

# Priprema i karakterizacija kompozita polietilena s metalnim oksidima

---

**Horvat, Nika**

**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://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:149:619883>

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

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



*Repository / Repozitorij:*

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



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU  
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE  
SVEUČILIŠNI DIPLOMSKI STUDIJ

Nika Horvat

## **DIPLOMSKI RAD**

Zagreb, srpanj 2018.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU  
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE  
SVEUČILIŠNI DIPLOMSKI STUDIJ

Nika Horvat

**PRIPREMA I KARAKTERIZACIJA  
KOMPOZITA POLIETILENA S METALNIM  
OKSIDIMA**

DIPLOMSKI RAD

Voditelj rada: doc. dr. sc. Ljerka Kratofil Krehula, FKIT

Članovi ispitnog povjerenstva: doc. dr. sc. Ljerka Kratofil Krehula, FKIT

prof. dr. sc. Emi Govorčin Bajsić, FKIT

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

Zagreb, srpanj 2018.

*Veliku zahvalu prvenstveno dugujem svojoj mentorici doc. dr. sc. Ljerki Kratofil Krehuli koja je posvetila svoje vrijeme izradi ovog diplomskog rada te mi pomogla mnogobrojnim savjetima.*

*Hvala mag. ing. oecoing. Ani Peršić na pomoći, strpljenju i utrošenom vremenu prilikom izrade eksperimentalnog dijela diplomskog rada.*

*Najveće hvala mojoj obitelji koja mi je omogućila, u prvom redu, studij na Fakultetu i pružila bezuvjetnu ljubav, podršku i motivaciju tijekom svih godina studiranja.*

*Hvala prijateljima i kolegama koji su ovo vrijeme studiranja učinili lakšim i zabavnim.*

# PRIPREMA I KARAKTERIZACIJA KOMPOZITA POLIETILENA S METALNIM OKSIDIMA

## SAŽETAK

Kompozitni materijali s polimernom matricom sve češće zamjenjuju mnoge klasične materijale. Modifikacija svojstava polimerne matrice može se ostvariti dodatkom metalnih oksida kao punila te se na taj način dobivaju kompozitni materijali željenih svojstava. Modifikacija ovisi o vrsti metalnih oksida, veličini i raspodjeli čestica te o masenom udjelu dodatka.

U ovom su radu pripremljeni uzorci kompozita polietilena niske gustoće (LDPE) s različitim vrstama metalnih oksida: PE + titanijev dioksid, PE + cinkov oksid, PE + silicijev dioksid. Isto tako, dobiveni su i uzorci čistog polietilena s nanocelulozom te polietilena s metalnim oksidima i nanocelulozom. Kako bi se ispitala svojstva pripremljenih uzoraka, koristile su se različite metode karakterizacije: FTIR spektroskopija, termogravimetrijska analiza, određivanje mehaničkih i barijernih svojstava te UV/Vis spektroskopija.

Rezultati pokazuju da se termička stabilnost polietilena povećava dodatkom metalnih oksida. Dodatak nanoceluloze kompozitu znatno poboljšava mehanička svojstva. Pri upotrebi LDPE/TiO<sub>2</sub> i LDPE/ZnO kompozita, mogu se dobiti materijali povećane otpornosti prema UV zračenju. Propusnost se povećava dodatkom aditiva osim u slučaju kompozita LDPE/TiO<sub>2</sub> koji pokazuje odlične rezultate.

**Ključne riječi:** kompoziti, metalni oksidi, polietilen

# PREPARATION AND CHARACTERIZATION OF POLYETHYLENE/METAL OXIDE COMPOSITE

## SUMMARY

Classic materials are recently often replaced with composite materials with polymer matrix. Modification of polymer properties can be performed with metal oxides in order to obtain composites with improved properties. Modification depends on type of metal oxide, size and distribution of particles and mass fraction.

In this paper composites of LDPE with metal oxides are prepared: PE + titanium dioxide, PE + zinc oxide, PE + silicon dioxide. There are samples with nanocellulose and nanocellulose with metal oxides prepared, as well. To test properties of prepared samples, following characterization methods were used: FTIR spectroscopy, thermogravimetric analysis, determination of mechanical and barrier properties and UV/Vis spectroscopy.

The results show that thermal stability is increased with addition of metal oxides. Addition of nanocellulose to composite improves mechanical properties. When LDPE/TiO<sub>2</sub> i LDPE/ZnO composites are used, materials with increased resistance to UV radiation can be obtain. Permeability is increasing with addition of fillers except in case of LDPE/TiO<sub>2</sub> composite.

**Key words:** composites, metal oxides, polyethylene

## SADRŽAJ

<b>1. UVOD</b> .....	<b>1</b>
<b>2. OPĆI DIO</b> .....	<b>2</b>
<b>2.1. POLIMERNI MATERIJALI</b> .....	<b>2</b>
2.1.1. Polietilen.....	2
2.1.1.1. Polietilen visoke gustoće, HDPE .....	4
2.1.1.2. Polietilen niske gustoće, LDPE.....	5
2.1.1.3. Linerani polietilen niske gustoće, LLDPE.....	6
2.1.1.4. Polietilen vrlo visokih molekulskih masa, UHMWPE .....	7
2.1.2. Polimerni kompoziti .....	8
2.1.2.1. Polimerni kompoziti polietilena s metalnim oksidima .....	8
<b>2.2. METALNI OKSIDI</b> .....	<b>10</b>
2.2.1. Titanijev dioksid, TiO <sub>2</sub> .....	10
2.2.2. Cinkov oksid, ZnO .....	11
2.2.3. Silicijev dioksid, SiO <sub>2</sub> .....	12
<b>2.3. NANOCELULOZA</b> .....	<b>13</b>
<b>2.4. METODE KARAKTERIZACIJE</b> .....	<b>15</b>
2.4.1. FTIR spektroskopija .....	15
2.4.2. Termogravimetrijska analiza.....	16
2.4.3. Određivanje mehaničkih svojstava.....	17
2.4.4. UV/Vis spektroskopija .....	18
2.4.5. Barijerna svojstva .....	19
<b>3. EKSPERIMENTALNI DIO</b> .....	<b>20</b>
<b>3.1. MATERIJALI</b> .....	<b>20</b>
<b>3.2. PRIPREMA UZORAKA</b> .....	<b>21</b>
3.2.1. Postupak umješavanja .....	21
3.2.2. Prešanje uzoraka.....	21
3.2.3. Priprema nanoceluloze .....	22
<b>3.3. METODE KARAKTERIZACIJE</b> .....	<b>22</b>
3.3.1. FTIR spektroskopija .....	22
3.3.2. Termogravimetrijska analiza.....	23

3.3.3.	Određivanje mehaničkih svojstava.....	23
3.3.4.	UV/Vis spektroskopija .....	24
3.3.5.	Barijerna svojstva .....	24
<b>4.</b>	<b>REZULTATI I RASPRAVA.....</b>	<b>26</b>
4.1.	FTIR spektroskopija .....	26
4.2.	Termogravimetrijska analiza .....	34
4.3.	Određivanje mehaničkih svojstava .....	36
4.4.	UV/Vis spektroskopija .....	38
4.5.	Barijerna svojstva.....	39
<b>5.</b>	<b>ZAKLJUČCI .....</b>	<b>40</b>
<b>6.</b>	<b>SIMBOLI .....</b>	<b>41</b>
<b>7.</b>	<b>LITERATURA .....</b>	<b>42</b>
<b>8.</b>	<b>ŽIVOTOPIS.....</b>	<b>46</b>



# 1. UVOD

Polimerni materijali pronalaze veliku primjenu u današnje vrijeme, globalno tržište polimera poraslo je s 5 milijuna tona u 1950-im godinama na gotovo 100 milijuna tona danas, od čega je čak 42 % polimera u primjeni za ambalažu za pakiranje.<sup>1</sup> Međutim, ponekad sam polimer nije najbolji odabir za pakiranje zato što, primjerice, ima veliku propusnost na kisik, ugljikov dioksid i vodenu paru. Bilo da se radi o pakiranju hrane ili nekih drugih tvari, nikako nije poželjno prodiranje vlage ili kisika jer to dovodi do kvarenja tvari upakiranih u ambalažu. U tom slučaju koriste se aditivi koji smanjuju propusnost, ali i druga svojstva materijala.

Polietilen je polimer koji ima dobra svojstva i relativno nisku cijenu te se često koristi kao materijal za široku upotrebu. Kako je već rečeno, sam polietilen ponekad ne zadovoljava sve uvjete te mu je potrebno modificirati svojstva kako bi se mogao primijeniti kao materijal pa mu se zbog toga dodaju određena punila, u ovom slučaju nanočestice metalnih oksida. Kompoziti polietilena s metalnim oksidima pronalaze različite primjene koje od njih zahtijevaju poboljšana svojstva, kao što su mehanička, električna, antibakterijska, UV blokirajuća, itd. Međutim, najveću primjenu pronalaze kao ambalažni materijali za koje je specifično antibakterijsko djelovanje, UV zaštita te nepropusnost prema kisiku i vlazi. Uz navedene vrste punila, pojavila se još jedna vrsta aditiva koja pokazuje dobar utjecaj na svojstva materijala – nanoceluloza. Nanoceluloza se pojavila prije otprilike dva desetljeća i pokazala se kao odlično punilo za polimerne kompozite jer poboljšava svojstva materijala, posebice mehanička svojstva.

U ovom su radu pripremljeni uzorci kompozita polietilena s metalnim oksidima (titanijev dioksid, cinkov oksid i silicijev dioksid) te polietilena s metalnim oksidima i nanocelulozom, prirodnim punilom koje uvelike utječe na mehanička svojstva materijala. Uz ispitivanje mehaničkih svojstava, ispitana su i barijerna svojstva materijala te su uzorci karakterizirani i FTIR spektroskopijom, termogravimetrijskom analizom i UV/Vis spektroskopijom.

## 2. OPĆI DIO

### 2.1. POLIMERNI MATERIJALI

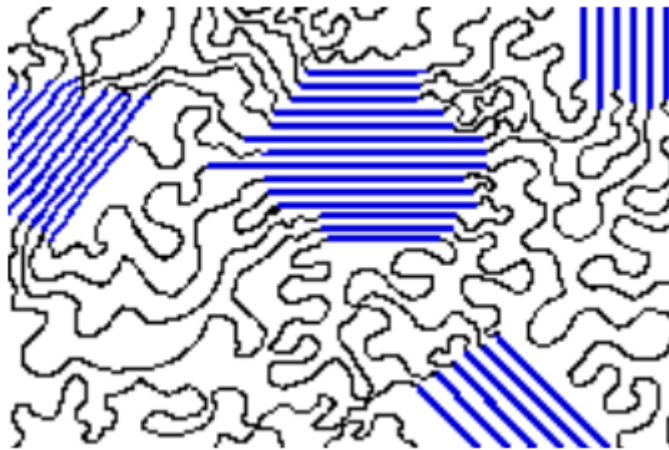
Polimeri su tvari velikih molekulskih masa (makromolekule) u kojima su mnogobrojne strukturne jedinice povezane kemijskim vezama. Riječ „poly“ znači – „mnogo“ što ukazuje na veliki broj ponavljanih jedinica, monomera, koji se reakcijama polimerizacije povezuju u makromolekulu (polimer).

Čisti polimer nema uvijek dobra svojstva pa se zbog toga dodaju različiti aditivi koji dotična svojstva poboljšavaju. Polimer i aditivi koji se dodaju čine polimerni materijal. S obzirom na svojstva polimera na koje utječu, aditivi se mogu podijeliti u različite grupe: dodaci koji poboljšavaju preradu, modifikatori mehaničkih svojstava (plastifikatori, punila...), modifikatori površinskih svojstava (antistatici), modifikatori optičkih svojstava (pigmenti, boje) i ostali dodaci (pjenila, usporivači gorenja...). Polimerni se materijali prerađuju različitim postupcima ovisno o željenom obliku proizvoda. S obzirom na područje primjene, ovi se materijali mogu podijeliti na: plastične mase, gume, premaze, veziva i tekstilna vlakna.<sup>2</sup>

#### 2.1.1. Polietilen

Polietilen (PE) najjednostavniji je poliugljikovodik, ujedno i jedan od najpoznatijih polimera današnjice. Industrijski se proizvodi polimerizacijom etilena,  $\text{CH}_2=\text{CH}_2$ , a laboratorijski se može dobiti i od diazometana,  $\text{CH}_2\text{N}_2$ .<sup>3</sup>

Budući da je struktura makromolekula polietilena jednostavna (izgrađena od  $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$  ponavljajućih jedinica), on će lagano kristalizirati iz otopine ili taljevine. Stupanj kristalizacije, odnosno udio kristalne faze prema amorfnoj, određuje temeljna svojstva materijala. Gledajući s morfološke razine, u komercijalnom polietilenu izmjenjuju se kristalna i amorfna područja (slika 1) stvarajući različite tvorevine, najčešće sferolite.

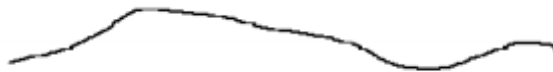


**Slika 1.** Amorfna i kristalna područja u polietilenu<sup>3</sup>

Stupanj kristalnosti ovisi o građi samih makromolekula. Lančane polietilenske makromolekule sadrže određen broj dugolančanih ili kratkolančanih bočnih skupina koje onemogućuju gusto slaganje lančanih segmenata i potpunu kristalizaciju. Dakle, povećavanjem granatosti makromolekula smanjuje se stupanj kristalnosti. Općenita mjera za granatost polietilenskih makromolekula određena je brojem metilnih skupina na 1000 C-atoma temeljnog lanca i iznosi do 80.<sup>3</sup> Dugolančana granatost kod polietilena iznosi samo do dvije skupine po makromolekuli temeljnog lanca dok se kratkolančana granatost sastoji od etilnih, metilnih, butilnih i vinilnih skupina.



**Slika 2.** Molekula razgranatog polietilena<sup>4</sup>



**Slika 3.** Molekula linearnog polietilena<sup>4</sup>

Stupanj kristalnosti proporcionalan je gustoći, koja se lako mjeri, te se svojstva polietilena i određuju prema njegovoj gustoći. S porastom gustoće raste talište, ali se poboljšavaju i razna svojstva materijala, u prvom redu mehanička. Povećavanjem gustoće polietilena linerano rastu modul elastičnosti, prekidna čvrstoća te puzanje, povećavaju se

krutost i tvrdoća, a postupno se smanjuje udarna žilavost. Međutim, u navedenom slučaju određena svojstva, kao što su propusnost na tekućine i plinove, savitljivost, prozirnost i žilavost, pokazuju drugačije ponašanje, odnosno smanjuju se. Iako HDPE ima dobru kemijsku postojanost, duljim izlaganjem određenom agensu i u kombinaciji s mehaničkim naprezanjem pokazuje određene fizikalne promjene (lom). Do loma dolazi unutar sferolita, kao i na graničnim površinama. Međutim, ovaj nedostatak može se potpuno ukoniti dodajući nekoliko postotaka elastomernih sastojaka ili komonomera kao što je vinil acetat.

Osim morfološke građe, na polietilen utječe i molekulska masa te njihova raspodjela. Brojčani prosjek relativnih molekulskih masa ( $\bar{M}_n$ ) polietilena iznosi 15 000 ... 40 000, maseni prosjek ( $\bar{M}_w$ ) 35 000 ... 180 000, a raspodjela oko 3 za vrlo usku, do 25 za vrlo široku raspodjelu.<sup>3</sup>

Polietilen se u komercijalne svrhe koristi kao tehnički materijal koji se svrstava u nekoliko tipova, ovisno o njegovoj gustoći odnosno molekulskoj masi, te ima različite primjene. Neki tipovi su: polietilen niske gustoće (engl. low density polyethylene, LDPE), linearni polietilen niske gustoće (engl. linear low density polyethylene, LLDPE), polietilen visoke gustoće (engl. high density polyethylene, HDPE) te polietilen ultra visoke molekulske mase (engl. ultra high molecular weight polyethylene, UHMWPE) koji se proizvodi u manjih količinama.

Sva navedena svojstva polietilena svrstavaju ga u važnije tehničke materijale široke primjene. Može se prerađivati svim postupcima prerade plastomera (rotacijsko lijevanje, ekstrudiranje, injekcijsko prešanje, itd...) dok je temperatura prerade obično od 180 do 280 °C.

#### 2.1.1.1. Polietilen visoke gustoće, HDPE

Polietilen visoke gustoće (HDPE) je plastomer koji na svom osnovnom lancu nema grane pa se naziva i linearni polimer (slika 4). Zbog svoje strukture, može se gusto pakirati što za rezultat ima smanjenu fleksibilnost. Dobra svojstva i niska cijena čine ga vrlo važnim tehničkim materijalom u industriji. Kao što mu i samo ime govori, ima visoku gustoću (0,941 – 0,960 gcm<sup>-3</sup>). HDPE je žilav i ima veliki modul elastičnosti te je bjelkasto prozirne boje. Toplinski je izolator pa se koristi u kabelskoj industriji za izolaciju žica. Ne propušta vodu i plinovite anorganske plinove, no ima malu propusnost za organske kapljevine i plinove. Talište HDPE-a je od 128 do 135 °C, a razgrađuje se pri temperaturama od 290 do 300 °C.<sup>5</sup> To je materijal koji ima potencijal za korištenje u vanjskim uvjetima stoga je potrebno ispitati kako se promjenom određenih bioloških uvjeta (temperatura, vlažnost, zračenje, itd...) utječe na njegova svojstva. Utjecaj temperature na krutost polimera vrlo je važan parametar kojeg je

potrebno pratiti prilikom korištenja HDPE-a kao konstrukcijskog materijala. Promjena svojstava takvog materijala, kao što su električne karakteristike, mehanička snaga ili same dimenzije može se dogoditi ukoliko je prisutna vlaga u zraku. Općenito, propusnost plastike ovisi o kristalnosti, orijentaciji molekula, krutosti lanca, slobodnom volumenu, temperaturi i osjetljivosti na vlagu.<sup>6</sup> Polietilen visoke gustoće većinom je kristalasti materijal (više od 90%). Polietilen visoke gustoće prvi je put dobiven 1890. godine iz diazometana, a njegova komercijalna proizvodnja započela je 1956. godine u tvrtki Phillips Petroleum Co.<sup>5</sup> U današnje vrijeme, HDPE se može dobiti polimerizacijom u otopini, suspenzijskom polimerizacijom i polimerizacijom u plinskoj fazi.

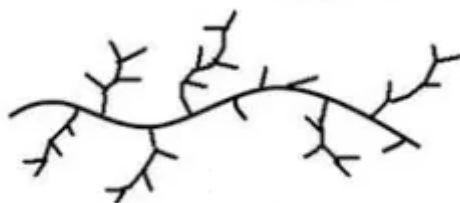
HDPE se primarno koristi za izradu boca za mlijeko, posude od šampona, kao i kuhinjsko posuđe te boce za motorna ulja.<sup>7</sup>



**Slika 4.** Polietilen visoke gustoće, HDPE<sup>8</sup>

#### 2.1.1.2. Polietilen niske gustoće, LDPE

Polietilen niske gustoće, LDPE u svom osnovnom lancu sadrži grane makromolekula što ga čini razgranatim polimerom (slika 5). Zbog svoje strukture, makromolekula nije moguće gusto pakirati te je zato ovaj polimer fleksibilniji od polietilena visoke gustoće. Gustoća ovog polimera kreće se između  $0,910$  i  $0,925 \text{ gcm}^{-3}$ . S mehaničkog gledišta, LDPE je žilav materijal, visokog modula elastičnosti. Lako se prerađuje svim postupcima prerađivanja polimera zbog svoje niske viskoznosti čak i pri velikim brzinama smicanja. Fizikalna svojstva ovise o molekulskoj masi i njenoj raspodjeli, te o stupnju i načinu grananja makromolekula.



**Slika 5.** Polietilen niske gustoće, LDPE<sup>8</sup>

Tvrdoća, krutost, tvrdća, kemijska otpornost, temperatura mekšanja ovise o kristalnosti polietilena. Navedena svojstva povećavaju se povišenjem gustoće, odnosno

smanjenjem broja kratkolančanog grananja u polimeru, dok se propusnost na tekućine i plinove, žilavost i čvrstoća smanjuju.<sup>9</sup> LDPE je djelomično kristalasti materijal (manje od 50-60%), prevladavaju amorfnu područja. Kemijski je inertan, ne otapa se niti u jednom otapalu pri sobnoj temperaturi, no bubri u određenim otapalima, npr. benzen. Uslijed izlaganja vanjskim uvjetima, svjetlu i kisiku, dolazi do starenja materijala što za posljedicu ima gubitak dobrih mehaničkih svojstava.

Polietilen niske gustoće nastaje radikalskom polimerizacijom etilena. Radikalni mehanizam pospešuje granatost makromolekula te se zato LDPE naziva i razgranati polietilen.<sup>4</sup>

Polietilen niske gustoće najčešće se primjenjuje za izradu različitih folija, vrećica različitih oblika i veličina namijenjenih za pakiranje i nošenje, vreća za smeće. Također služi kao i ambalaža za čuvanje hrane te pakiranje prehrambenih proizvoda.

### 2.1.1.3. Linerani polietilen niske gustoće, LLDPE

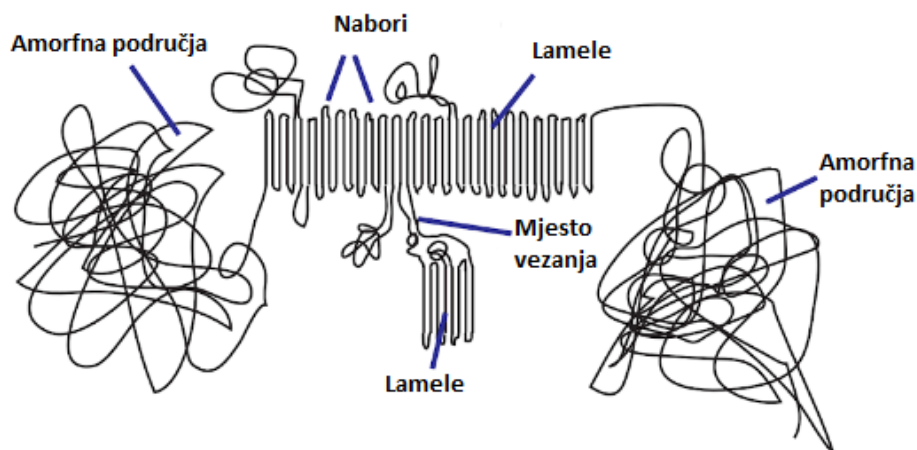
Linerani polietilen niske gustoće, LLDPE jedan je od prilagodljivijih polimernih materijala. LLDPE ima mnogo kratkih grana makromolekula na glavnom lancu i užu raspodjelu molekulske mase što rezultira i drugačijim reološkim svojstvima (slika 6). Zbog navedenih karakteristika, LLDPE je manje osjetljiv na smicanje odnosno ima veću viskoznost od LDPE-a te zahtijeva višu temperaturu prerade. Gustoća ovog polimera je 0,925 – 0,940 g cm<sup>-3</sup>. Linearni polietilen niske gustoće fleksibilniji je i ima veću vlačnu čvrstoću od polietilena niske gustoće (LDPE) pa se koristi u drugim polimernim mješavinama kako bi povećao fleksibilnost i čvrstoću materijala. LLDPE se dobiva modifikacijom etilena s maksimalno 10 % viših  $\alpha$  – olefina kao što su buten, heksen itd. Za razliku od LDPE-a, koji se proizvodi u visokotlačnom procesu bez katalizatora, LLDPE se proizvodi niskotlačnim procesom u plinskoj fazi u komori s tekućim otapalima ili u suspenziji.<sup>10</sup> Linerani polietilen niske gustoće koristi se za izradu plastičnih vrećica i omota, isto kao i cijevi te za izolaciju žica. Također se koristi kao sirovina prilikom injekcijskog i rotacijskog prešanja i puhanja.<sup>11</sup>



**Slika 6.** Linerani polietilen niske gustoće, LLDPE<sup>8</sup>

#### 2.1.1.4. Polietilen vrlo visokih molekulskih masa, UHMWPE

Polietilen vrlo visokih molekulskih masa, UHMWPE, kako mu i sam naziv govori, poliolefinska je smola koja ima vrlo visoku molekulsku masu i to između 2 i 5 milijuna  $\text{g mol}^{-1}$ . Za usporedbu, molekula HDPE-a ima između 700 i 1800 monomera dok molekula UHMWPE sadrži između 100 000 i 250 000 monomera. Dugi lanci makromolekula daju UHMWPE-u visoku vlačnu čvrstoću te, što su duži, bolje prenose opterećenje i jačaju međumolekulske interakcije. Zbog toga je ovakav materijal tvrd i ima najveću udarnu žilavost od svih vrsta polietilena. Gustoća UHMWPE-a iznosi  $0,928 - 0,941 \text{ gc m}^{-3}$ .<sup>12</sup> Nema miris, okus i neutrovan je. Ima visoku otpornost na korozivne medije osim na oksidirajuće kiseline i hidrofoban je i veoma otporan na abraziju. UHMWPE se može predočiti kao veoma zapetljana špageta, dulja od jednog kilometra. Povećanjem temperature raste i unutarnja energija molekula i dolazi do gibanja lanca. Ukoliko se hladi na temperaturu nižu od temperature taljenja, lanac polietilena ima sklonost rotacije oko C – C veza stvarajući nabore koji smetaju formiranju kristalastih nakupina, tzv. lamela. Lamelle su ugrađene unutar amornog područja molekule i mogu doći u kontakt s drugim lamelama i tako vezati molekule. Na slici 7 prikazana su opisana morfološka svojstva.<sup>13</sup>



**Slika 7.** Morfološka svojstva UHMWPE-a<sup>13</sup>

UHMWPE ima raznoliku primjenu. Koristi se za preradu hrane, obrade otpadnih voda, izradu rukavica otpornih na rezanje i abraziju, itd. UHMWPE vlakna koriste se i za izradu madraca, sjedala, stolnjaka, čak i obične odjeće ali i materijala sa specifičnim svojstvima (npr. neprobojni materijali).

## 2.1.2. Polimerni kompoziti

Polimerni kompoziti su materijali koji se sastoje od dvije ili više kemijski i fizički različitih faza koje imaju jasno izraženu međupovršinu. Ovisno o primjeni i željenim svojstvima, koriste se različite kombinacije materijala i aditiva. Kompoziti postaju vrlo bitni za svakodnevni život jer imaju odlična svojstva, malu masu, otpornost na koroziju, zamor itd. Koriste se u avionskoj industriji za izradu avionskih struktura, elektronskih kutija za medicinsku opremu te za kućansku upotrebu. Temeljna razlika između mješavina i kompozita je ta što dvije glavne faze ostaju prepoznatljive u kompozitima dok u mješavinama to ne mora biti slučaj. Najvažniji polimerni kompoziti nađeni su u prirodi i poznati su pod nazivom prirodni kompoziti. Kompoziti su kombinacija materijala koji se razlikuju u svom sastavu i oni zadržavaju vlastita svojstva i u kompozitima dajući tako određenu mehaničku čvrstoću ili krutost materijalu.

Kompozitni materijal sastoji se od matrice i disperzne faze, punila. Matrica je primarna, kontinuirana faza koja se proteže kroz cijeli materijal dok je punilo diskontinuirano raspoređeno unutar matrice. Punilo je obično jače nego matrica pa se još i naziva ojačavalom. S obzirom na vrstu matrice, kompoziti se mogu podijeliti na kompozite s polimernom, keramičkom i metalnom matricom. S obzirom da imaju nisku cijenu i metode dobivanja, kompoziti s polimernim matricama vrlo su popularni i često primjenjivani. Kada bi se kao strukturni materijal prilikom gradnje uzeo čisti polimer, tada bi njegovo korištenje bilo ograničeno zbog lošijih mehaničkih svojstava, snage, modula i udarne žilavosti. Kakva vrsta polimerne matrice (termoplast, termoset ili elastomer) će se odabirati, ovisi o primjeni tog materijala i njegovim svojstvima. Glavne prednosti polimernih matrica su niska cijena, laka prerada, dobra kemijska otpornost itd.<sup>14</sup>

Postupci proizvodnje kompozita su izravno prešanje, membransko oblikovanje, injekcijsko prešanje, pultrudiranje, oblikovanje valjcima itd.

### 2.1.2.1. Polimerni kompoziti polietilena s metalnim oksidima

Polietilen se može kombinirati s različitim punilima, tako i s metalnim oksidima. Ovisno o željenim učincima, treba obratiti pozornost na vrstu metalnog oksida i njegovo maseni udio, veličinu i oblik čestica te raspodjelu veličina čestica. Za kompozite polimernih materijala i nanočestica metalnih oksida, bitna je primjena u pakiranju hrane, npr. u obliku



ambalažnog materijala poboljšanih antibakterijskih svojstava i otpornosti na atmosferske utjecanje (vlaga, UV zračenje). Neki kompoziti izuzetni su fotokatalizatori koji mogu služiti za pročišćavanje otpadnih voda. Koriste se i za konstrukcijske dijelove automobila koji su otporni na mehaničko trošenje te za materijale otporne na radioaktivno zračenje.<sup>15</sup>

Titanijev dioksid dodaje se polietilenu kako bi se dobio kompozit s dobrim fotokatalitičkim djelovanjem. Kao fotokatalizator, titanijev dioksid može se koristiti kako bi oksidirao onečišćenja u otpadnim vodama te bi se kao rezultat dobila pročišćena voda. Takav kompozit u pravilu ima poboljšana mehanička svojstva. Može se koristiti i u medicinske svrhe. Polietilen u kombinaciji s titanijevim dioksidom ima dobro UV blokirajuće svojstvo na način da apsorbira štetno, UV zračenje i emitira ga pretežno u obliku topline.

Jedna od važnijih primjena kompozita polietilena i metalnih oksida je u prehrambenoj industriji gdje se koristi kao ambalaža za pakiranje hrane. Budući da se radi o hrani, glavnoj ljudskoj potrebi, ambalaža u koju se pakira treba biti inertna, otporna na mehaničko trošenje i sigurna za zdravlje. Naime,  $\text{TiO}_2$  ima odlično antibakterijsko djelovanje i netoksičan je što ga čini odličnim izborom za navedene primjene.<sup>16</sup>

Dodatkom cinkovog oksida u polietilensku matricu mijenjaju se određena svojstva: električna provodnost, antibakterijska svojstva, mehanička, optička, katalitička itd. Navedeni kompozit ima široku primjenu i u elektronskoj industriji jer pokazuje odlična izolacijska svojstva te se koristi u različitim električnim uređajima i slično. Na izolacijska svojstva, utječe količina dodanog cinkovog oksida, površina i veličina čestica.<sup>17</sup> Kao i titanijev dioksid, tako i cinkov oksid ima antibakterijsko djelovanje te se nanošenjem na sloj polietilena dobiva dobar materijal za pakiranje hrane, ambalažu.  $\text{ZnO}$  djeluje blokirajuće prema UV zračenju te se njegovim dodatkom u polietilensku matricu sprečava degradiranje materijala.

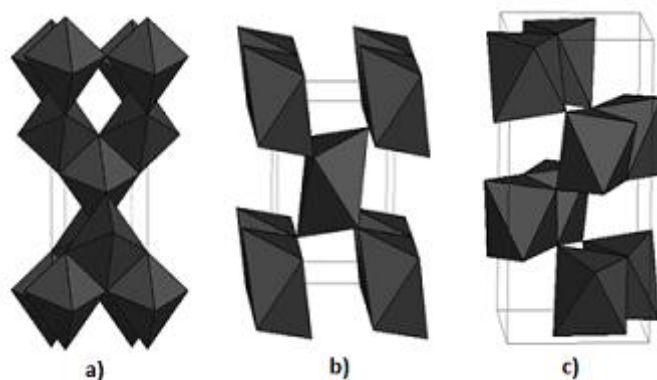
Silicijev dioksid dodaje se polietilenu čime se utječe na mehanička i toplinska svojstva materijala. Može se dodati zasebno, no najčešće se dodaje u kombinaciji s imobiliziranim nanočesticama drugih metala. Glavni zahtjev prilikom proizvodnje kompozita polietilena i silicijevog dioksida dobra je dispergiranoost  $\text{SiO}_2$  unutar matrice. Dodavanjem srebra ili bakra sprečava se aglomeracija čestica. Antibakterijsko djelovanje ovog kompozita nije zavidno te se koriste drugi metalni oksidi za poboljšavanje tog svojstva.

## 2.2. METALNI OKSIDI

Metalni oksidi koriste se u velikoj mjeri kao punila za poliolefine, PVC, PS i druge polimere te tvore kompozite poboljšanih svojstava u odnosu na početna svojstva samog polimera. Metalni oksidi imaju neka svoja svojstva te se primjenjuju ovisno o tome što se želi poboljšati u polimeru a da se prilikom toga ne izgubi lakoća prerade, mala težina ili rastezljivost. Dodatak punila donosi nova optička, fizikalna, mehanička, električna i druga svojstva.

### 2.2.1. Titanijev dioksid, $\text{TiO}_2$

Titanijev dioksid ( $\text{TiO}_2$ ) je stabilan, nehlapljiv, ekstremno netopljiv i netoksičan spoj.  $\text{TiO}_2$  je amfoternog karaktera, iako je više kiseo nego bazni te može postojati u prirodi u tri različite kristalne modifikacije; anatas, brukit i rutil (slika 8).<sup>18</sup> Termodinamički je najstabilnija modifikacija rutila na svim temperaturama i tlaku ispod 60 kbar. Pri temperaturama od 700 – 1000 °C odvija se transformacija rutila u anatas i to ovisno o sadržaju nečistoća i veličini kristala. Titanijev dioksid može se proizvesti sulfatnim ili klornim postupkom. Izbor postupka ovisi o određenim faktorima kao što su dostupnost sirovine, trošak prijevoza i odlaganja otpada. Sulfatni postupak je nešto jednostavniji i iz njega se mogu dobiti modifikacije titanijevog dioksida. Klornim postupkom dobiva se veća čistoća  $\text{TiO}_2$ .



**Slika 8.** Kristalne modifikacije  $\text{TiO}_2$ : a) anatas, b) rutil, c) brukit<sup>19</sup>

Budući da je kemijski inertan, netoksičan, niske cijene te velikog indeksa loma i drugih povoljnih površinskih svojstava, titanijev dioksid ima vrlo veliku primjenu.<sup>20</sup> Zbog velikog indeksa loma i sjaja,  $\text{TiO}_2$  je najšire korišten bijeli pigment te ima viši indeks loma od dijamanta. Osim što daje bijelu boju tekućinama ili pastama, titanijev dioksid koristi se i kao sredstvo za zamućivanje kako bi tvari učinio neprozirnim. Upotrebljava se i kao

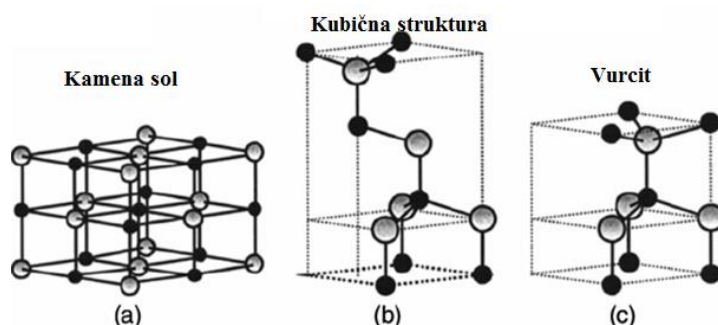
fotokatalizator, odnosno za fotokatalitičko razlaganje organskih materijala u vodi, radikalskim mehanizmom lančane reakcije. U obliku praha stavlja se u onečišćeni vodeni medij i dalje se tretira zračenjem (slika 9). Još jedna uspješna postojeća upotreba titanijevog dioksida je kao senzor plina zato to može promijeniti svoju električnu provodnost uslijed adsorpcije plina kao i poluvodiči  $\text{SnO}_2$  i  $\text{ZnO}$ . Za sada se najviše koristi kao senzor plina kisika.



**Slika 9.**  $\text{TiO}_2$  prah<sup>21</sup>

### 2.2.2. Cinkov oksid, $\text{ZnO}$

Cinkov oksid ( $\text{ZnO}$ ) je anorganski spoj koji je najčešće u obliku bijelog praha, isto kao i titanijev dioksid.  $\text{ZnO}$  posjeduje odlična kemijska, mehanička, optička, električna i magnetska svojstva. Uz dobro definiranu kristalnu strukturu, cinkov oksid kristalizira u tri oblika; heksagonska struktura, kubična struktura i nešto rjeđe, struktura kamene soli (slika 10). Na sobnoj temperaturi najstabilnija je heksagonska struktura, vurcit.



**Slika 10.** Kristalne strukture cinkovog oksida: (a) kubična struktura kamene soli, (b) kubična struktura, (c) heksagonska struktura (vurcit)<sup>22</sup>

Cinkov oksid može se dobiti različitim postupcima kao što su termičko taloženje ili hidrotermička sinteza. Prilikom sinteze potrebno je obratiti pozornost na određene faktore

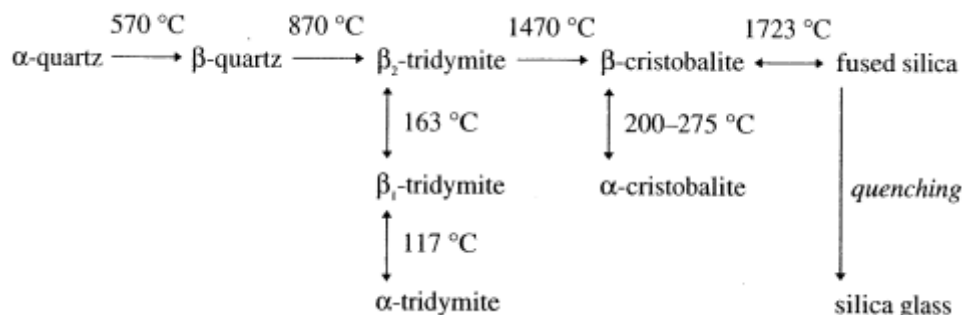
kako bi se dobila što bolja raspodjela veličine čestica, što ima veliki utjecaj na njegova svojstva i primjenu. ZnO je mekan materijal te se ovisno o orijentaciji kristala mijenjaju i njegova svojstva. Poluvodič koji ima dobra električna i optička svojstva te veliku kemijsku, toplinsku i elektrokemijsku stabilnost. Poluvodiči n-tipa, odnosno poluvodiči koji mogu voditi struju pod utjecajem električnog polja, zahvaljujući vodljivosti donorskih elektrona imaju širu energiju zabranjene zone i veću pokretljivost elektrona.<sup>22</sup> Cinkov oksid ne djeluje loše na okoliš kao ni na žive organizme stoga nalazi primjenu u svakodnevnom životu. Razlog tome je i relativno niska cijena u odnosu na druge materijale korištene u slične svrhe. Koristi se za mineralizaciju zagađivača okoliša. Svoju primjenu nalazi i kao fotokatalizator zbog energije zabranjene zone koja iznosi 3,2 eV. Budući da ima visoku vrijednost indeksa loma, termičku provodnost te mnogo antibakterijskih osobina, koristi se kao punilo različitim materijalima, npr. guma ili plastika. Koristi se u dodacima za hranu, žitaricama i hrani za životinje.

### 2.2.3. Silicijev dioksid, SiO<sub>2</sub>

Silicijev dioksid, koji se naziva još i silika, metalni je oksid koji u prirodi može postojati u kristalnoj i u amorfnoj fazi. Kristalne modifikacije silike su  $\alpha$ -kvarc,  $\beta$ -kvarc,  $\alpha$ -tridimit,  $\beta$ -tridimit,  $\alpha$ -kristobalit,  $\beta$ -kristobalit, keatit, koesit i stišovit. Kvarc je najrasprostranjenija forma silike te se taj naziv često koristi umjesto općeg naziva kristalne silike.<sup>23</sup>

Osnovna građevna jedinica amorfnih i kristalnih formi silike su SiO<sub>4</sub><sup>-</sup> tetraedri, osim kod stišovita pri visokom tlaku koji tada tvori oktaedarsku strukturu. Kristalni silicijev dioksid ima pravilno raspoređene tetraedre koje povezuje jedan kisikov atom. SiO<sub>4</sub><sup>-</sup> tetraedri mogu se orijentirati i mijenjati svoj položaj čime nastaju različite polimorfne modifikacije. Veza Si – O djelomično je ionskog karaktera i njena udaljenost iznosi 0,161 – 0,162 nm, dok je udaljenost između O – O atoma 0,264 nm. Kod amorfnih modifikacija silike, SiO<sub>4</sub><sup>-</sup> tetraedri koji dijele jedan kisikov atom, imaju nasumičnu orijentaciju i ne postoji određena periodičnost. Amorfne silike razlikuju se u obliku i veličini čestica, poroznoj strukturi i sadržaju zaostale vode. Stabilnost polimorfnih modifikacija silike ovisi o tlaku i temperaturi. Na sobnoj temperaturi,  $\alpha$ -kvarc je jedina termodinamički stabilna modifikacija kristalnog silicijevog dioksida.  $\alpha$  i  $\beta$  modifikacije ukazuju na nisko- ili visokotemperaturne faze, odnosno  $\alpha$  faza na višim temperaturama prelazi u  $\beta$  fazu određene modifikacije. Tridimit i kristobalit formiraju se na višim temperaturama, a koesit i stišovit pri višim tlakovima.

Pretvaranje jednog kristalnog oblika u drugi zahtjeva pucanje Si – O veza i stvaranje novih. Na slici 11 prikazan je shematski prikaz pretvaranja jednih polimorfnih modifikacija u druge s obzirom na temperaturu.



**Slika 11.** Shematski prikaz polimorfnih modifikacija<sup>24</sup>

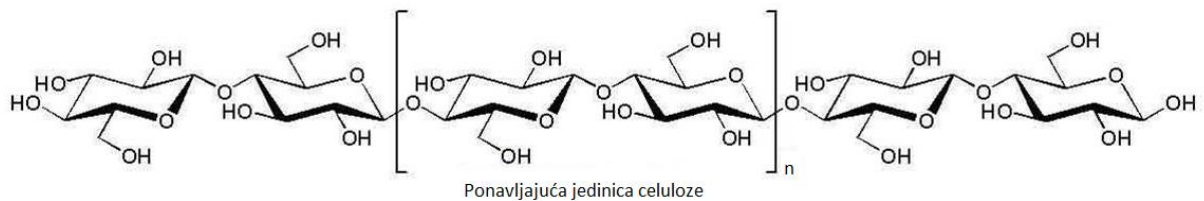
Silika je slabo topljiva u vodi, a s obzirom na morfologiju, topljivost je veća u amorfnim modifikacijama. Također, na topljivost utječu pH, temperatura, prisutnost tragova metala te veličina čestica. Površina silike reagira s vodenom parom iz zraka formirajući površinski sloj silanola i taj proces može biti ekstrmno spor ili jako brz.<sup>24</sup>

Tri pretežne vrste komercijalne silike su pijesak i šljunak, kristali kvarca i dijatomejska zemlja. Iako se pijesak koristi za različite svrhe, najvažnija funkcija mu je u proizvodnji stakla, a koriste se i u keramici, ljevaonicama, itd. Kvarc se koristio tisućama godina za nakit, kao dragulj te veliku primjenu ima i u elektronskoj i optičkoj industriji. Dijatomejska zemlja koristi se kao punilo u bojama, sintetičkim gumama, papirima i prašcima za čišćenje.<sup>23</sup>

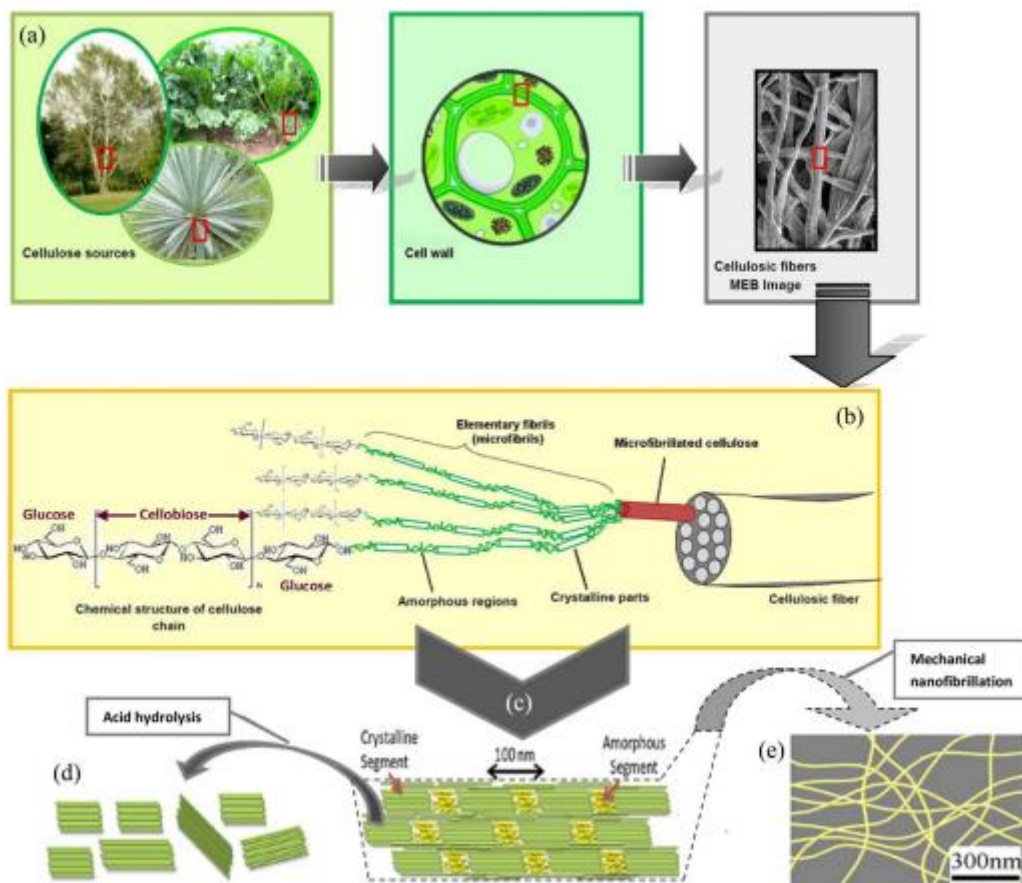
### 2.3. NANOCELULOZA

Polimerni kompoziti široko su upotrebljavani u industriji zbog čega se od njih očekuju izvanredna svojstva. Nanoceluloza se pojavila prije otprilike dva desetljeća i pokazala se kao odlično punilo za polimerne kompozite jer poboljšava strukturna i funkcionalna svojstva materijala. Nanoceluloza je samo jedna vrsta celuloznih punila, uz celulozna vlakna, mikrovlakna i makrovlakna. Međutim, nanoceluloza se zbog veličine svojih čestica pokazala kao bolje punilo, potrebno u manjim količinama. Ima visoki stupanj kristalnosti zbog čega je i termički stabilnija i ima veću mehaničku čvrstoću od makro/mikro vlakana. Nanoceluloza se može ekstrahirati iz mnogih biljnih izvora, drvnih (meko, tvrdo drvo) ili nedrvnih (juta,

pamuk). Ukoliko se ekstrahira iz biljaka koje često imaju heterogenu strukturu, nanoceluloza nije kvalitetna kao kod ekstrakcije direktno iz čistog izvora celuloze. Zbog toga je potrebno dobro poznavati morfologiju biljnog izvora kako bi se dobio visokokvalitetan produkt uz niske cijene postupka. Celuloza je glavna građevna jedinica nanoceluloze. Općenito, celuloza je polisaharid sastavljen od linearno povezanih jedinica D – glukoze.<sup>25</sup> Na slici 12 prikazana je struktura celuloze s naznačenom ponavljajućom jedinicom.



**Slika 12.** Struktura celuloze<sup>26</sup>



**Slika 13.** Shematski prikaz nastanka nanoceluloze<sup>25</sup>

Nanoceluloza se dobiva degradacijom celuloze. Glavni postupci dobivanja su kiselinska hidroliza i mehaničko mljevenje. Amorfnja područja celuloze odgovorna su za poprečno cijepanje mikrovlakana u nanovlakna u kiselinskoj atmosferi. Mehaničkim postupkom moguće je dobiti vlakna nanoceluloze nakon nekoliko ciklusa podvrgavanja suspenzije vlakana visokoenergetskom procesu. Na slici 13 shematski je prikazano nastajanje nanoceluloze iz biljnog izvora, celuloze (a)<sup>27</sup> i celuloznog vlakna (b)<sup>27</sup>, preko mikroceluloze sastavljene od kristalne i amorfne faze (c)<sup>28</sup>, do nanokristala celuloze dobivenih kiselinskom hidrolizom (d)<sup>28</sup> i do nanoceluloze dobivene mehaničkim postupkom<sup>29</sup>. Nanoceluloza ima izvandrednu vlačnu čvrstoću, veliku krutost, toplinsku stabilnost, malo defekata, niski koeficijent termičkog rastezanja i malu gustoću. Navedena svojstva nanoceluloze mogu značajno utjecati na mehaničko – toplinska svojstva polimernih kompozita s nanocelulozom. Nanoceluloza djeluje kao ojačavajući konstituent prenoseći naprezanje u kompozitu čemu pridonosi velika gustoća hidroksilnih grupa. Prema tome, jako vezanje između nanoceluloze i polimerne matrice može se uspostaviti međupovršinskim vodikovim vezama koje dopuštaju prijenos primijenjenog naprezanja od matrice do punila.<sup>30</sup> Mehanička svojstva materijala variraju s promjenom temperature i gubitak mehaničkih svojstava dovodi do ograničene upotrebe materijala stoga je potrebno provoditi razne analize kako bi se ovaj problem riješio.

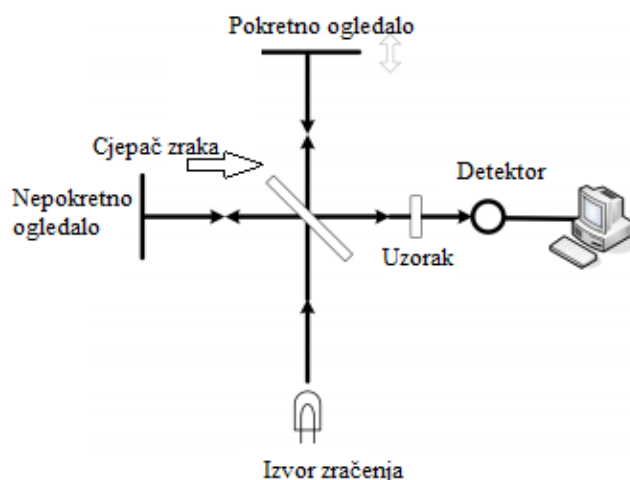
## **2.4. METODE KARAKTERIZACIJE**

Karakterizacija materijala podrazumijeva određivanje svojstava određenih materijala s ciljem utvrđivanja područje primjene. Karakterizacija se provodi na temelju dobivenih informacija o kemijskom sastavu i strukturi materijala. Metode kojima se karakterizira proizvod mogu biti spektroskopske (nuklearna magnetska rezonancija (NMR), infracrvena spektrofotometrija sa Fourier-ovom transformacijom (FTIR), ultraljubičasta spektroskopija (UV)), toplinske (diferencijalna pretražna kalorimetrija (DSC), termogravimetrijska analiza (TGA), dinamička mehanička analiza (DMA)), mikroskopske (pretražna elektronska mikroskopija (SEM), transmisijska elektronska mikroskopija (TEM)), kemijske (određivanje topljivosti, propusnosti, gorivosti) i ostale.<sup>31</sup>

### **2.4.1. FTIR spektroskopija**

Infracrvena spektroskopija s Fourier-ovom transformacijom spektroskopska je tehnika koja daje informacije o kemijskom sastavu određene tvari, strukturi i konformacijama. Ovom

tehnikom vrši se i identifikacija materijala zato što će različita tvar u materijalu dati različiti infracrveni spektar. Infracrveno svjetlo većih je valnih duljina od vidljivog dijela spektra (zračenje valnih duljina većih od 800 nm). Ukoliko se uzorak postavi u infracrveni spektrometar i izloži kontinuiranoj promjeni valnih duljina infracrvenog zračenja, doći će do apsorpcije svjetla kad će njegovo upadno zračenje odgovarati energiji vibracija veze u molekuli. Prilikom apsorpcije elektromagnetskog zračenja, u molekuli se pobuđuju elektroni i ona počinje vibrirati i to rezultira pojavom apsorpcijskog maksimuma na spektrogramu. Atomi u molekuli različito su smješteni pa će na infracrveni spektrometar bilježiti područja savijanja i istežanja u molekuli na različitim valnim duljinama. Kako će molekula vibrirati, ovisi o vrsti veze i samoj okolini. Uz valnu duljina na kojoj se pojavljuje apsorpcijski maksimum, važan je i oblik maksimuma koji pomaže u identifikaciji određenih skupina. Određene skupine atoma dat će u bilo kojem spoju apsorpcijski maksimum u približno istom području frekvencija. Prednost FTIR-a je što se može snimiti dobar spektar s malom količinom uzorka. Dobiveni spektri matematički se obrađuju Fourierovim transformacijama.<sup>22</sup>



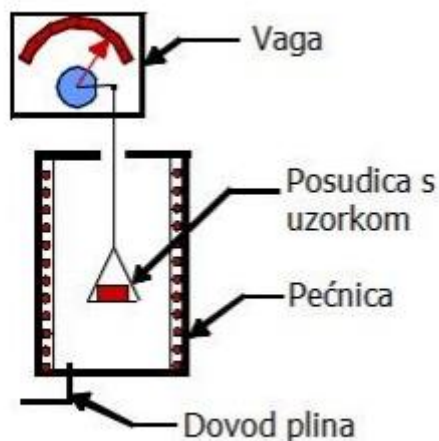
Slika 14. Shematski prikaz FTIR instrumenta<sup>32</sup>

#### 2.4.2. Termogravimetrijska analiza

Termogravimetrijska analiza (TGA) metoda je toplinske analize koja mjeri promjenu mase uzorka kao funkciju temperature ili vremena. Ovom metodom moguće je odrediti sastav uzorka, odrediti udio organskog dijela, udio aditiva te kinetiku i mehanizam razgradnje. Uređaj pomoću kojeg se mjere navedeni parametri naziva se termovaga (slika 15). Termovaga sadrži zdjelicu na koju se stavlja uzorak i povlači se unutar pećnice gdje se kontrolirano



zagrijava. Preciznost vage održava se toplinskim štitovima i propuhivanjem inertnog plina kroz kućište dok se stalna temperatura održava termostatom. Uz inertni plin, u kućište se može upuhivati i neki drugi plin kako bi se stvorila željena atmosfera u kojoj bi se pratilo ponašanje uzorka.<sup>33</sup>



**Slika 15.** Jednostavni shematski prikaz TGA uređaja<sup>34</sup>

TGA uređaj može se zagrijati do temperature od 2000 °C te se može kombinirati i s drugim tehnikama kao što je DSC (diferencijalna pretražna kalorimetrija). Kako rezultat mjerenja TGA metodom, dobije se krivulja na grafičkom prikazu ovisnosti mase o temperaturi ili vremenu.

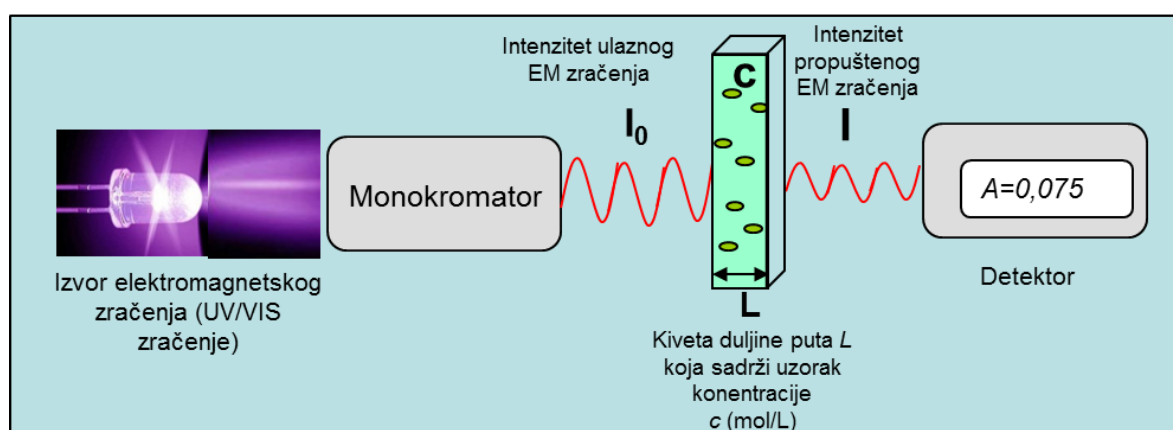
### 2.4.3. Određivanje mehaničkih svojstava

Mehanička svojstva materijala posljedica su same strukture materijala. Mehanička svojstva, odnosno strukturno stanje dobiva se obradom materijala različitog sastava određenim tehnološkim postupcima. Ukoliko se radi o idelanim tvarima, moguće je unaprijed proračunati mehanička svojstva s obzirom na njihovu mikrostrukturu. Karakteristike svakog pojedinog materijala su naprezanje, deformacija, čvrstoća, tvrdoća, i trošenje. Naprezanje je sila po jedinici površine dok je deformacija promjena oblika (produljenje) prilikom djelovanja sile. Youngov modul predstavlja krutost materijala i izražava se kao omjer napreznja i deformacije. Elastičnost se može definirati kao svojstvo materijala koji se nakon prestanka djelovanja sile vraća u početni položaj. Čvrstoća je mjera otpornosti materijala na lom dok je tvrdoća otpornost materijala na udubljenja.<sup>35</sup> Navedena osnovna mehanička svojstva ispituju se statičkim vlačnim pokusom u kojima se ispitni uzorak

kontinuirano vlačno opterećuje do loma. Prilikom izvođenja testa kontinuirano se bilježi sila i produljenje te se iz tih podataka dobije dijagram *sila – produljenje*.

#### 2.4.4. UV/Vis spektroskopija

UV/Vis spektroskopija temelji se na apsorpciji elektromagnetskog zračenja vidljivog i ultraljubičastog dijela spektra. Prilikom apsorpcije tog zračenja dolazi do pobuđivanja elektrona u molekuli iz osnovnog u pobuđeno stanje. UV svjetlost odgovara valnim duljinama od 200 do 400 nm, a vidljivi dio spektra valnim duljinama od 400 do 800 nm. Spektrofotometrom se mjeri intezitet svjetla koji je prošao kroz uzorak i uspoređuje se s intenzitetom upadnog zračenja (slika 16). Intenzitet apsorbiranog zračenja proporcionalan je koncentraciji tvari koja se nalazi u uzorku. Svaki spektrofotometar sastoji se od nekoliko glavnih dijelova, a to su izvor zračenja, držač uzoraka, monokromator i detektor. Monokromator propušta zračenje i postoji mogućnost promjene valne duljine zračenja. Ukoliko spektrofotometar ima samo jedan snop svjetlosti, naziva se jednozračni dok dvozračni spektrofotometar ima upadni snop koji se prije prolaska dijeli na referentni snop i snop koji prolazi kroz uzorak. Najčešće se analiziraju vodene otopine uzoraka koje se stavljaju u kvarcne kivete koje propuštaju vidljivo i blisko ultraljubičasto zračenje. Tehnika nije ograničena samo za tekuće uzorke već se mogu analizirati i kruti i plinoviti uzorci. Uzorak će apsorbirati samo zračenje određene frekvencije koje odgovara energiji točno određene veze u spoju dok će ostalo zračenje proći nesmanjenog intenziteta.<sup>22</sup>



Slika 16. Shema principa rada UV/Vis spektrofotometra<sup>36</sup>

#### 2.4.5. Barijerna svojstva

Uz klasičnu karakterizaciju materijala, potrebno je, također, odrediti kakva će biti interakcija materijala i tvari koja se pakira u određeni materijal. Na primjer, to može biti hrana. Naime, poželjno je da materijal ima dobra barijerna svojstva jer bi u protivnom došlo do migracija zraka ili vlage što bi rezultiralo stvaranjem različitih mikroorganizama na hrani čime bi postala neiskoristiva za daljnju upotrebu.

Migracija plinovitih komponenata kroz materijal događa se molekularnom difuzijom Fickovim zakonom. Barijerna svojstva uključuju permeabilnost materijala prema plinovima, tekućinama i otopljenim tvarima i definirana su s tri koeficijenta: permeabilnost, solubilitet i difuzija.<sup>37</sup> Konstanta difuzije,  $D$  predstavlja količinu tvari koja prođe kroz jedinicu površine u jednoj sekundi pod utjecajem gradijenta koncentracije. Permeabilnost predstavlja prolaz i difuziju plinova, para, tekućina ili krutina kroz materijal bez kemijskog ili fizičkog utjecaja na nj.

Brzina prijenosa vodene pare koristi se u pakirnoj industriji kako bi se odredilo kojom brzinom i koliko vodene pare prolazi kroz fleksibilnu foliju u koju se pakira hrana. To svojstvo vrlo važno poznavati prilikom pakiranja namirnica kod kojih nije poželjno isušivanje (meso, riba, sir itd.).

### 3. EKSPERIMENTALNI DIO

#### 3.1. MATERIJALI

Prilikom eksperimenta korišteni su sljedeći materijali:

⇒ Polietilen niske gustoće, LDPE

- Proizvođač: Dow Chemical

⇒ Cinkov oksid

- Molekulska formula: ZnO
- Proizvođač: Lach:ner, s.r.o.
- Molekulska masa: 81,38 g/mol

⇒ Titanijev dioksid

- Molekulska formula: TiO<sub>2</sub>
- AEROXIDE TiO<sub>2</sub> P25
- Evonik (Degussa), Essen, Njemačka
- Molekulska masa: 98,079 g/mol

⇒ Silicijev dioksid

- Molekulska formula: SiO<sub>2</sub>
- Aerosil
- Evonik (Degussa), Essen, Njemačka
- veličina čestica: 7-40 nm
- Molekulska masa: 60,08 g/mol

⇒ Drvno brašno

- vrsta: bor
- veličina čestica, μm: 50 – 110

⇒ Klorovodična kiselina

- Molekulska formula: HCl
- Proizvođač: *Kemika*, Zagreb
- Molekulska masa: 36,46 g/mol

## 3.2. PRIPREMA UZORAKA

Pripremljeni su uzorci čistog polietilena niske gustoće, LDPE kao i uzorci polietilena s punilima u svrhu poboljšavanja svojstava. Punila dodana uzorcima su: cinkov oksid (ZnO), titanijev dioksid (TiO<sub>2</sub>), silicijev oksid (SiO<sub>2</sub>) i nanoceluloza te je pripremljeno ukupno 8 uzoraka. Uzorci su umješavani u Brabender gnjetilici i potom prešani te su dobiveni gotovi materijali, folije.

### 3.2.1. Postupak umješavanja

Uzorci polimernih kompozita pripremljeni su u gnjetilici (Brabender plasticorde). Gnjetilica se sastoji od komore i dva valjka koji rotiraju u suprotnim smjerovima uz stijenku. Valjci i stijenka zagrijavaju se pomoću grijača na određenoj temperaturi, ovisno o temperaturi taljenja materijala. Prilikom pripreme uzoraka iz Tablice 1. polimer je stavljen u komoru koja je zagrijana na 190 °C, gdje je brzina valjaka 10 okr/min tijekom prve minute, nakon čega se brzina povećava sljedećih četiri minute (45 okr/min) kako bi se uzorak homogenizirao ukoliko su dodana određena punila. Uzorci se potom vade, režu na manje komadiće i idu na prešanje.

**Tablica 1.** Sastav pripremljenih uzoraka

Uzorak	w (LDPE), %	w(aditiv), %
LDPE čisti	100	0
LDPE + TiO <sub>2</sub>	97,5	2,5
LDPE + ZnO	97,5	2,5
LDPE + SiO <sub>2</sub>	97,5	2,5
LDPE + celuloza	97,5	2,5
LDPE + TiO <sub>2</sub> + celuloza	95	2,5 + 2,5
LDPE + ZnO + celuloza	95	2,5 + 2,5
LDPE + SiO <sub>2</sub> + celuloza	95	2,5 + 2,5

### 3.2.2. Prešanje uzoraka

Uzorci su isprešani kako bi se dobile tanke folije, pogodne za različite metode karakterizacije. Izrezani komadići umiješanog materijala prešaju se na teflonskoj foliji koja leži na limenoj ploči te se pokriva drugom teflonskom folijom i limenom pločom i stavlja se

između stijenki preše koje su zagrijane na 190 °C. Materijal se potom tali nakon čega se preša 2 minute na preši Dake u tanke folije. Zatim počinje hlađenje uzoraka vodom pod tlakom nakon čega se dobivena folija izvadi iz preše i odlazi na daljnju obradu/karakterizaciju.

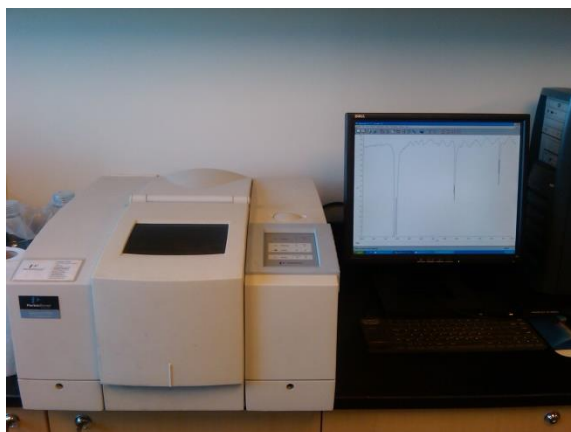
### 3.2.3. Priprema nanoceluloze

Nanoceluloza je pripremljena od 10 g drvnog brašna koje je pomiješano s 200 mL 10 %-tne otopine klorovodične kiseline te se smjesa zagrijavala na 90 °C tri sata. Nakon tri sata, smjesa se ohladila na 25 °C i drugi dan centrifugirala. Potrebno je ispirati dobiveni talog, nanocelulozu, do neutralnog pH (~7). Kad se to postigne, smjesa se centrifugira, dekantira i talog se suši 12 sati na 60 °C. Nakon što se nanoceluloza osušila, dodatno je usitnjena u laboratorijskom mlinu IKA WERKE.

## 3.3. METODE KARAKTERIZACIJE

### 3.3.1. FTIR spektroskopija

FTIR spektrofotometrom, *FTIR Spectrum One, Perkin Elmer* (slika 17), karakterizirane su folije pripremljenih uzoraka iz Tablice 1, u području valnih brojeva od 4000  $\text{cm}^{-1}$  do 650  $\text{cm}^{-1}$ .



Slika 17. Perkin-Elmer Spectrum One FTIR spektrometar<sup>22</sup>

### 3.3.2. Termogravimetrijska analiza

Za TGA analizu potrebno je folije izrezati na male komadiće tako da površina folije odgovara površini posudice za mjerenje (slika 18). Termogravimetrijskom analizom ispitana je toplinska postojanost uzoraka na instrumentu TA Instruments Q500. Mjerenje je provedeno u struji dušika protoka 100 ml/min i brzini zagrijavanja 10 °C/min u temperaturnom području od 25 do 600 °C. Masa uzorka bila je od 5 do 8 mg.



Slika 18. TGA uređaj<sup>38</sup>

### 3.3.3. Određivanje mehaničkih svojstava

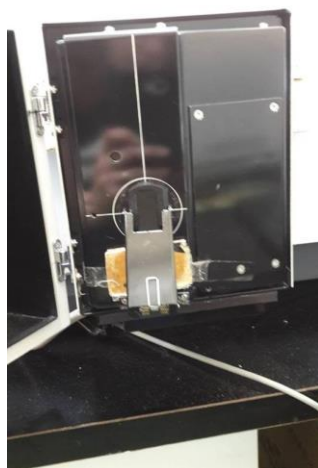
Kako bi se odredila mehanička svojstva na kidalici, uzorke je potrebno izrezati u epruvete (trakice) dimenzija 10 cm x 1 cm, za svaki uzorak pet komada. Mehanička svojstva uzoraka određena su na kidalici ZWICK TESTING MACHINE (model 1445) brzinom od 50 mm/min, pri konstantnoj temperaturi od 23 °C. Epruvete uzoraka pričvrste se za čeljusti kidalice (slika 19) i mjeri se sila potrebna za lom uzorka.



**Slika 19.** Mehanička kidalica Zwick 1445<sup>39</sup>

### 3.3.4. UV/Vis spektroskopija

UV/Vis spektri folija polimernih kompozita snimljeni su pri 20 °C korištenjem spektrofotometra *Shimadzu UV-Vis-NIR (model UV-3600)* (slika 20) s integriranom sferom. Kao referentni materijal korišten je barijev sulfat.



**Slika 20.** Spektrofotometar Shimadzu UV-Vis-NIR (model UV-3600)

### 3.3.5. Barijerna svojstva

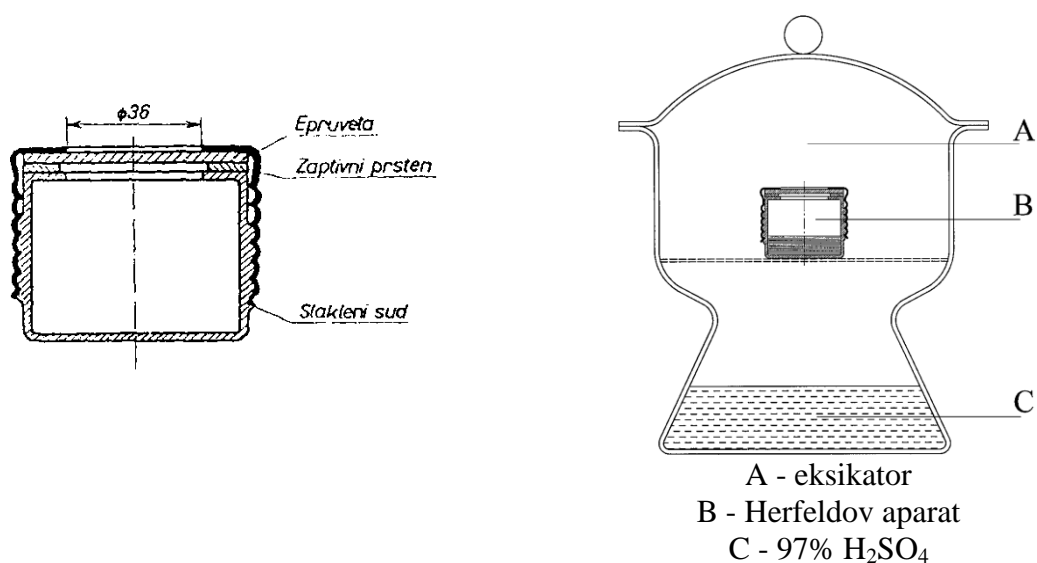
Za određivanje propusnosti vodene pare korišten je aparat po Herfeldu, prema normi DIN 5333 za određivanje propusnosti vodene pare i apsorpcije vodene pare, slika 21. Herfeldov aparat za mjerenje barijernih svojstava sastoji se čašice s metalnim čepom koji ima



otvor okruglog oblika, promjera 36 mm. U čašicu se ulije 50 mL vode. U poklopac uređaja postavlja se epruveta kružnog oblika promjera 55 mm (licem prema gore) 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 h i 48 h. Propusnost vodene pare određuje se prema izrazu:

$$\text{Propusnost vodene pare (PVP)} = m_0 - [(m_2 + m_3)/2] \quad (1)$$

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

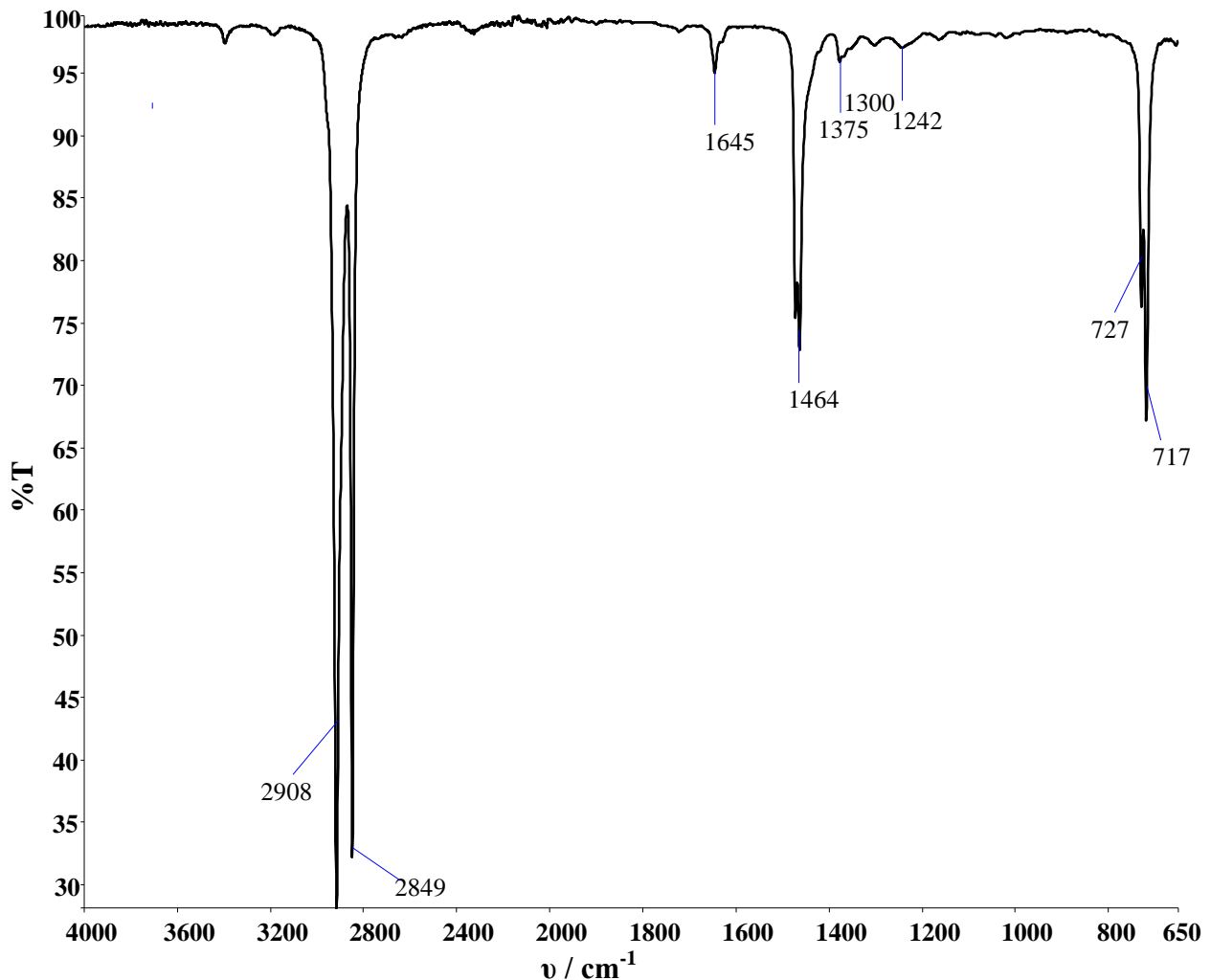


**Slika 21.** Herfeld-ova aparatura za ispitivanje propusnosti vodene pare

## 4. REZULTATI I RASPRAVA

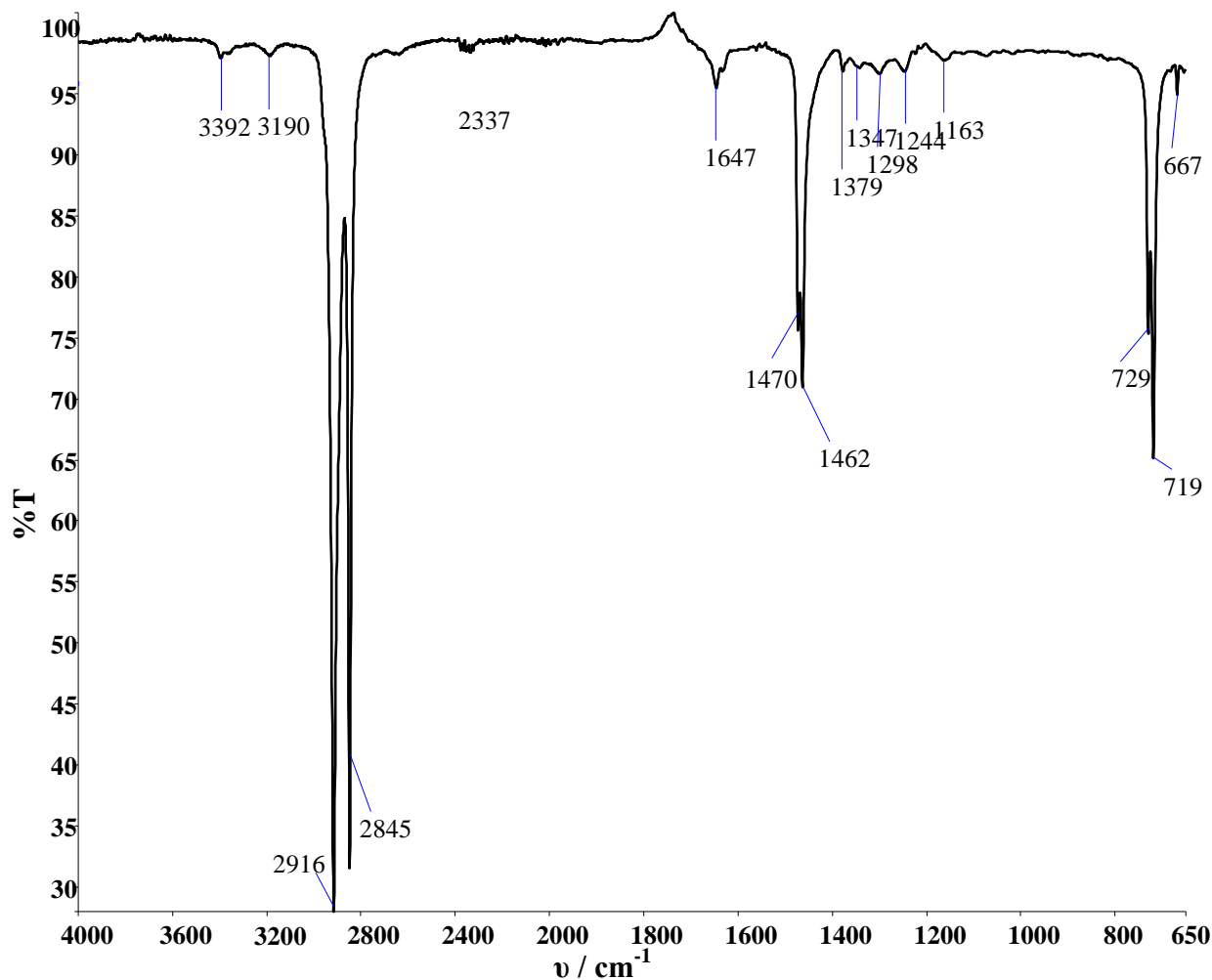
### 4.1. FTIR spektroskopija

Na slikama 22 – 29 prikazani su FTIR spektri uzoraka iz tablice 1.



Slika 22. FTIR spektar polietilena niske gustoće

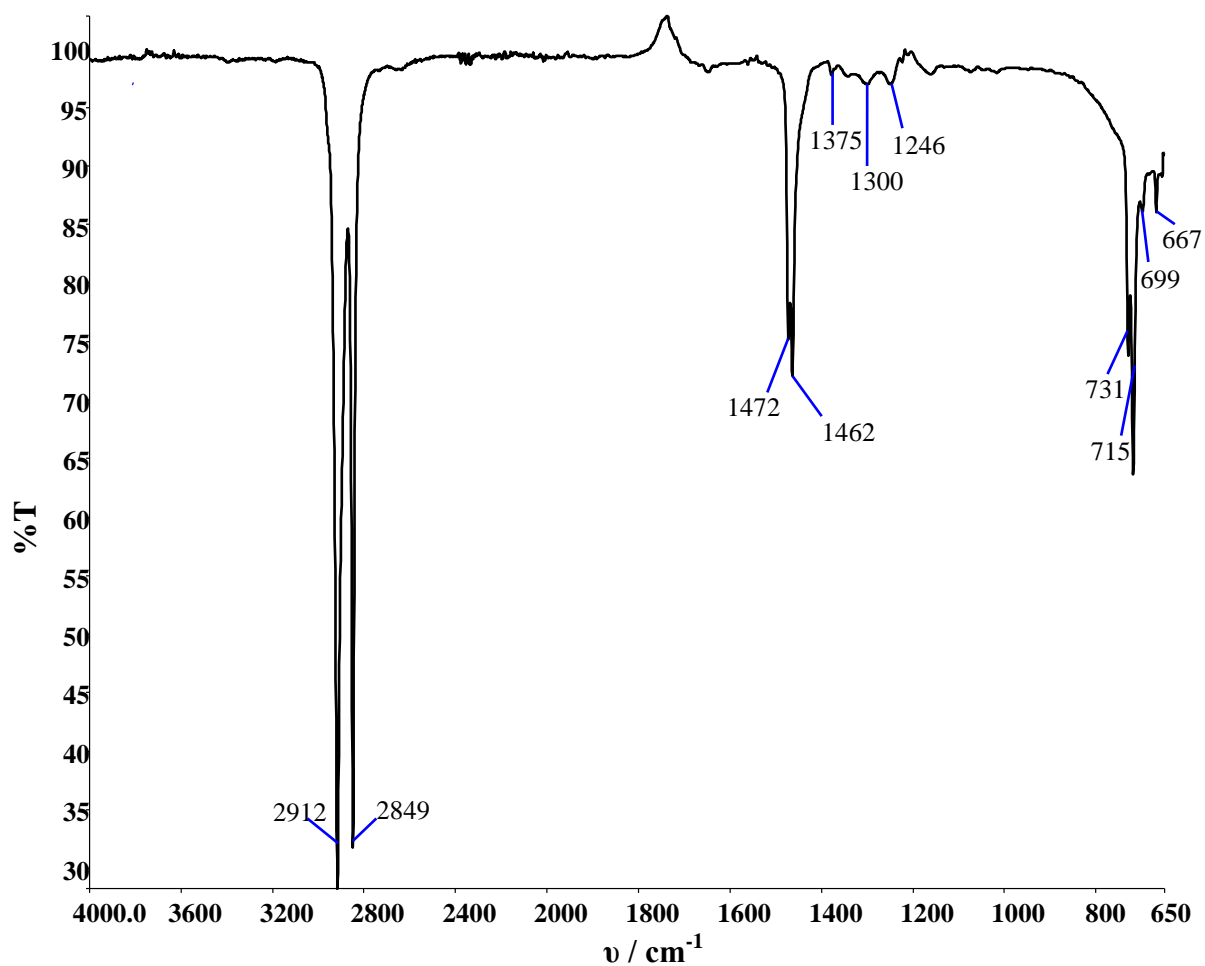
Na slici 22 prikazan je FTIR spektar uzorka čistog polietilena, PE. Polietilen ima jednostavnu strukturu građenu od  $\text{CH}_2$  ponavljajućih jedinica. Ovaj polimer ima 4 karakteristična maksimuma koji su i prikazani na slici, a to su vrpce na 2908  $\text{cm}^{-1}$ , 2849  $\text{cm}^{-1}$  (CH istežanja iz  $\text{CH}_2$  grupa) te 1464  $\text{cm}^{-1}$  i 717  $\text{cm}^{-1}$  ( $\text{CH}_2$  grupe) koje su karakteristične za polietilen.<sup>40</sup> Dakle, iz svega navedenog može se zaključiti da se uistinu radi o polietilenu.



**Slika 23.** FTIR spektar polietilena niske gustoće s dodatkom cinkovog oksida

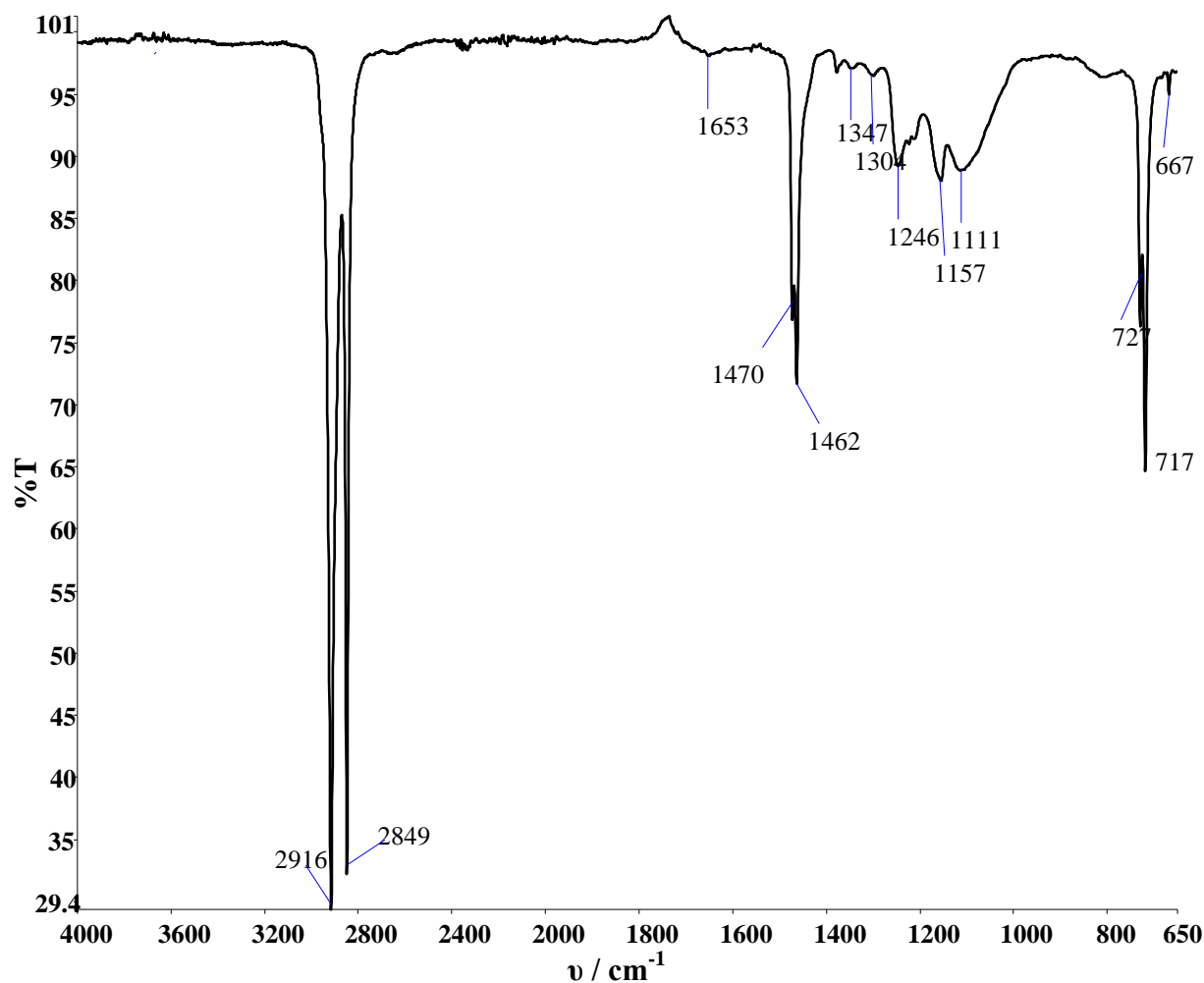
Ovdje su također izražene vibracijske vrpce za polietilen. Na  $3392\text{ cm}^{-1}$  i  $3190\text{ cm}^{-1}$  mogu se uočiti vrpce koje odgovaraju oleamidu koji se koristi kao klizno sredstvo u materijalima, to jest, osigurava skliskost materijala i njegovu lakšu preradu.<sup>41</sup>

Općenito, metalni oksidi pokazuju vibracijske vrpce u području nižem od  $1000\text{ cm}^{-1}$ . Budući da je mjerenje provedeno do područja od  $650\text{ cm}^{-1}$ , na FTIR spektru nisu pronađeni karakteristični pikovi za cinkov oksid koji se otprilike očekuje na oko  $450\text{ cm}^{-1}$ .<sup>42</sup>



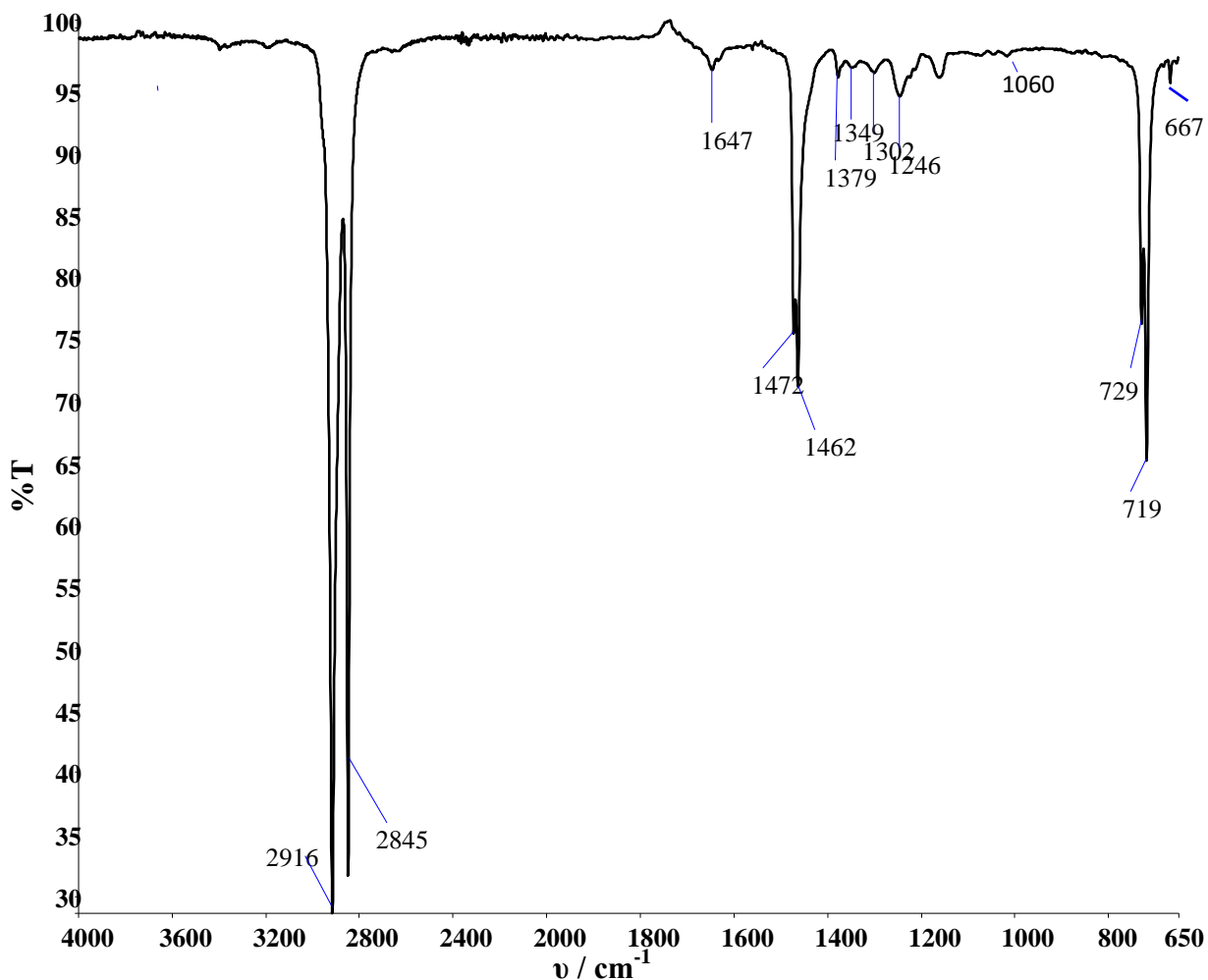
**Slika 24.** FTIR spektar polietilena niske gustoće s dodatkom titanijevog dioksida

Uz karakteristične vrpce koje dokazuju da je većinska faza ovog materijala polietilen, nema traga  $\text{TiO}_2$ . Naime, vibracijske vrpce Ti – O veze pojavljuju se na otprilike  $520 \text{ cm}^{-1}$ , no budući da je mjerno područje do  $650 \text{ cm}^{-1}$  ovdje nije detektiran  $\text{TiO}_2$ .



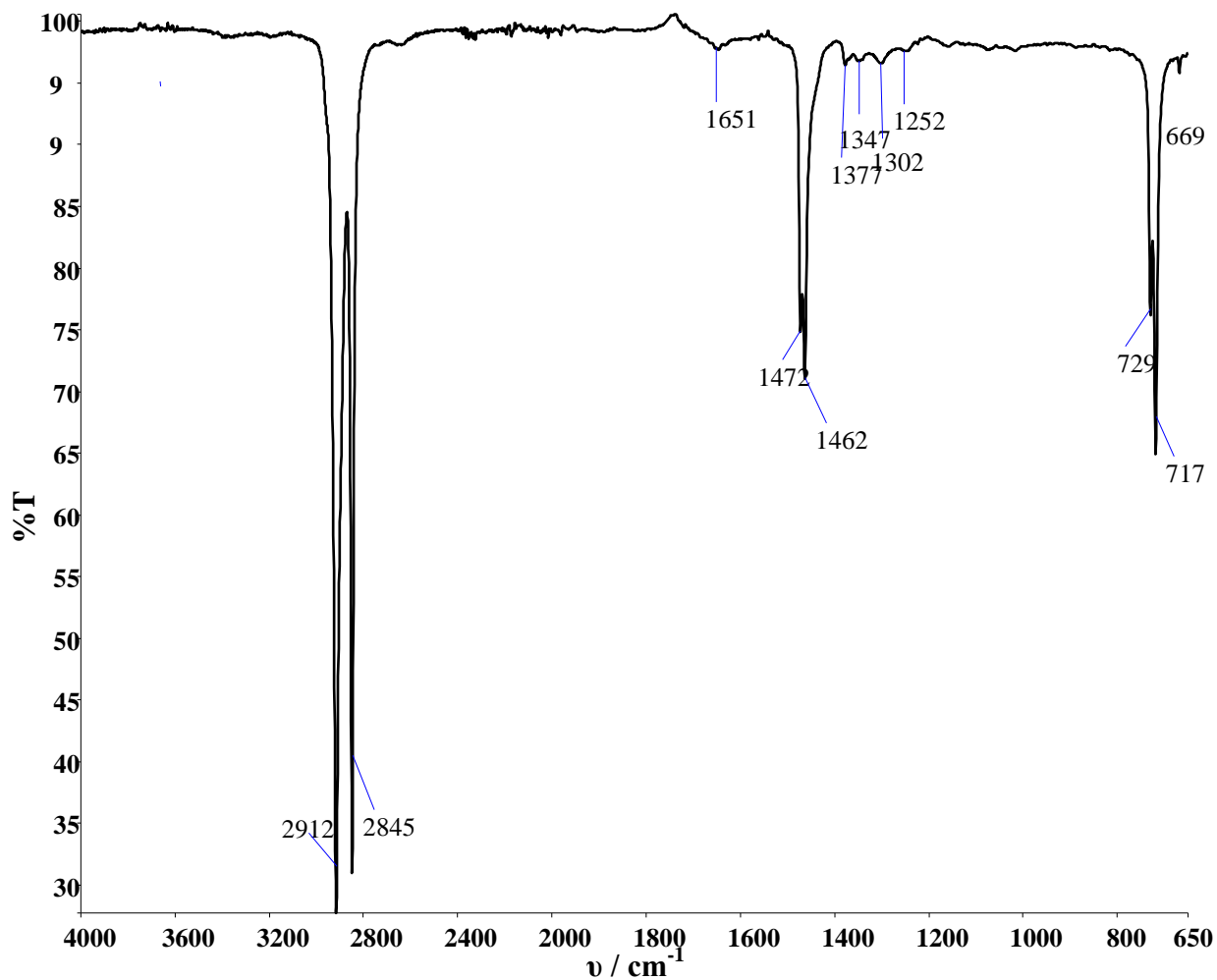
**Slika 25.** FTIR spektar polietilena niske gustoće s dodatkom silicijevog dioksida

Na slici 25 Prikazan je FTIR spektar materijala s dodatkom silicijevog dioksida gdje je polietilen također većinska faza što opet dokazuju vibracijske vrpce karakteristične za polietilen. Istezanje Si – O veze prisutno je se na oko  $1100 \text{ cm}^{-1}$  što upravo i dokazuje da u karakteriziranom materijalu postoji dodatak silicijevog dioksida s vrpcom istaknutom na  $1111 \text{ cm}^{-1}$  te onom na  $1157 \text{ cm}^{-1}$ .<sup>43</sup>



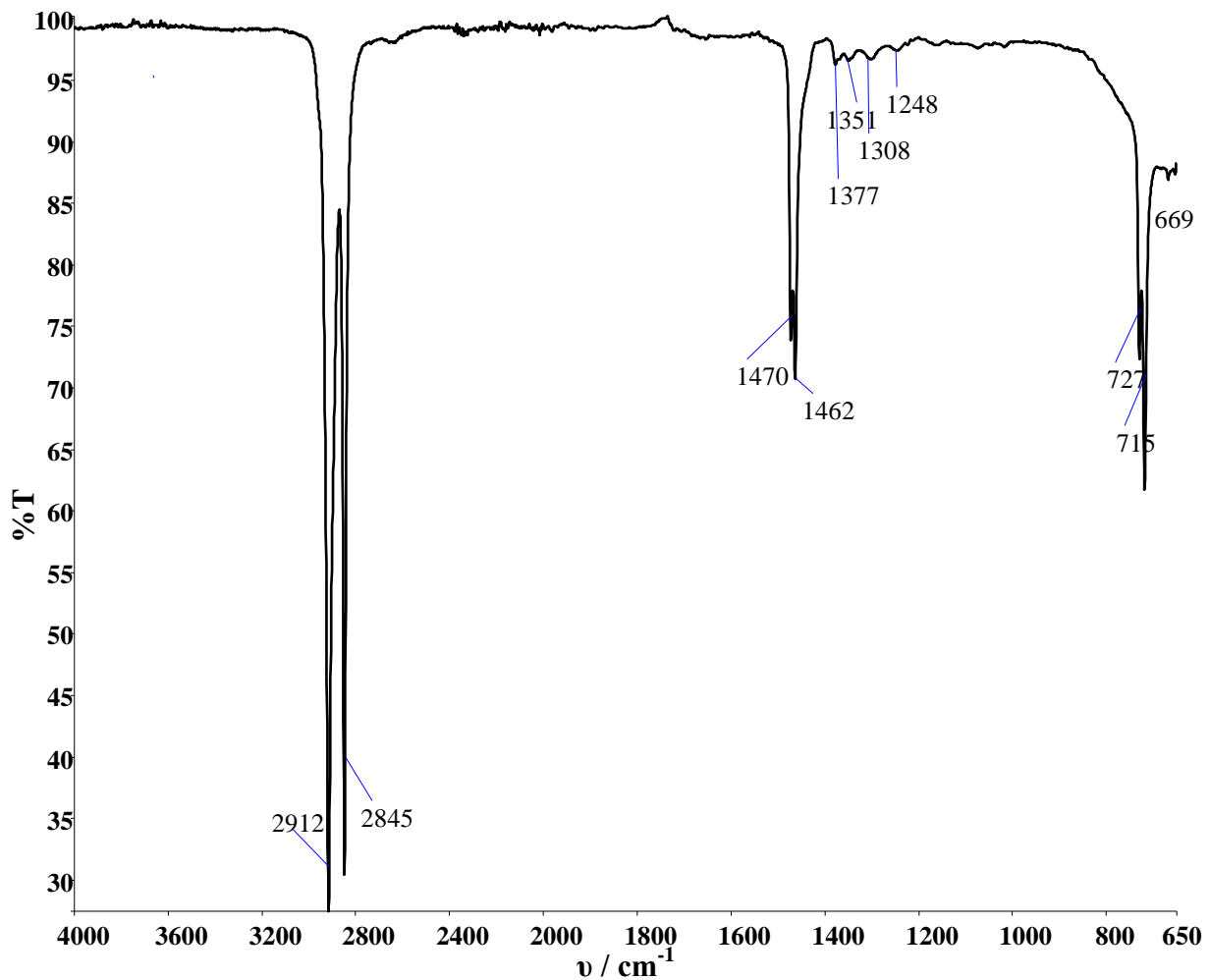
**Slika 26.** FTIR spektar polietilena niske gustoće s dodatkom celuloze

Usporedbom slike 22 (čisti polietilen) i slike 26 (polietilen s dodatkom celuloze) može se zaključiti da se sve karakteristične vrpce za polietilen podudaraju, a pojavljuju se još i vibracijske vrpce karakteristične za nanocelulozu. Vibracijska vrpca na  $1647\text{ cm}^{-1}$  odgovara O-H vibracijama apsorbirane vode. Vibracijska vrpca za C-H i C-O vibracije u prstenu celuloze nalazi se na  $1379\text{ cm}^{-1}$ . C-O-C vibracije dokazuje maksimum na  $1060\text{ cm}^{-1}$ .<sup>44</sup> Zbog malog udjela nanoceluloze u uzorku, vibracijske vrpce nisu intenzivne.



**Slika 27.** FTIR spektar polietilena niske gustoće s dodatkom celuloze i cinkovog oksida

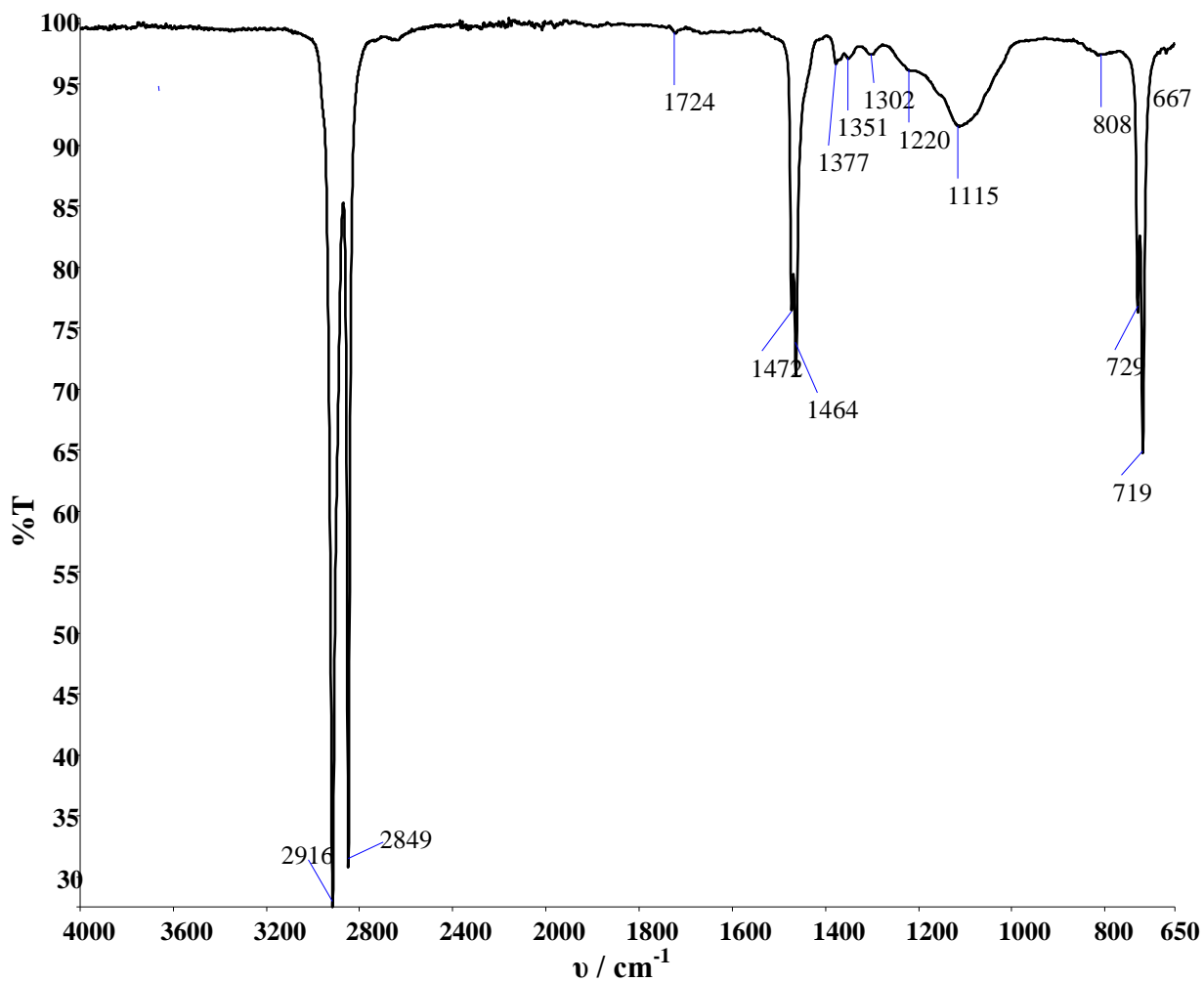
Na slici 27 prikazan je FTIR spektar polietilena s dodatkom celuloze i cinkovog oksida. Kao što je već rečeno, cinkov oksid ne može se detektirati zato što se spektar snimio do  $650 \text{ cm}^{-1}$  dok se njega očekuje u području oko  $450 \text{ cm}^{-1}$ .



**Slika 28.** FTIR spektar polietilena niske gustoće s dodatkom celuloze i titanijevog dioksida

Usporedbom FTIR spektara polietilena s dodatkom titanijev dioksida (slika 24) i polietilena s dodatkom celuloze i titanijev dioksida (slika 28) nije uočena značajna razlika. Isto vrijedi za spektar na slici 29.





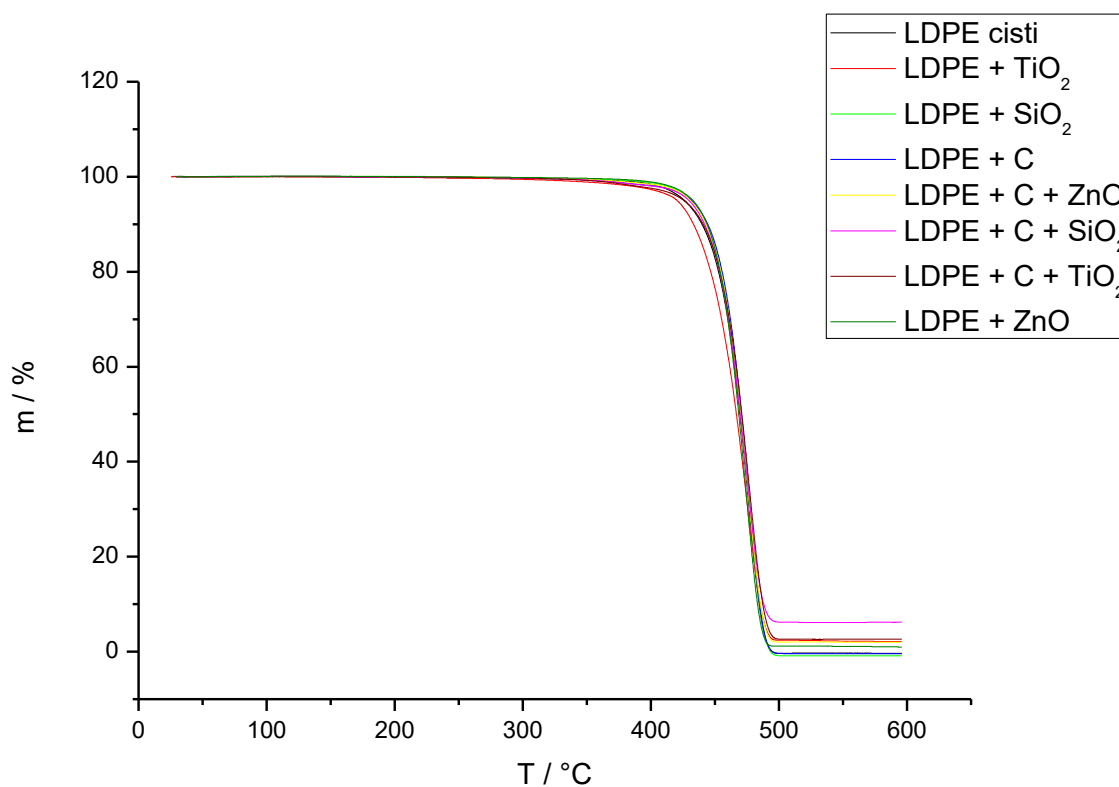
Slika 29. FTIR spektar polietilena niske gustoće s dodatkom celuloze i silicijevog dioksida

## 4.2. Termogravimetrijska analiza

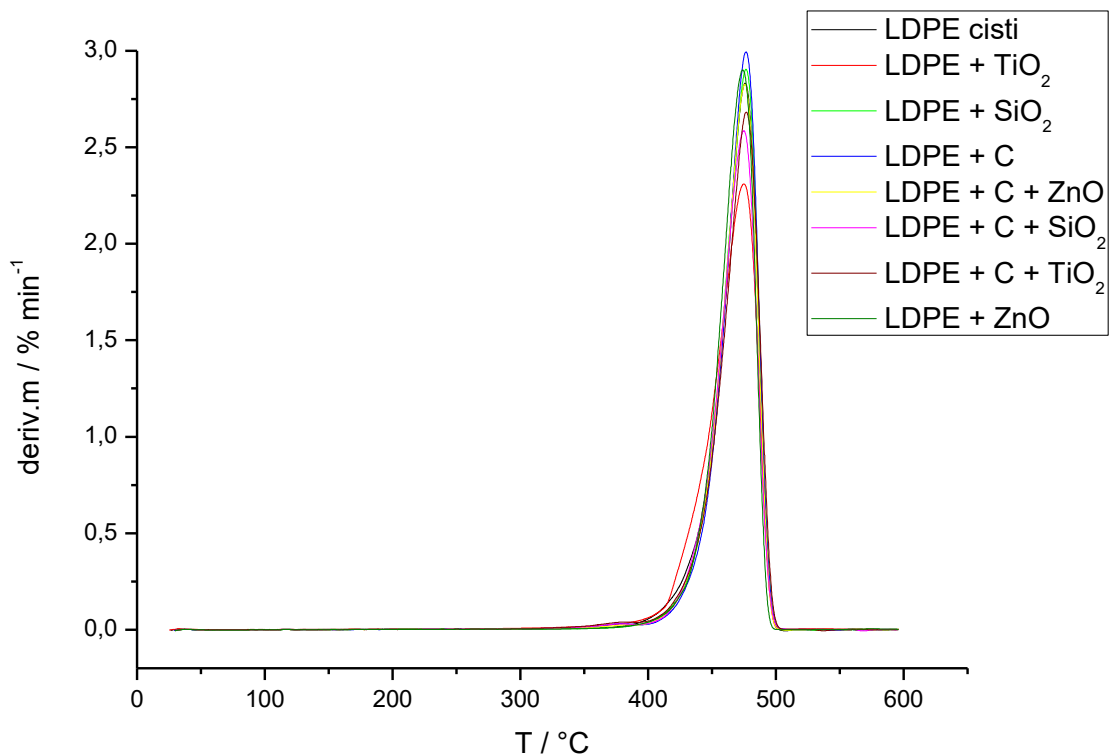
Rezultati termogravimetrijskog ispitivanja uzoraka polietilena i kompozita polietilena s metalnim oksidima dani su u tablici 2. i slikama 30 i 31.

**Tablica 2.** Vrijednosti temperatura početka razgradnje, temperature maksimalne brzine razgradnje i maksimalne brzine razgradnje za ispitivane uzorke

	$T_{95\%}/^{\circ}\text{C}$	$T_{\text{MAX}}/^{\circ}\text{C}$	$v_{\text{max}} / \% \text{ min}^{-1}$
<b>LDPE čisti</b>	426,70	476,20	2,8328
<b>LDPE + TiO<sub>2</sub></b>	422,34	475,34	2,2460
<b>LDPE + ZnO</b>	433,16	473,51	2,9010
<b>LDPE + SiO<sub>2</sub></b>	431,00	476,20	2,9046
<b>LDPE + celuloza</b>	431,54	476,74	2,9945
<b>LDPE + TiO<sub>2</sub> + celuloza</b>	426,16	476,74	2,6822
<b>LDPE + ZnO + celuloza</b>	431,54	476,20	2,8280
<b>LDPE + SiO<sub>2</sub> + celuloza</b>	430,47	474,58	2,5857



**Slika 30.** TG krivulja ispitivanih uzoraka



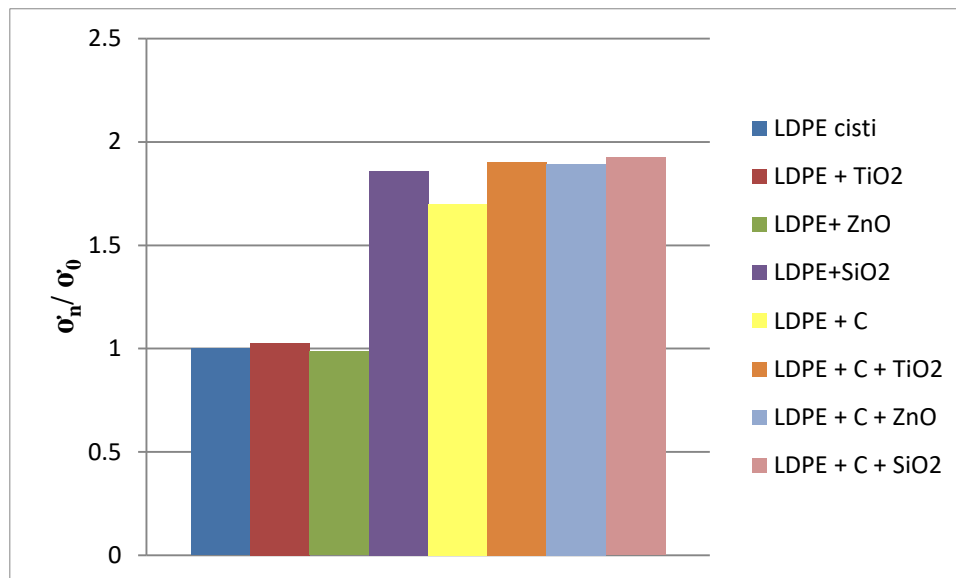
**Slika 31.** DTG krivulja ispitivanih uzoraka

Literaturni podaci pokazuju da se polietilen razgrađuje u jednom stupnju.<sup>37</sup> Iz rezultata je vidljivo da je početak razgradnje čistog polietilena niske gustoće na 426,70 °C. Uzorci polietilena s metalnim oksidima pokazuju povećanu toplinsku stabilnost jer se početak razgradnje događa na višoj temperaturi.

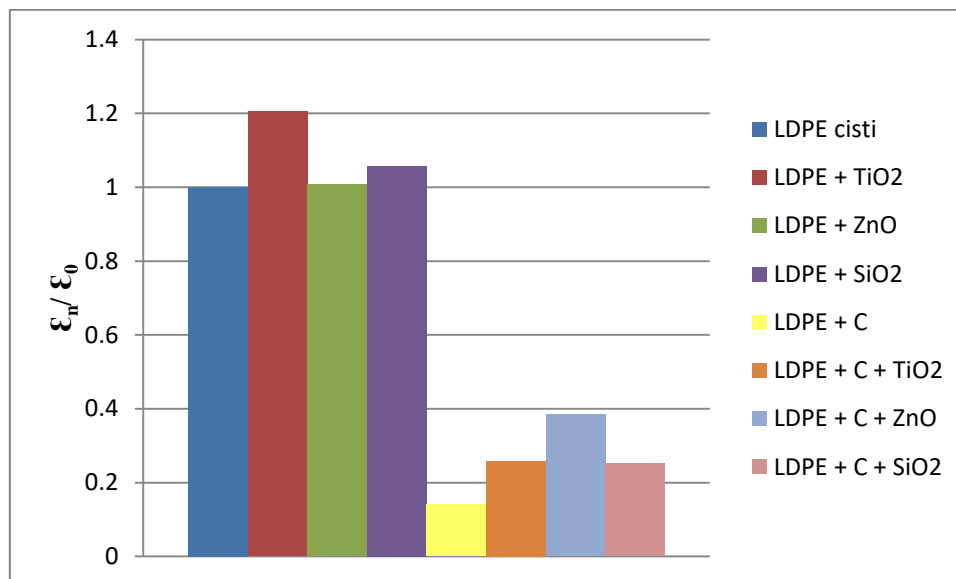
Rezultati pokazuju postojanost uzoraka pripremljenih uz dodatak nanoceluloze. Nije primijećen poseban maksimum karakterističan za razgradnju celuloze jer je ona prisutna u kompozitima u manjem udjelu. Toplinska stabilnost uzoraka PE kompozita s metalnim oksidima i nanocelulozom nije narušena u odnosu na kompozite pripremljene samo s oksidima.

### 4.3. Određivanje mehaničkih svojstava

Na slikama 32 i 33 prikazani su rezultati mehaničkog ispitivanja uzoraka polimernih kompozita.



Slika 32. Bezdimenzijska čvrstoća uzoraka



Slika 33. Bezdimenzijsko lomno produljenje uzoraka

Iz rezultata na slici 32 vidljivo je da dodatkom metalnih oksida (SiO<sub>2</sub> i TiO<sub>2</sub>) dolazi do povećavanja čvrstoće u odnosu na čisti LDPE. Posebno je to izraženo za uzorak kompozita pripremljen sa SiO<sub>2</sub> gdje je čvrstoća povećana za 86%. Kod uzoraka pripremljenih s cinkovim oksidom, čvrstoća je nepromijenjena. S obzirom da se dodatkom metalnih oksida u matricu

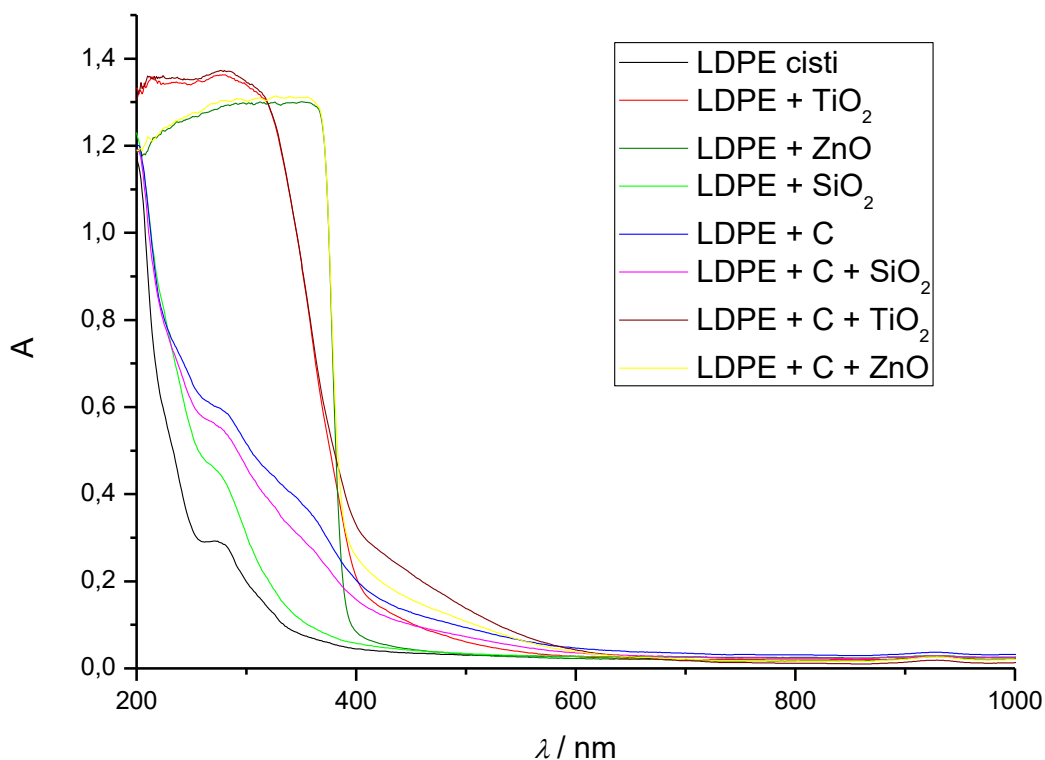
polietilena dobivaju ambalažni materijali specifičnih svojstava, tzv. aktivni materijali, svakako je važno da imaju dobra mehanička svojstva, ne slabija od čistog polietilena. Pri upotrebi LDPE/TiO<sub>2</sub> i LDPE/ZnO kompozita, mogu se dobiti materijali povećane otpornosti prema UV zračenju i antibakterijskih svojstava. Ambalažni materijali sa SiO<sub>2</sub> odlikuju se vrlo dobrim barijernim svojstvima što je iznimno važno kod materijala za pakiranje.<sup>37</sup>

Kod lomnog produljenja, vidljivo je da nema velikih promjena u odnosu na čisti polietilen. Također nema slabljenja mehaničkih svojstava.

Zbog svoje otpornosti, visoke čvrstoće i žilavosti te niske mase i biorazgradljivosti, nanoceluloza se smatra vrlo naprednim i obećavajućim materijalom. Visoko ojačanje kod nanoceluloznih kompozita pripisuje se krutosti celuloznih nanočestica povezanih međusobno vodikovim vezama. Za kompozite polietilena i nanoceluloze, poznato je da dodatak nanoceluloze jako povećava čvrstoću. Normalno je i da se događa pad lomnog produljenja zbog krutosti nanoceluloze. Najbitnije je uvijek osigurati dobru dispergiranoost čestica nanoceluloze u matrici polimera što pridonosi dobrim mehaničkim svojstvima.<sup>45</sup>

#### 4.4. UV/Vis spektroskopija

Na slici 34 prikazani su rezultati ispitivanja uzoraka polimernih kompozita UV/Vis spektroskopijom.



**Slika 34.** Rezultati UV/Vis spektroskopije

Iz rezultata na slici 34. vidljivo je da apsorbancija čistog LDPE-a ima nižu vrijednost od svih uzoraka, što znači da čisti LDPE nije pogodan za pakiranje tvari (npr. hrane) kojoj je potrebna dulja UV zaštita. Polimerni kompoziti s dodatkom cinkovog oksida i titanijevog dioksida pokazuju značajni porast apsorbancije u ultraljubičastom području (200 – 400 nm). Budući da se zaštita od UV zračenja javlja prilikom visoke apsorpcije UV zračenja<sup>46</sup>, može se zaključiti da su TiO<sub>2</sub> i ZnO ispunili navedenu ulogu i dobri su UV blokirajući dodaci polimernom materijalu. Primjećuje se da najveće UV blokirajuće djelovanje pokazuju uzorci s TiO<sub>2</sub> te s TiO<sub>2</sub> i celulozom.

U vidljivom dijelu spektra (400 – 700 nm), dolazi do značajnog smanjivanja apsorbancije, ali uzorci sa svim dodacima pokazuju ipak povećanu apsorbanciju u odnosu na čisti LDPE .

#### 4.5. Barijerna svojstva

Iz rezultata prikazanih u tablici 3, može se zaključiti da se propusnost povećava dodatkom aditiva, u svim slučajevima osim s kompozitom LDPE/TiO<sub>2</sub> koji pokazuje izuzetno dobra barijerna svojstva dok najveću propusnost na vodenu paru pokazuje polimerni kompozit LDPE/ZnO/celuloza. Dobra barijerna svojstva važna su za pakiranje namirnica kao što su voće, povrće i meso jer osiguravaju produljenu svježinu proizvoda. Vrijednosti mase propuštene pare prikazane su po dm<sup>2</sup> – površini koju otprilike čini jedno manje pokrovno pakiranje namirnica. Upotreba cinkovog oksida kao aditiva, omogućuje produljenje trajnosti hrane jer je poznato njegovo učinkovito antimikrobno djelovanje. Ostali uzorci također imaju zadovoljavajuća barijerna svojstva te u kombinaciji s dobrim mehaničkim i toplinskim svojstvima čine materijal pogodan za pakiranje hrane. Uzorci s dodatkom celuloze sadrže nešto više vrijednosti propuštene pare, no ništa značajno. Pretpostavlja se da spomenuta, najlošija, folija (LDPE/ZnO/celuloza) sadrži određene mikropukotine ili je jedan od aditiva aglomerirao i uzorkovao lošija barijerna svojstva od ostalih uzoraka.

**Tablica 3.** Propusnost vodene pare uzoraka

Uzorak	Propusnost na vodenu paru, g/dm <sup>2</sup> dan
LDPE čisti	0,2803632
LDPE + TiO <sub>2</sub>	0,0615251
LDPE + ZnO	0,295714
LDPE + SiO <sub>2</sub>	0,325433
LDPE + celuloza	0,41901
LDPE + TiO <sub>2</sub> + celuloza	0,357607
LDPE + ZnO + celuloza	0,96708
LDPE + SiO <sub>2</sub> + celuloza	0,395186

## 5. ZAKLJUČCI

- Rezultati pokazuju da se polietilen razgrađuje u jednom stupnju, i to na 426,70 °C dok se uzorci polietilena s metalnim oksidima razgrađuju na višim temperaturama čime se dokazuje dokazuje bolja toplinska stabilnost uzoraka. Zbog malih količina nanoceluloze u uzorcima, nije vidljiv poseban maksimum koji odgovara razgradnji celuloze.
- Dodatkom određenih metalnih oksida ( $\text{TiO}_2$  i  $\text{SiO}_2$ ) polietilenskim folijama poboljšavaju se mehanička svojstva materijala dok ih dodatak cinkovog oksida ne mijenja. Kod kompozita s nanocelulozom, primijećeno je značajno ojačanje uzoraka, što se pripisuje krutosti, otpornosti i čvrstoći celuloznih nanočestica povezanih vodikovim vezama.
- Budući da se zaštita od UV zračenja javlja prilikom visoke apsorpcije UV zračenja, može se zaključiti da su kompoziti LDPE/ $\text{TiO}_2$  i LDPE/ $\text{ZnO}$  pogodni za izradu različitih pakiranja koja imaju UV blokirajuće djelovanje.
- Mjerenjem propusnosti vodene pare utvrdilo se da najbolja barijerna svojstva ima kompozit LDPE/ $\text{TiO}_2$  dok najlošija ima kompozit LDPE/ $\text{ZnO}$ /celuloza što se pripisuje prisutnosti mikropukotina ili aglomerata. Propusnost se povećava dodatkom aditiva osim u spomenutom slučaju kod kompozita LDPE/ $\text{TiO}_2$ .



## 6. SIMBOLI

FTIR	infracrvena spektroskopija s Fourierovom transformacijom
HDPE	polietilen visoke gustoće
LDPE	polietilen niske gustoće
LLDPE	linerni polietilen niske gustoće
$\bar{M}_n$	brojčani prosjek relativnih molekularnih masa
$\bar{M}_w$	maseni prosjek relativnih molekularnih masa
PE	polietilen
PS	polistiren
PVC	poli(vinil-klorid)
SiO <sub>2</sub>	silicijev dioksid
TGA	termogravimetrijska analiza
TiO <sub>2</sub>	titanijev dioksid
UHMWPE	polietilen ultravisokih molekularnih masa
UV	ultraljubičasto zračenje
Vis	vidljivi dio spektra elektromagnetskog zračenja
ZnO	cinkov oksid

## 7. LITERATURA

1. Rešček, A., *Aktivna ambalaža za pakiranje hrane na osnovi modificiranih polietilenskih nanokompozitnih filmova*, Disertacija, Zagreb, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, 2014.
2. Leskovic, M., Interna skripta za studente iz kolegija „Dodatci za polimerne materijale“, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb, 2015.
3. Z. Janović, *Polimerizacije i polimeri*, Hrvatsko društvo kemijskih inženjera i tehnologa, Zagreb, 1997.
4. Čondrić, A., *Priprema i karakterizacija PE/PCL mješavina*, Diplomski rad, FKIT, Zagreb, 2015.
5. Minić, L., *Utjecaj ekstrudiranja na toplinske karakteristike polietilena visoke gustoće*, Diplomski rad, KTF, Split, 2010.
6. Bal, S., Mahesh, D., Sen, T.K., Ray, B.C., *Effect of Changing Environments on Microstructure of HDPE Polymer*, Journal of Minerals and Materials Characterization and Engineering, **6** (2007) 1-16
7. <https://www.azocleantech.com/article.aspx?ArticleID=255> (pristup 15. travnja 2018.)
8. <https://www.paxonplastic.com/ldpe-the-first-polyethylene/> ( pristup 17. travnja 2018.)
9. Kos, A., *Priprava i karakterizacija biokompozita na osnovi LDPE-a i lignoceluloze*, Diplomski rad, FKIT, Zagreb, 2016.
10. Ivaničević, M., *Trendovi razvoja industrije polimera u Republici Hrvatskoj*, Diplomski rad, FSB, Zagreb, 2011.
11. Herman, F., M., *Encyclopedia of Polymer Science and Technology*, Interscience Publ., Michigan, 1972.
12. <https://www.usplastic.com/knowledgebase/article.aspx?contentkey=508> (pristup 17. travnja 2018.)
13. Kurtz, S., M., *The UHMWPE Handbook: Ultra-High Molecular Weight Polyethylene in Total Joint Replacement*, Academic press, Philadelphia, 2004.
14. Josmin, P. J, Sant, K.M, Sabu, T., Kuruvilla, J., Koichi, G., Meyyarappallil, S.S, *Polymer composites: Advances in Polymer Composites: Macro- and Microcomposites – State of the Art, New Challenges, and Opportunities*, Wiley, Kerala, 2012.
15. Petric, J., *Svojstva i primjena kompozita polietilena s metalnim oksidima*, Završni rad, FKIT, Zagreb, 2017.

16. Magalhães, F., Moura, F. C. C., Lago, R. M., *TiO<sub>2</sub>/LDPE composites: A new floating photocatalyst for solar degradation of organic contaminants*, *Desalination.*, **276** (2011) 266-271
17. Pourrahimi, A. M., Hoang, T. A., Liu, D., Pallon, L. K. H., Gubanski, S., Olsson, R. T., Gedde, U. W., Hedenqvist, M. S., *Highly Efficient Interfaces in Nanocomposites Based on Polyethylene and ZnO Nano/Hierarchical Particles: A Novel Approach toward Ultralow Electrical Conductivity Insulations*, *Adv. Mater.*, **28** (2016) 8651-8657
18. Zoccal, J. V. M. et al., *Synthesis and Characterization of TiO<sub>2</sub> Nanoparticles by the Method Pechini*, *Materials Science Forum*, **660-661** (2010) 385-390
19. <https://warstek.com/2015/05/07/tio2/> (pristup 26. travnja 2018.)
20. Lin, F., *Preparation and characterization of Polymer TiO<sub>2</sub> Nanocomposites via In-Situ Polymerization*, University of Waterloo, Canada, 2006.
21. <http://blog.hellocharlie.com.au/titanium-dioxide-is-it-safe-or-should-you-avoid-it/> (pristup 26. travnja 2018.)
22. Horvat, N., *Sinteza i karakterizacija nanokompozita cinkov oksid/lebdeći pepeo*, Završni rad, FKIT, Zagreb, 2016.
23. Niosh, Hazard review: *Health Effects of Occupational Exposure to Respirable Crystalline Silica*, Cincinnati, 2002.
24. Iarc, *Silica, some silicates, coal dust and para-aramid fibrils*, *Monogr Eval Carcinog Risk Hum*, **68** (1997) 1-475
25. Hon-Meng, Ng, Lee, T.S, Soo-Tueen, B., Tiam-Ting, T., Rahmat, A. R. *Review of Nanocellulose Polymer Composite Characteristics and Challenges*, *Polymer-Plastics Technology and Engineering*, **56:7** (2016) 687-731
26. <http://sci.waikato.ac.nz/farm/content/plantstructure.html> (pristup 15. svibnja 2018.)
27. Lavoine, N., Desloges, I., Dufresne, A., Bras, J., *Microfibrillated cellulose—Its barrier properties and applications in cellulosic materials: A review*, *Carbohydr. Polym.*, **90** (2012) 735–764
28. Reddy, M.M., Vivekanandhan, S., Misra, M., Bhatia, S. K., Mohanty, A.K., *Biobased plastics and bionanocomposites: Current status and future opportunities*, *Prog. Polym. Sci.*, **38** (2013) 1653–1689
29. Chen, W.S., Yu, H.P., Liu, Y.X., Chen, P., Zhang, M.X., Hai, Y.F., *Individualization of cellulose nanofibers from wood using high-intensity ultrasonication combined with chemical pretreatments*, *Carbohydr. Polym.*, **83** (2011) 1804–1811

30. Brinchi, L., Cotana, F., Fortunati, E., Kenny, J.M., *Production of nanocrystalline cellulose from lignocellulosic biomass: Technology and applications*, Carbohydr. Polym., **94** (2013) 154–169
31. Hrnjak – Murgić, Z., *Karakterizacija materijala*, I.predavanje, FKIT, Zagreb, 2016.
32. Oo Hlaing, W. M., Ph.D, *Infrared spectroscopy of zinc oxide and magnesium nanostructures*, Washington State University, Washington, 2007.
33. Macan, J., Interna skripta za studente iz kolegija „*Struktura i svojstva anorganskih materijala*“, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb, 2006.
34. Tomljanović, V., *Termogravimetrijska analiza uzoraka titanijevog dioksida i zinkovog dioksida*, Odjel za kemiju, Osijek, 2015.
35. Brusić, J., *Svojstva materijala*, Tehnologija zubotehničkog materijala, Medicinska škola, Rijeka, 2007.
36. Perlog, M., *Sinteza i karakterizacija leteći pepeo/TiO<sub>2</sub> fotokatalitičkih nanokompozita*, Završni rad, FKIT, Zagreb, 2015.
37. 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
38. Govorčin Bajsić, E., *Struktura i svojstva polimernih materijala*, 3.predavanje, FKIT, Zagreb, 2016.
39. Lovriša, I., *Optimiranje procesa pripreme punjenih polimernih sustava*, Diplomski rad, FKIT, Zagreb, 2016.
40. S.Krimm, C.Y.Liang, G.B.B.M. Sutherland, *Infrared spectra od high polymers. II. Polyethylene*, The journal of chemical physic, **25** (1956) 549-555
41. Perešin, A., *Identifikacija polimernih ambalažnih materijala FTIR spektroskopijom*, Završni rad, FKIT, Zagreb, 2015.
42. Wang, Z., Zhang, H., Zhang, L., Yuan, J., Yan, S., Wang, C., *Low-temperature synthesis of ZnO nanoparticles by solid-state pyrolytic reaction*, Nanotechnology **14** (2003) 11–15
43. Musić, S., Filipović, N., Vinceković, L. Sekovanić, *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, , **28** (1), (2011) 89-94
44. Wulandari, W. T, Rochliadi, A., Arcana, M., 10th Joint Conference on Chemistry IOP Publishing, IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering **107** (2016) 012045
45. Rashid, E.S.A, Julkapli, N.M., Yehye, W.A., *Polymers for Advanced Technologies*, **29** (2018) 1351 – 1546

46. Kratofil Krehula, Lj. Papić, A., Krehula, S. Gilja, V., Foglar, L., Hrnjak-Murgić, 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

