradnju te da anorganska faza metalnih oksida djeluje kao stabilizator i sprečava raspad polimernih lanaca. Modifikacija metalnih oksida metalnim ionom - srebrom dodatno doprinosi toplinskoj stabilnosti uzoraka.

#### 4.5. Rezultati barijernih svojstava



**Slika 22.** Propusnost vodene pare za sve uzorke



Na slici 22 grafički su prikazani rezultati dobiveni za propusnost vodene pare čistog LDPE i LDPE s dodanim aditivima. Propusnost vodene pare izražena je po  $\text{dm}^2$  što odgovara dimenziji pokrovne folije jednog manjeg pakiranja određenog prehrambenog proizvoda. Iz rezultata je vidljivo kako polimerni kompozit LDPE/TiO<sub>2</sub> pokazuje manju propusnost u odnosu na čisti LDPE. Njegova propusnost iznosi 0,06  $\text{g}/\text{dm}^2$ . Kompozit LDPE/Zno pokazao je porast propusnosti za svega 0,01  $\text{g}/\text{dm}^2$ . Kod ostalih polimernih kompozita primjećuje se kako dodatak nanopunila povećava propusnost vodene pare te dobiveni polimerni kompoziti nemaju poboljšana barijerna svojstva.

Najveću propusnost vodene pare u iznosu od 0,8  $\text{g}/\text{dm}^2$  dan pokazuje uzorak LDPE/SiO<sub>2</sub>/Ag. Dobra barijerna svojstva ovise o udjelu punila, veličini čestica te o raspodjeli veličine čestica. Veći udio nanopunila može sniziti stupanj dispergiranoosti punila i time povećati propusnost. Osim moguće aglomeracije kod uzorka LDPE/SiO<sub>2</sub>/Ag, postoji mogućnost da navedeni uzorak ima određene mikropukotine koje su rezultirale povećanom propusnošću vodene pare.

## 5. ZAKLJUČCI

- ✓ Analizom UV/Vis spektroskopijom utvrđeno je da su se  $\text{TiO}_2$  i  $\text{ZnO}$  pokazali kao najbolji aditivi s najvećom apsorbanzijom u UV spektru.  $\text{SiO}_2$  je pokazao nešto manju apsorbanciju, ali i dalje veću od čistog LDPE. Dodatkom srebra povećava se apsorpcijski domet metalnih oksida i na vidljivi dio spektra koji je bez dodatka srebra ograničen samo na UV spektar.
- ✓ Iz rezultata određivanja mehaničkih svojstava, vidljivo je da dodatkom metalnih oksida i dodatkom srebra u matricu polietilena dolazi do povećanja vrijednosti prekidne čvrstoće. Najveća porast vrijednosti čvrstoće, u usporedbi s čistim polimerom, uočava se kod polimernog kompozita s dodatkom metalnog oksida  $\text{SiO}_2$  gdje se početna vrijednost čvrstoće povećala za 86 %. Najveći porast vrijednosti čvrstoće s dodatkom srebra uočava se kod polimernog kompozita sa  $\text{SiO}_2$  gdje je početna vrijednost narasla za 38 %.
- ✓ Dodatak nanopunila metalnih oksida povećava prekidno istezanje dok ga dodatak srebra značajno smanjuje. Do smanjenog prekidnog istezanja može doći zbog mogućih agregata ili prisutnosti mikropukotina u uzorku.
- ✓ Rezultati termogravimetrijske analize pokazuju kako dodatak metalnih oksida polietilenu povećava toplinsku stabilnost. Dodatkom srebra svim vrstama oksida temperatura početka razgradnje pomiče se na više temperature te su oni toplinski stabilniji uzorci.
- ✓ Određivanjem barijernih svojstava vidljivo je kako kompozit LDPE/ $\text{TiO}_2$  pokazuje najmanju propusnost vodene pare. Ostali kompoziti pokazuju nešto višu propusnost od čistog LDPE te se može zaključiti kako dodatak nanopunila ne pridonosi poboljšanju barijernih svojstava. Razlog tome može biti aglomeracija čestica i prisutnost određenih mikropukotina.

## 6. SIMBOLI

A	apsorbancija
Ag	srebro
AgNO <sub>3</sub>	srebrov nitrat
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	aluminijev oksid
BaSO <sub>4</sub>	barijev sulfat
DMTA	diferencijalna mehanička (toplinska) analiza
DSC	diferencijalna pretražna kalorimetrija
DTA	diferencijalna toplinska analiza
Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	željezov oksid
HDPE	polietilen visoke gustoće
IR / FTIR	infracrvena spektroskopija / Fourier spektroskopija
LDPE	polietilen niske gustoće
LLDPE	linearni polietilen niske gustoće
MDPE	polietilen srednje gustoće
Mr, g/mol	molekulska masa, g/mol
PE	polietilen
PS	polistiren
SiO <sub>2</sub>	silicijev dioksid
T, °C	temperatura, °C
TiO <sub>2</sub>	titanijev dioksid
TGA	termogravimetrijska analiza
TMA	toplinska mehanička analiza
UHMWPE	polietilen ultra visoke molekulske mase
UV	ultraljubičasto zračenje
Vis	zračenje vidljivog dijela spektra
VLDPE	polietilen vrlo niske gustoće

ZnO	cinkov oksid
XPE	umreženi polietilen
$\lambda$ , nm	valna doljina, nm

## 7. LITERATURA

1. Robertson, G.I., Food packaging: principles and practice. CRC Press, USA, (2012).
2. Silvestre, C., Duraccio, D., Cimmino S., Food packaging based on polymer nanomaterials. *Prog Polym Sci*, **36** (2011) 1766–1782.
3. Colin-Chavez, C., Soto-Valdez, H., Peralta, E., Diffusion of natural astaxanthin from polyethylene active packaging films into a fatty food simulant. *Food Res Int*, **54** (2013) 873–880.
4. Llorens, A., Lloret E, Picouet, P.A., Trbojevich, R., Fernandez, A., Metallic-based micro and nanocomposites in food contact materials and active food packaging. *Trends Food Sci Technol*, **24** (2012) 19–29.
5. N.P. Cheremisinoff in *Handbook of Engineering Polymeric Materials*. Marcel Dekker Inc., New Your, NY, USA, (1997).
6. Yadav, A., Prasad, V., Kathe, A. A., Raj, S., Yadav, D., Sundaramoorthy, C., Vigneshwaran, N., Functional finishing in cotton fabrics using zinc oxide nanoparticales. *Bulletin of Material Science*, **29** (6) (2006) 641 – 645.
7. PlasticsEurope. *Plastic Packaging: Born to Protect*; PlasticsEurope-Association of Plastics Manufacturers: Brussels, Belgium, (2012).
8. Janović, Z., *Polimerizacije i polimeri*, Hrvatsko društvo kemijskih inženjera i tehnologa, Zagreb, 1997.
9. Macan, J., *Kompozitni materijali*, Interna skripta, FKIT, Zagreb, (2013).
10. Xin, J.H., Daound, W.A., Kong, Y.Y., *Textile Research Journal*, **74** (2004) 97.
11. Hrnjak Murgić, Z., Rešček, A., Ptiček Siročić, A., Kratofil Krehula, Lj., Katančić, Z., *Nanoparticles in Active Polymer Food Packaging*, Surrey: Smithers Pira, 2015., str. 159 – 165.
12. Makarevich, A., Pinchuk, L., Kestelman, V., *Active Polymer Materials*, **34** (1996) 121-131.
13. Nohynek, G.J., Dufour, E.K., Roberts, M.S., *Skin Pharmacology and Physiology*, **21** (3) (2008) 136-149.
14. Rupp, J., Bohringer, A., Yonenaga, A., Hilden, J., *Textiles for Protection Against Harmful Ultraviolet Radiation*, *International Textile Bulletin*, **6** (2001) 8 – 20.
15. Murray, C.B., Norris, D.J., Bawendi, M.G., Synthesis and characterization of nearly monodisperse CdE (E = S, Se, Te) semiconductor nanocrystallites, *Journal of The American Chemical Society*, *J. Am. Chem. Soc.* **115** (1992) 8706–8715.

16. Reddy, M.K., Manorama, V.S., Reddy, R.A., *Materials Chemistry and Physics*, **78** (2003) 239.
17. Nussbaumer, R.J., Caseri, R., Smith, P., Tervoort, T., *Macromolecular Materials and Engineering*, **288** (2003) 44.
18. Zhang, Q., Gao, L., Guo, J., *Applied Catalysis B: Environmental*, (2000) 26, 207.
19. Han, K., Yu, M., *Journal of Applied Polymer Science*, **100** (2) (2006) 1588.
20. Yang, H., Sukang Zhu, Z., Pan, N., *Journal of Applied Polymer Science*, **92** (2004) 3201.
21. Pavia, D. L., Lampman, G. M., Kriz, G. S., *Introduction to Spectroscopy*, Third Edition, Brooks/Cole Thomson Learning, Australia, (2001).
22. Krimm, S., Liang C.Y., Sutherland, G.B.B.M., *Infrared spectra od high polymers.II. Polyethylene*, *The journal of chemical physics*, **25** (1956) 549-555
23. Grzhić-Brojčin, M., Šćepanović, M., Dohčević-Mitrović, Z., Popović, Z.V., *Infrared Study of Nonstoichiometric Anatase TiO<sub>2</sub> Nanopowders*, 2006.
24. Pawar, O., Deshpande, N., Dagade, S., Waghmode, S., Nigam Joshi, P., *Green synthesis of silver nanoparticles from purple acid phosphatase apoenzyme isolated from a new source Limonia acidissima*, *Journal of Experimental Nanoscience*, **11** (1) (2016) 28-37.
25. Criado, M., Fernandez-Jimenez, A., Palomo, A., *Alkali activation of fly ash: Effect of the SiO<sub>2</sub>/Na<sub>2</sub>O ratio, Part I: FTIR study*, 2007.
26. Ambrožič, G., Crnjak, Orel Z., Žigon, M., *Microwave-assisted non-aqueous synthesis of ZnO nanoparticles*, 2011.
27. Kratofil Krehula, Lj. Papić, A., Krehula, S. Gilja, V., Foglar, L., Hrnjak-Murčić, Z., *Properties of UV protective films of poly(vinyl-chloride)/TiO<sub>2</sub> nanocomposites for food packaging*, S. et al. *Polym. Bull.* **74** (2017) 1387-1404.
28. Mark, H. F., Bikales, N. M., Overberger, C. G., Menges, G., *Encyclopedia of polymer science and technology*, New York, Wiley, J. & sons, **2** (1985) 497-743.
29. Xanthosm, M., *Functional Fillers for Plastics*, WILEY-VCH, Newark, 2005., 6.
30. Lučić Blagojević, S., *Polimerni nanokompoziti*, Interna skripta, FKIT, Zagreb, 2012.
31. Ptiček Siročić, A., Rešček, A., Hrnjak - Murčić, Z., Jelenčić, J., *Polyethylene/nanoclays/zeolite nanocomposites in food packaging application*, *Zbornik radova Proceedings Matrib International Conference*, (2011) 95-97.

