Utjecaj udjela rižinih ljuskica na toplinska svojstva biokompozita linearni polietilen niske gustoće (LLDPE) / rižine ljuskice (RLJ)

Marjanović, Valeria

Master's thesis / Diplomski rad

2020

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:149:824559

Rights / Prava: In copyright / Zaštićeno autorskim pravom.

Download date / Datum preuzimanja: **2024-03-29**

FKITMCMXIX

Repository / Repozitorij:

Repository of Faculty of Chemical Engineering and Technology University of Zagreb

zir.nsk.hr

dabar
DIGITALNI AKADEMSKI ARHIVI I REPOZITORIJI

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE
SVEUČILIŠNI DIPLOMSKI STUDIJ

Valeria Marjanović

DIPLOMSKI RAD

Zagreb, srpanj 2020.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE
SVEUČILIŠNI DIPLOMSKI STUDIJ KEMIJE I INŽENJERSTVA MATERIJALA

Valeria Marjanović

UTJECAJ UDJELA RIŽINIH LJUSKICA NA TOPLINSKA SVOJSTVA BIOKOMPOZITA LINEARNI POLIETILEN NISKE GUSTOĆE (LLDPE) / RIŽINE LJUSKICE (RLJ)

DIPLOMSKI RAD

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

Članovi ispitnog povjerenstva:
Prof. dr. sc. Emi Govorčin Bajsić, FKIT
Doc. dr. sc. Ljerka Kratofil Krehula, FKIT
Prof.dr. sc. Mirela Leskovac, FKIT

Zagreb, srpanj 2020.

Zahvaljujem se profesorici dr.sc. E. Govorčin Bajsić na stručnom vodstvu i mogućnosti izrade diplomskog rada.
Posebna zahvala obitelji, prijateljima i kolegama koji su bili velika potpora i oslonac tijekom mog studija.

SADRŽAJ

1. UVOD 1

2. OPĆI DIO 2

2.1. Kompozitni materijali 2

2.1.1. Biokompoziti 3

2.2. Polietilen (PE) 4

2.2.1. Vrste polietilena (PE) 5
2.2.2. Linearni polietilen niske gustoće (LLDPE) 7
***2.2.2.1. Struktura* 7**
***2.2.2.2. Reaktivnost* 7**
***2.2.2.3. Toplinska, termooksidacijska i fotooksidacijska razgradnja* 7**
***2.2.2.4. Kristalnost* 8**
***2.2.2.5. Toplinska svojstva* 9**
***2.2.2.6. Električna i optička svojstva* 10**
***2.2.2.7. Mehanička svojstva* 10**
2.3. Rižine ljuskice (RLJ) 11
2.5.1. Prerada kompozita 14
2.5.2. Ispitivanje toplinskih svojstava 15

2.6. Kompoziti linearnog polietilena niske gustoće (LLDPE) i rižinih ljuskica (RLJ) 17

3. EKSPERIMENTALNI DIO 17

3.1. Materijali korišteni u radu 17

3.2. Priprava LLDPE / RLJ biokompozita 18

3.3.1. DSC tehnika 19

4. REZULTATI I RASPRAVA 21

4.1. Rezultati DSC analize 21

4.2. Rezultati TGA analize 27

5. ZAKLJUČAK 36

6. POPIS SIMBOLA 37

7. LITERATURA 38

8. ŽIVOTOPIS 41

SAŽETAK

Polietilen (PE) jedan je od najjednostavnijih i najpoznatijih polimernih materijala sa širokom primjenom. Linearni polietilen niske gustoće (LLDPE) predstavnik je sintetskog ambalažnog materijala te se najčešće koristi kao ambalaža za pakiranje hrane ili u obliku vrećica.

Cilj ovog rada bio je ispitati utjecaj udjela rižinih ljuskica i punila $mTiO_2$ na toplinska svojstva biokompozita linearni polietilen niske gustoće (LLDPE)/rižine ljuskice (RLJ). Rižine ljuskice su nusproizvod nastao preradom riže koji se odvaja od riže tijekom procesa mljevenja te zbog svojih svojstava može imati široku primjenu. Dodatak RLJ u polimernu matricu doprinosi biorazgradnji, maloj težini, žilavosti i otpornosti na vremenske uvjete. Uz rižine ljuskice dodan je i rutil ($mTiO_2$) koji je jedan od najpoznatijih punila zbog svojih izvrsnih svojstva kao što je stabilnost i otpornost pri visokim temperaturama. Biokompoziti LLDPE/RLJ/TiO_2 pripremljeni su umješavanjem RLJ u udjelu od 10, 20, 30, 40 i 50 mas % i 5 mas % $mTiO_2$ u čisti LLDPE u Brabender gnjetilici. Utjecaj udjela RLJ i $mTiO_2$ na fazne prijelaze određen je DSC tehnikom dok je toplinska stabilnost ispitana TGA tehnikom u biokompozitima LLDPE/RLJ/TiO_2. Na osnovi DSC rezultata dobivenih za LLDPE/RLJ/TiO_2 biokompozite promjene u temperaturama taljenja i kristalizacije ukazuju da postoji određeni stupanj interakcija između LLDPE – a, RLJ i $mTiO_2$. TGA rezultati pokazuju bolju toplinsku stabilnost LLDPE – a dodatkom mTiO2.

Ključne riječi:

Linearni polietilen niske gustoće, rižine ljuskice, $mTiO_2$, biokompoziti, diferencijalna pretražna kalorimetrija, termogravimetrijska analiza, rutil

SUMMARY

Polyethylene (PE) is one of the simplest and well-known polymeric material with widely used. Linear low-density polyethylene (LLDPE) is a synthetic polymer most commonly used in food packaging or plastic bag production. The aim of this study was to examine the influence of the rice husks content and $mTiO_2$ on the thermal properties of linear low densitiy polyethylene (LLDPE)/rice husks (RH)/TiO_2 biocomposite and it can be widely used due to its properties. The incorporation of RH into polymer matrices provides advantageous characteristics, such as biodegradability, light weight, toughness, and resistance to weathering. In addition to rice husks, rutile ($mTiO_2$) was added, which is one of the most famous fillers due to its excellent properties such as stability and resistance to high temperatures. LLDPE/RH/TiO_2 biocomposites were prepared by mixing RH in content of 10, 20, 30, 40 and 50 wt % of RH and 5 wt % of $mTiO_2$ in the neat LLDPE in a Brabender mixer. By DSC techniques phase transitions while by TGA technique the thermal stability of the LLDPE/RH/TiO_2 biocomposites were obtained with the respect of RH content and addition of $mTiO_2$. According to DSC results for LLDPE/RH/TiO_2 biocomposites changes in the melting (T_m) and crystallisation (T_c) temperature indicated that there was some degree of interaction between LLDPE, RH and $mTiO_2$. The TGA results show that the LLDPE is more thermally stable with addition of $mTiO_2$.

Key words:

Linear low density polyethylene, rice husks, $mTiO_2$, biocomposites, differential scanning calorimetry, thermogravimetric analysis, rutile

1. UVOD

Tijekom posljednjih nekoliko desetljeća, kompoziti s polimernom matricom (engl. *polymer – matrix composites*) u centru su zanimanja raznih industrija i akademskih ustanova, posebice u automobilskoj industriji, zrakoplovnoj industriji, elektroničkim sustavima, medicinskim proizvodima, građevinarstvu, kemijskoj industriji. Tolika rasprostranjenost u raznim područjima primjene je posljedica izvrsnih svojstava. U polimernim kompozitima, kontinuirana faza (matrica) je primarna faza koja sadrži punila odnosno ojačavala koja predstavljaju diskontinuiranu, sekundarnu fazu. Ojačavala najčešće poboljšavaju mehanička svojstva polimernog kompozita. Za očekivati je da ojačani kompozitni materijali pokazuju bolja svojstva u odnosu na pojedinačne komponente materijala [1]. Upotreba prirodnih vlakana kao ojačavala za polimere sve više se istražuje zbog ekološke prihvatljivosti prirodnih vlakana u odnosu na sintetska vlakna. Neka od najčešće korištenih prirodnih vlakana su ječam, zob, raž, šećerna trska, bambus, rižine ljuskice, papirus, konoplja i sl. Kemijski sastav prirodnih vlakana ovisi o vrsti i strukturi vlakana. Vlakna biljaka složeni su materijali sastavljeni od krutih, kristalnih mikrovlakana celuloze amorfnog lignina i hemiceluloze. Svojstva vlakana određena su njihovom strukturom pa je tako hemiceluloza zaslužna za biorazgradnju i toplinsku razgradnju zbog najmanje otpornosti dok je lignin toplinski stabilan, ali je sklon UV razgradnji [2]. Potrebno je uzeti u obzir mnoge čimbenike koji mogu utjecati na konačna svojstva dobivenog, željenog biokompozita. Postupci koji se koriste za proizvodnju biokompozita temelje se na već postojećim postupcima prerade polimernih ili kompozitnih materijala. Oni uključuju postupke prešanja, laminiranja, ekstruzije, lijevanja itd. [3]. U ovom radu pripravljeni su kompoziti linearnog polietilena niske gustoće (engl. *linear low density polyethylene*) i rižinih ljuskica (engl. *rice husk*) bez i s dodatkom punila mikro TiO_2 postupkom umješavanja u Brabender gnjetilici te su se ispitala toplinska svojstva diferencijalnim pretražnim kalorimetrom (DSC) i termogravimetrijskom analizom (TGA).

2. OPĆI DIO

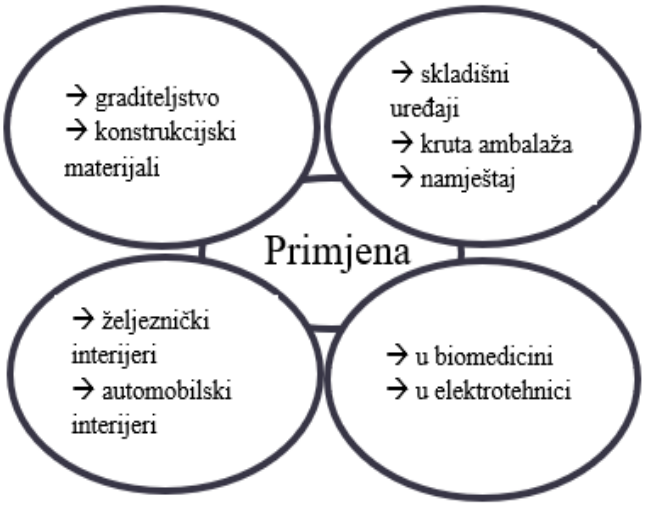
2.1. Kompozitni materijali

Kompozitni materijali su materijali sastavljeni od dvaju ili više komponenata. Točnije, kompozitni materijali sastoje se od kontinuirane faze (matrice) i jedne ili više diskontinuiranih faza (aditiva, punila). Kompozitnim materijalima smatraju se materijali kod kojih je jasno izražena granica između kontinuirane i diskontinuirane faze. Razvijaju se kako bi se dobila fizikalna, kemijska, mehanička i druga svojstva bolja od svojstava pojedinih komponenata [4]. Njihova podjela najčešće se temelji na vrsti matrice, pa se tako dijele na kompozitne materijale s polimernom, metalnom i keramičkom matricom. Najčešće se za matricu koriste polimerni materijali zbog prednosti poput niske cijene, jednostavnosti obrade te raznolike primjene u različitim područjima. S obzirom na način prerade i primjene, polimerni materijali dijele se na elastomere, plastomere i duromere. Plastomeri uglavnom imaju manja mehanička svojstva od duromera. Razlog tome je umrežena struktura duromera koja im pruža veću čvrstoću, krutost, otpornost na zamor, postojanost na puzanje i toplinsku postojanost dok je toplinsko širenje i volumno stezanje manje. Za razliku od duromera, plastomeri posjeduju veću žilavost i bolju kemijsku postojanost. Jedan od razloga sve češćeg korištenja plastomernih materijala je kraće vrijeme prerade. Neki od predstavnika plastomera su polietilen, polistiren, polivinilklorid, a od duromera su epoksidna smola, formaldehidna smola, nezasićeni poliesteri itd. [5, 6]. Zbog povećanja ekološke svijesti, žele se smanjiti i/ili ukloniti tradicionalni kompozitni materijali koji su većinom sastavljeni od nezasićenih poliestera i epoksidne smole očvršćenih staklenim, ugljičnim ili aramidnim vlaknima. Primjenom prirodnih vlakana dolazi do razvoja materijala iz obnovljivih izvora. Važna karakteristika kompozitnih materijala je mogućnost dizajniranja i prilagođavanja različitim zahtjevima. Budući da su prirodna vlakna jeftina i biorazgradljiva, biorazgradljivi kompoziti nastali iz biovlakana i biorazgradljivih polimera pridonose očuvanju okoliša [7].

.

2.1.1. Biokompoziti

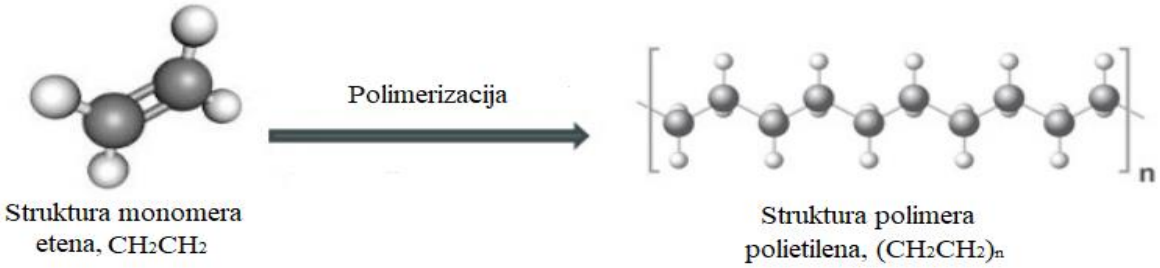
Biokompoziti se sastoje od biorazgradljivog polimera koji predstavlja matricu (kontinuiranu fazu) i prirodnih vlakana kao ojačavala (diskontinuirana faza). Budući da su obje komponente biorazgradljive, očekuje se da će i konačni produkt, kompozit također biti biorazgradljiv. Biorazgradnja je proces do kojeg dolazi djelovanjem enzima i/ili kemijskom razgradnjom povezanom sa živim organizmima (bakterijama, gljivicama itd.) i njihovim produktima izlučivanja. U obzir se uzimaju i reakcije poput svjetlosne razgradnje, oksidacije i hidrolize koje isto tako mogu utjecati na polimer prije, za vrijeme ili poslije biorazgradnje zbog okolišnih čimbenika. U novije vrijeme, prirodna vlakna se sve češće koriste u kombinaciji s polimernim materijalima. U istraživanjima se koriste vlakna mnogih biljaka, a neke od njih su: konoplja, slama od jute, drvo, rižine ljuskice, trska itd. Mehanička svojstva prirodnih vlakana lošija su u usporedbi sa sintetskim vlaknima poput staklenih vlakna. Međutim,zbog njihove niske gustoće, specifičnih svojstava (omjer svojstva/gustoća), čvrstoće i krutosti prirodnih vlakana mogu se usporediti sa sintetskim, staklenim vlaknima [2, 7]. Primjena biokompozita prikazana je na slici 1.



Slika 1. Shematski prikaz primjene biokompozita [8]

2.2. Polietilen (PE)

Polietilen (PE) je jedan od najčešće korištenih polimera. Različitim proizvodnim postupcima, može se dobiti široki spektar različitih vrsta PE za različitu primjenu poput ambalažnih filmova, posuda, spremnika, cijevi i sl. Struktura polietilena ovisi o procesima proizvodnje. Polietilen ima najjednostavniju strukturu od bilo kojeg drugog polimernog materijala. Osim niske cijene, polietilen posjeduje izvrsna električna izolacijska svojstva u širokom rasponu frekvencija, vrlo dobru kemijsku otpornost, dobru obradivost. Značajna mehanička i fizikalna svojstva polietilena su žilavost, veliki modul elastičnosti, „voskasti" izgled. S povećanjem gustoće, dolazi do povećanja modula elastičnosti, krutosti i tvrdoće dok se udarna žilavost smanjuje. Na sobnoj temperaturi nije topljiv nego bubri u otapalima. Polimer polietilen dobiva se polimerizacijom monomera etilena (slika 2) [9, 10, 11].

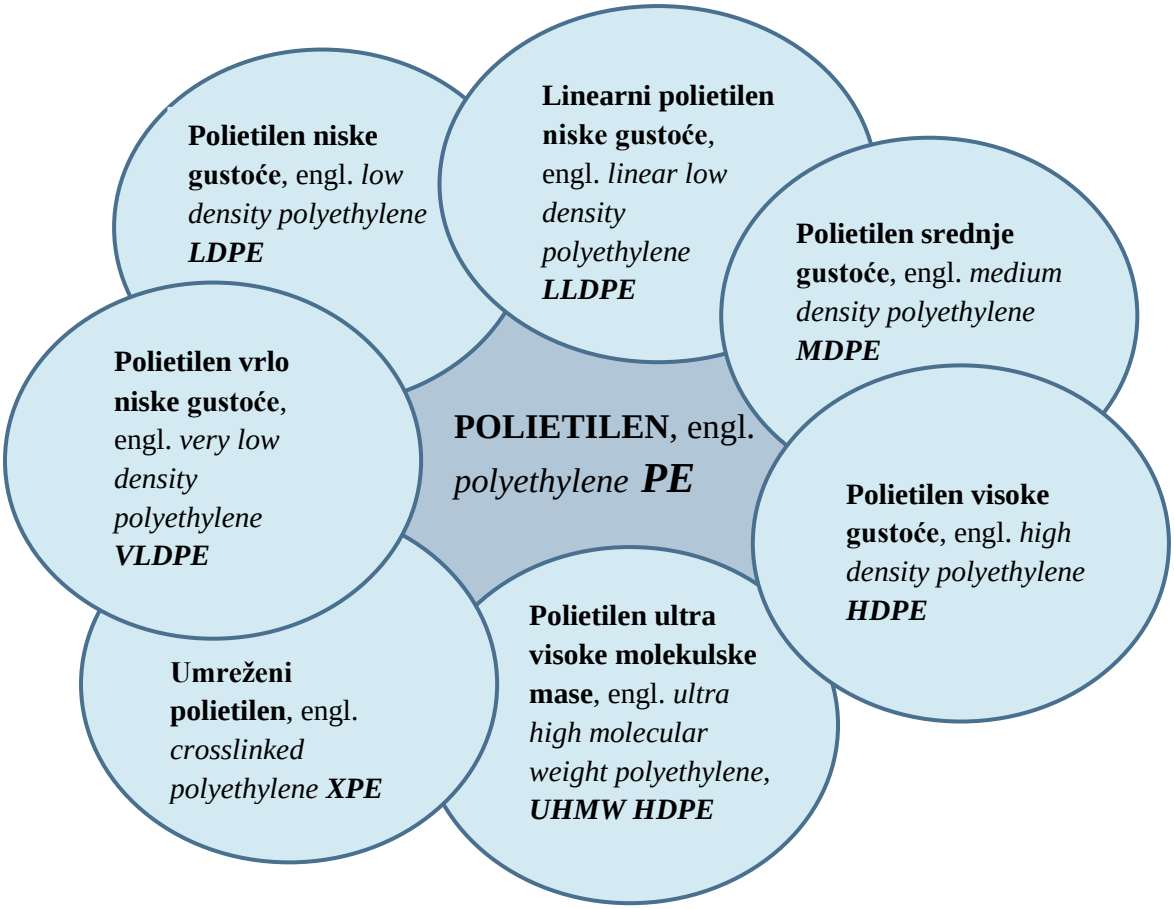


Slika 2. Prikaz dobivanja polietilena [12]

Strukturni parametri kao gustoća, kristalnost, molekulska masa, raspodjela molekulske mase, grananje (dugi/kratki lanci) ključni su čimbenici koji kontroliraju svojstva PE [13]. Polietilen može sadržavati linearne polimerne lance čija je kemijska formula $– (CH_2 – CH_2)_n –$, gdje je n obično broj od ~ 1000 do ~ 10000 te razgranate. S obzirom na linearni lanac i način grananja, postoji više vrsta polietilena [14].

2.2.1. Vrste polietilena (PE)

Polietilen se može podjeliti prema gustoći kako je prikazano na slici 3 [9].



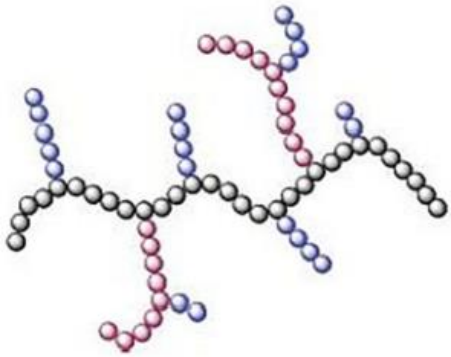
Slika 3. Shematska podjela polietilena [9]

Na shematskom prikazu prikazana je podjela tipova polietilena od kojih su najzastupljeniji polietilen niske gustoće (LDPE), linearni polietilen niske gustoće (LLDPE), polietilen visoke gustoće (HDPE).



Slika 4. Prikaz strukture HDPE

Polietilen visoke gustoće (HDPE) ima najviši stupanj kristalnosti te je najrasprostanjeniji od svih tipova polietilena (slika 4). Ujedno je i najstabilniji polietilen zbog manjeg broja kratkih grana na osnovnom lancu [15].



Slika 5. Prikaz strukture LDPE

Polietilen niske gustoće (LDPE) duktilni je i fleksibilan s više grana na osnovnom lanacu odnosno ima visoki stupanj razgranatosti lanca što uzrokuje slabe intermolekulske interakcije (slika 5) [15].



Slika 6. Prikaz strukture LLDPE

Linearni polietilen niske gustoće (LLDPE) ima linearnu strukturu te veliki broj kratkih grana što ga čini korisnim za primjenu u obliku filmova zbog njegove transparentnosti, fleksibilnosti i visoke žilavosti (slika 6) [15].

2.2.2. Linearni polietilen niske gustoće (LLDPE)

2.2.2.1. Struktura

Linearni polietilen niske gustoće (LLDPE) je kopolimer etilena i malog udjela α – olefina. Najčešće korišteni α–olefini su 1–buten, 1–heksen, 4–metil–penten i 1–okten. Makromolekulski lanci linearnog polietilena niske gustoće sadrže monomerne jedinice etilena $–CH_2CH_2–$ i α–olefina $–CH_2CHR–$ gdje je R oznaka za C_2H_5 u etilen–1–buten kopolimeru, n–C_4H_9 u etilen–1–heksen kopolimeru, $CH_2CH(CH_3)_2$ u etilen–4–metil–1–penten kopolimeru te n–C_6H_{13} u etilen–1–okten kopolimeru. U ovakvim kopolimerima, jedinice α–olefina većinom su same dok jedinice etilena čine duge blokove tj. lance. U makromolekuli linearnog polietilena niske gustoće, na jednom kraju lanca većinom je jedna od grana metilna skupina ($–CH_3$) dok je na drugom kraju lanca metilna skupina ili dvostruka veza ili vinilna skupina ($–CH_2=CH–$) ili vinilidenska skupina ($–CH_2=C<$) [16].

2.2.2.2. Reaktivnost

U pravilu, LLDPE ne sadrži dugačke grane te se smatra zasićenim razgranatim ugljikovodikom (slika 6). Reaktivna mjesta na LLDPE makromolekuli su tercijarne CH veze u granama. Ovakav tip polietilena ne reagira s anorganskim i organskim kiselinama, već formiraju sulfo spojeve u koncentriranim otopinama sulfatne kiseline (>70%) pri povišenim temperaturama te se nitriraju koncentriranom nitratnom kiselinom. Linearni polietilen niske gustoće stabilan je u bazičnim otopinama i otopinama soli. Na sobnoj temperaturi nije topljiv u niti jednom poznatom otapalu osim u njihovim frakcijama koje se mogu ekstrahirati. Slabo propušta vodu i anorganske plinove dok je propusnost organskih spojeva, tekućina i plinova malo bolja [16].

2.2.2.3. Toplinska, termooksidacijska i fotooksidacijska razgradnja

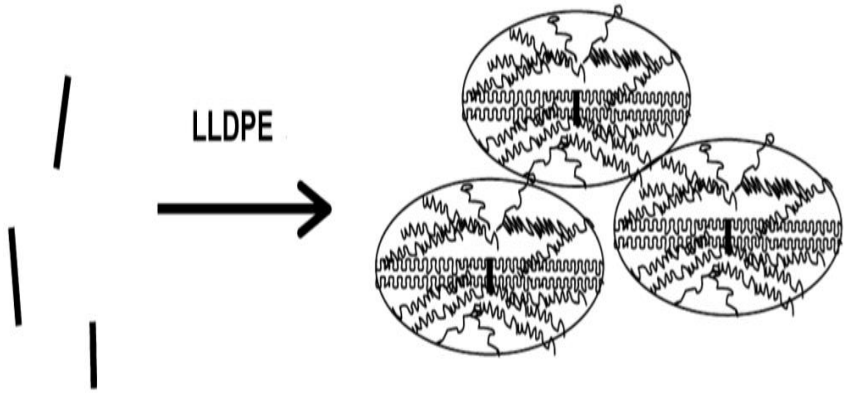
Kada se govori o toplinskoj razgradnji LLDPE – a, relativno je stabilan na povišenoj temperaturi. Njegova toplinska razgradnja započinje pri temperaturama većim od 250 °C pri čemu dolazi do postupnog smanjenja molekulske mase i dvostrukih veza u polimernim lancima. Pri temperaturama većim od 450 °C, dolazi do pirolize te stvaranja izoalkana i olefina. Termooksidacija LLDPE – a započinje pri temperaturama većim od 150 °C pri čemu ovom reakcijom dolazi do stvaranja hidroksilnih i karboksilnih skupina u polimeru te molekula malih molekulskih masa poput vode, aldehida, ketona i alkohola. Reakcije oksidacije mogu se

dogoditi tijekom granuliranja i prerade samog polimera. Kako bi se to spriječilo, tijekom prerade se polimeru dodaju aditivi koji se nazivaju antioksidansi (0,1 – 0,5% mas.).

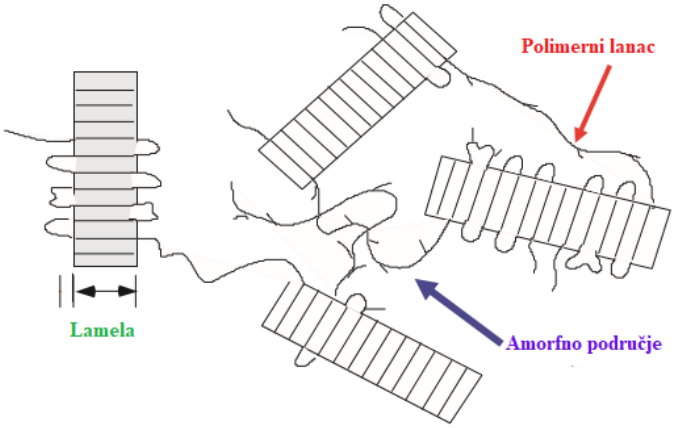
Fotooksidacijska razgradnja linearnog polietilena niske gustoće pri sobnoj temperaturi i sunčevoj svijetlosti također je reakcija oksidacije. Dolazi do promjene boje i narušavanja mehaničkih i električnih svojstava polimera. Fotooksidacijska razgradnja također se može zaustaviti dodatkom stabilizatora svijetlosti. Stabilizatori svijetlosti djeluju tako da apsorbiraju ultraljubičasto zračenje te prekidaju radikalne, lančane reakcije [16].

2.2.2.4. Kristalnost

Jedno od bitnijih fizikalnih svojstava polimera je kristalnost. Linearni polietilen niske gustoće semikristalan je polimer. Njegovi lanci sadrže dugačke blokove etilena koji kristaliziraju. Stupanj kristalnosti LLDPE – a ovisi o sadržaju α – olefina u kopolimeru. Do kristalizacije uglavnom dolazi u ortorompskom obliku. Linearni polietilen niske gustoće brzo kristalizira iz taline uz stvaranje sferolita, malih sferičnih jedinica (1 – 5 mm) koji su vidljivi pod mikroskopom. Elementarni strukturni blokovi u sferolitima su lamele. Lamele su mali, ravni kristaliti formirani presavijenim linearnim segmentima u lancima LLDPE – a. Lamele su međusobno povezane polimernim lancima koji prelaze iz jedne lamele u drugu. Takvi polimerni lanci vežu susjedne lamele pri čemu pridonose mehaničkim svojsvima odnosno čvrstoći sferolita (slika 7). Kristalne lamele unutar sferolita i između sferolita daju LLDPE – u potrebnu krutost, dok velika amorfna područja između lamela, koje čine više od 60% volumena sferolita, daju fleksibilnost (slika 8). Prisutnost monomera α – olefina u makromolekulama LLDPE – a inhibira savijanje polietilenskih lanaca tijekom kristalizacije što rezultira smanjenjem debljina lamela i povećanjem broja molekula koje povezuju susjedne lamele [13, 16].



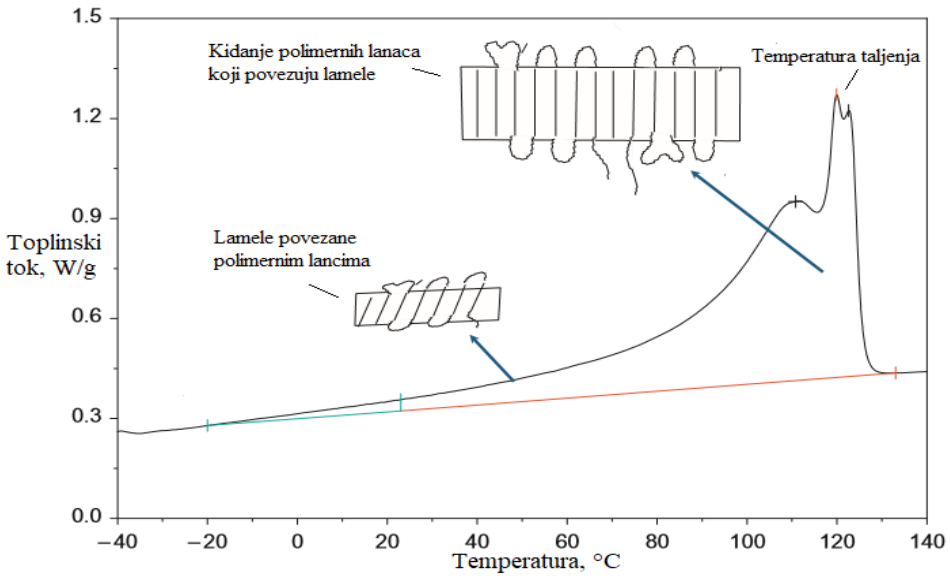
Slika 7. Prikaz morfologije linearnog polietilena niske gustoće (LLDPE) [13]



Slika 8. Prikaz strukture LLDPE – a [9]

2.2.2.5. Toplinska svojstva

Temperatura taljenja (talište) linearnog polietilena (PE) je između 146 °C i 147 °C dok je stvarna temperatura taljenja približno 138 °C. U slučaju kopolimera etilena i α – olefina, temperatura taljenja smanjuje se s povećanjem udjela α – olefina te smanjenjem njihove gustoće. Talište linearnog polietilena niske gustoće nalazi se u rasponu od 115 °C do 120 °C (Slika 9.).



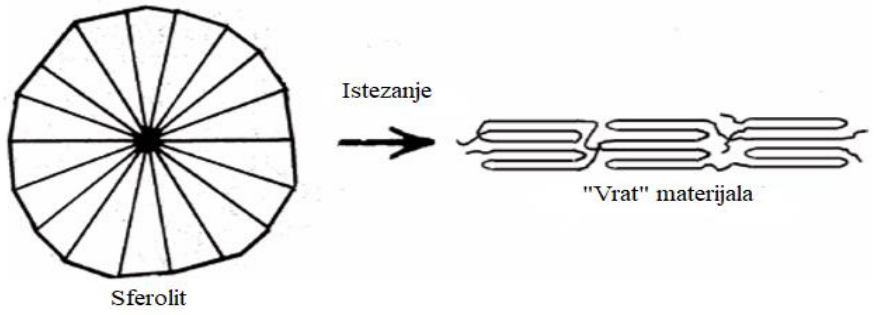
Slika 9. Prikaz taljenja linearnog polietilena niske gustoće [9]

2.2.2.6. Električna i optička svojstva

S obzirom da je linearni polietilen niske gustoće zasićeni, alifatski ugljikovodik ne provodi električnu energiju te se može koristiti za izolaciju žica. Optička svojstva ovise o razgranatosti polimera. LLDPE s jednolikom raspodjelom grana većinom čine dosta prozirne materijale dok s neujednačenom raspodjelom grana čine manje prozirne materijale.

2.2.2.7. Mehanička svojstva

Povećanjem udjela α – olefina smanjuje se kristalnost i gustoća što je popraćeno značajnim smanjenjem krutosti i povećanjem žilavosti materijala. Također, dolazi do smanjenja vlačne čvrstoće te do malog porasta izduženja na mjestu loma. Tijekom istezanja materijala dolazi do izvlačenja polimernih lanaca i do njegovog pucanja što je prikazano na slici 10. [14, 16].



Slika 10. Prikaz strukture materijala tijekom njegovog istezanja [14]

2.3. Rižine ljuskice (RLJ)

Riža je izvor hrane za milijarde ljudi koja pokriva oko 1% zemljine površine. Rižina ljuskica je jeftin nusproizvod nastao preradom riže koji se odvaja od riže tijekom procesa mljevenja. Otprilike se formira 0,13 tona rižinih ljuskica iz jedne tone riže. Spaljivanje rižinih ljuskica ne preporuča se jer nastaje pepeo, otrovni plinovi te pare koje mogu uzrokovati onečišćenje zraka. Rižina ljuskica je vlaknasti materijal na bazi celuloze s različitim udjelom osnovnih komponenata. Osnovne komponente prikazane su u Tablici 1.

Tablica 1. Sastav rižinih ljuskica [17]

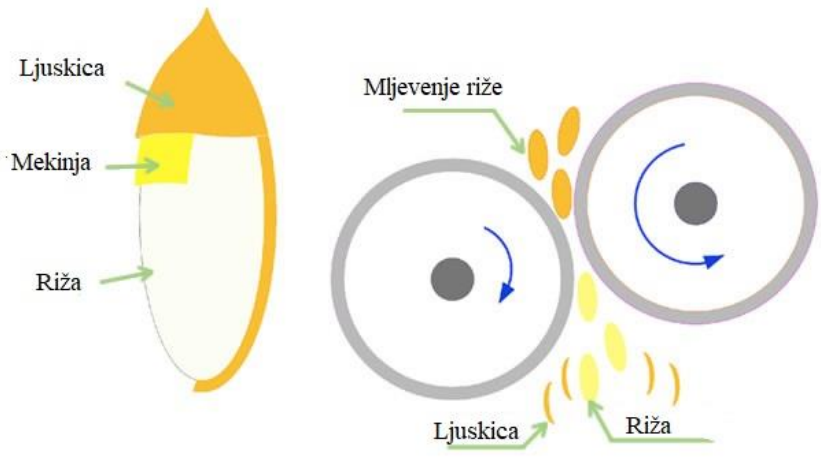
Komponente	**Udio, %**
Celuloza	25 - 35
Hemiceluloza	18 - 21
Lignin	26 - 31
SiO_2	15 - 17
Topljive tvari	2 - 5
Vlaga	5 - 10

Zbog velike raspoloživosti, niske gustoće (90 – 150 kg/m^3), žilavosti, abrazivnosti, otpornosti na vremenske uvjete rižine ljuskice se mogu koristiti u raznim područjima. Rižine ljuskice sadrže dosta visoku koncentraciju silicijeva dioksida u amorfnom i kristalnom obliku. Prisutnost amorfnog silicijevog dioksida određuje poculanski učinak rižinih ljuskica. Pucolanski učinak manifestira se kao povećanje cementnih svojstava, odnosno dolazi do povećanja čvrstoće. Vanjska površina rižine ljuskice sadrži veliki udio amorfnog silicijevog dioksida koji se smanjuje prema unutrašnjosti. Elementarni sastav površine i unutrašnjosti rižine ljuskice nalazi se u Tablici 2.

Tablica 2. Elementarni sastav rižine ljuskice [18]

Elementarna tvar	Vanjska površina rižine ljuskice, mas.%	Unutrašnost rižine ljuskice, mas.%	Unutarnja površina rižine ljuskice, mas.%
C	6,91	62,54	30,20
O	47,93	35,19	42,53
Si	45,16	2,27	27,27

Zbog jedinstvenih fizikalnih i kemijskih svojstava rižinih ljuskica poput visokog udjela pepela, udjela silicijevog dioksida može se koristiti u raznim područjima industrije. Mnoga istraživanja pokazala su primjenu rižinih ljuskica kao gorivo za različite svrhe, opeku za pečenje, u pećima, kao sirovina za proizvodnju natrijeva silikata, sredstvo za čišćenje ili kao sredstvo za poliranje u metalnoj i strojarskoj industriji.

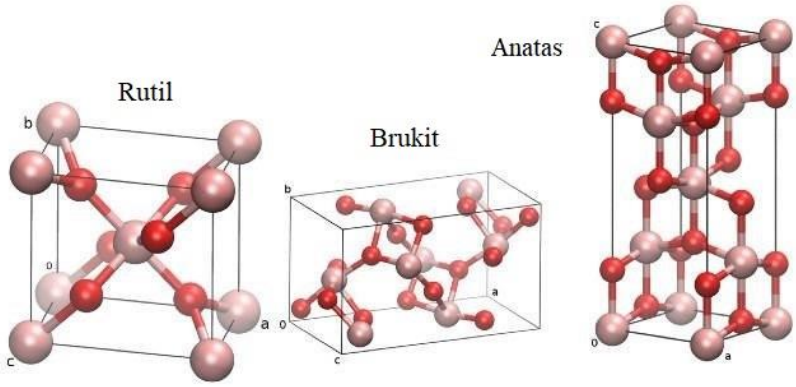


Slika 11. Prikaz dijelova riže [19]

2.4. Titanijev dioksid (TiO_2)

Titanijev dioksid (TiO_2) je najvažniji bijeli pigment koji se trenutno koristi u svijetu s ukupnom proizvodnjom od oko pet milijuna tona godišnje. TiO_2 ima široku primjenu kao fotokatalizator, biomaterijal za solarne ćelije i memorijske uređaje zahvaljujući svojim optičkim i električnim svojstvima, visokoj fotokatalitičkoj aktivnosti, kemijskoj stabilnosti i netoksičnosti, antibakterijskim svojstvima i zaštiti od UV zračenja.

TiO_2 pripada porodici prijelaznih metalnih oksida. Poznata su tri uobičajena polimorfa TiO_2 koja se mogu pronaći u prirodi: rutil (tetragonska struktura), brukit (romboedarska struktura), te anatas (tetragonska struktura) (slika 12).



Slika 12. Strukture TiO_2 polimorfa

Brukit je najnestabilniji te nije prikladan za komercijalnu primjenu i kao pigment. Zbog svojih svojstava, u industriji premaza najzastupljeniji su anatas i rutil. Anatas pokazuje veću stabilnost pri 0 K nego rutil, dok je razlika između energija mala. Rutil je stabilan pri većini temperatura i pri tlaku do 60 kbara. Anatas je metastabilni te postoji mogućnost transformacije u rutil fazu u rasponu od 600-700 °C nakon što dosegne određenu veličinu čestica te rutil faza postaje stabilnija nego anatas za čestice veće od 14 nm.

Anatazni i rutilni TiO_2 pojačavaju oksidaciju polimera pod utjecajem svjetlosti, a budući da je anatazni oblik fotoaktivniji od rutilnog oblika, za zaštitu premaza i drva od UV zračenja koristi se rutilni oblik [20].

Utvrđeno je da nanočestice TiO_2 rutilnog oblika učinkovitije štite prozirne poliakrilatne premaze od UV zračenja od anatasnog oblika, zbog manje fotoaktivnosti.

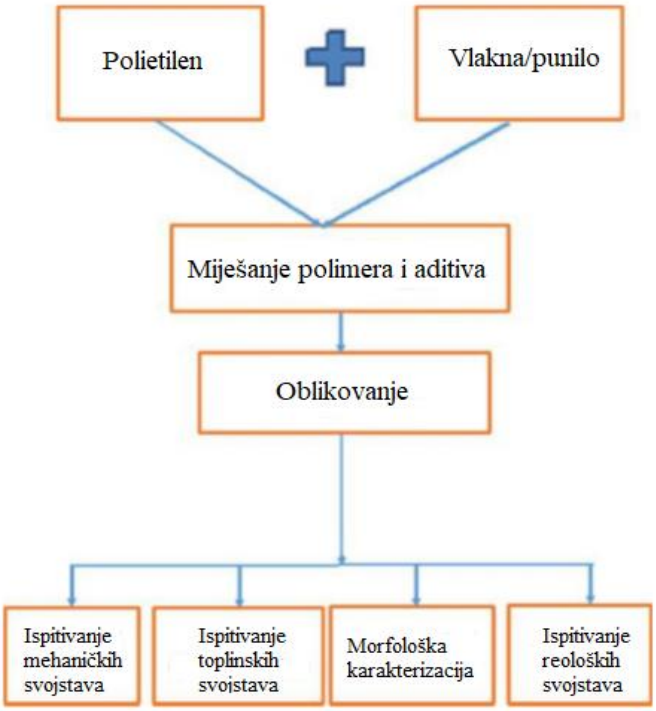
Titanijev dioksid smatra se gotovo idealnim poluvodičem za fotokatalizu zbog svoje visoke stabilnosti, niske cijene, netoksičnosti i sigurnosti za čovjeka i njegovu okolinu. Fotokatalitičke aktivnosti TiO_2 odnose se na pretvaranje štetnih, otpadnih organskih spojeva u ekološki neškodljive materijale kako bi se povećala stabilnost premaza.

Fotokataliza s TiO_2 se pokazala vrlo korisnom kod razgradnje zagađivača i toksina u otpadnim vodama, bakterija, algi, gljivica na površinama zgrada, kod degradacije pesticida te kod proizvodnje H_2 goriva. TiO_2 je najviše istraživani UV apsorber za premaze. Zbog velikog omjera površine u odnosu na veličinu, nanočestice TiO_2 imaju veliku tendenciju aglomeriranja.

2.5. Tehnike prerade kompozita i ispitivanje svojstava dobivenog materijala

2.5.1. Prerada kompozita

Prvi korak u pripremi polietilenskih kompozita je prerada. Prerada se može defnirati kao tehnologija pretvaranja čistog polimernog materijala u materijal željenog, potrebnog oblika. Polietilenski kompoziti prerađuju se raznim tehnikama kao što su ekstruzija, injekcijsko prešanje, izravno (obično) prešanje, rotacijsko kalupljenje itd. Shematski prikaz postupaka prerade je na slici 13.



Slika 13. Shematski prikaz prerade polimernog kompozita [1]

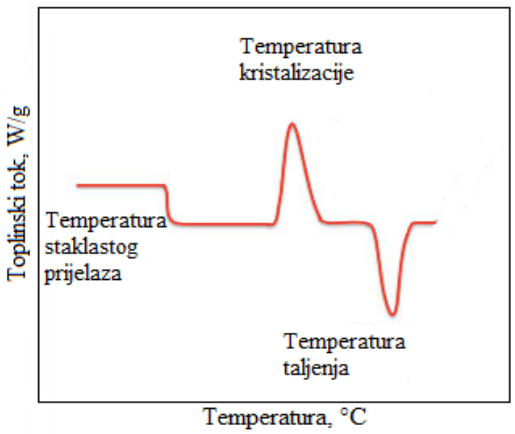
Ekstruzija je kontinuirani proces praoblikovanja te jedan od najčešće korištenih postupaka prerade. Materijal se u ekstruderu prvo zagrijava, zatim se tali (prelazi iz staklastog u viskoelastično stanje), a pomoću pužnog vijka se miješa te transportira do mlaznice iz koje izlazi nastala taljevina. Nakon toga, istisnuti rastaljeni materijal očvršćuje u ekstrudat. Kako će polimer očvrsnuti ovisi o kojoj se vrsti radi (duromer, plastomer). Ekstrudiranjem se prerađuju plastomeri i termoplasti [1, 21].

2.5.2. Ispitivanje toplinskih svojstava

Nakon prerade željenog kompozita odnosno mješavine polimernog materijala i aditiva, ispituju se potrebna svojstva dobivenog materijala. Toplinska svojstva kompozita su bitna posebno zbog uvjeta prerade i područja primjene. Najčešće korištene tehnike za ispitivanje toplinskih svojstava su diferencijalna pretražna kalorimetrija (DSC) i termogravimetrijska (TGA) analiza.

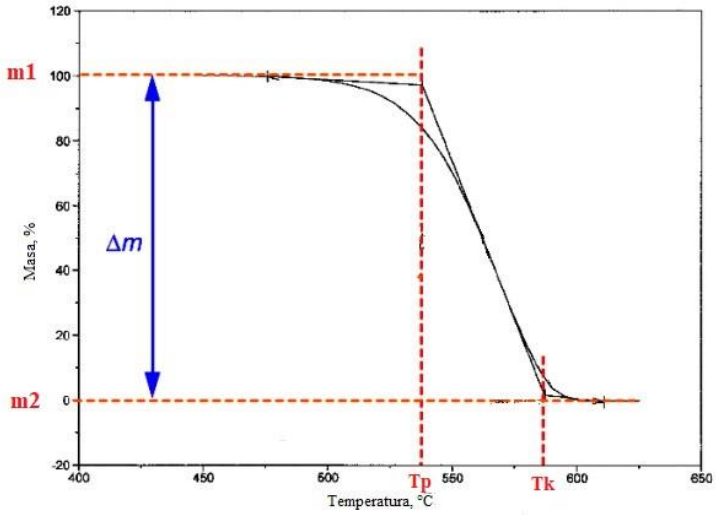
Diferencijalna pretražna kalorimetrija je tehnika kojom se mjeri promjena toplinskog toka u funkciji vremena ili temperature. Toplinski tok povezan je sa strukturom i strukturnim

promjenama materijala. Mjere se endotermni i egzotermni prijelazi u funkciji temperature [22]. Što zapravo mjeri ova metoda prikazano je na slici 14.



Slika 14. Prikaz temperaturnih prijelaza dobivenih diferencijalnim pretražnim kalorimetrom (DSC) [23]

Termogravimetrijska analiza je također jedna od najčešće korištenih tehnika za ispitivanje toplinskih svojstava polimera (toplinske stabilnosti polimera). Kontinuirano se mjeri promjena mase uzorka u ovisnosti vremena ili temperature. Na slici 15 prikazani su karakteristični parametri koji se dobiju kao rezultat TGA tehnike gdje m_1 označava početnu masu materijala, m_2 konačnu masu materijala, T_p temperaturu početka razgradnje materijala i T_k temperaturu kraja razgradnje [24].



Slika 15. Prikaz krivulje dobivene termogravimetrijskom analizom [25]

2.6. Kompoziti linearnog polietilena niske gustoće (LLDPE) i rižinih ljuskica (RLJ)

Budući da su biovlakna kojima pripadaju rižine ljuskice podložna toplinskoj razgradnji iznad 200 °C, pri izradi biokompozita kao matrica koriste se termoplastični materijali koji imaju nižu temperaturu taljenja, a to su najčešće polietilen i polipropilen. Jedan od materijala koji se najčešće koristi u istraživanjima za izradu biokompozita je linearni polietilen niske gustoće (LLDPE) [26].

3. EKSPERIMENTALNI DIO

3.1. Materijali korišteni u radu

Priređeni su biokompoziti na osnovi linearnog polietilena niske gustoće (LLDPE-EFDA 7047), proizvođač Equate Pertrochemical Company, Kuwait, MFR=1,0 g/10 min, gustoće 0,918 g/cm^3. Rižine ljuskice (slika 16), porijeklo/mjesto: Kočani, Makedonija, tip riže: SANT ANDREA, Italija. Kao punilo korišteno je mikropunilo titanijev dioksid, mTiO_2 (Aeroxide P25, Titania, Titanium dioxide), srednjeg promjera čestica 500 μm i gustoće 3,9 g cm^{-3} proizvođača ALDRICH Chemistry. Udio mTiO_2 u biokompozitima bio je 5,0 mas. %.



Slika 16. Rižine ljuskice

Prije vaganja, rižine ljuskice usitnjene su u mikseru IKA-WERKE M20 (slika 17).



Slika 17. Mikser IKA-WERKE M20

3.2. Priprava LLDPE / RLJ biokompozita

Biokompoziti LLDPE/RLJ/TiO_2 (slika 18) pripremljeni su umješavanjem RLJ u čisti LLDPE i to u udjelu RLJ od 10, 20, 30, 40 i 50 mas. % te 5 mas. % mTiO_2. Umješavanje je provedeno u Brabender gnjetilici (slika 19) pri temperaturi od 155 °C i brzini 60 o/min kroz 5 minuta.



Slika 18. Fotografija čistog LLDPE-a (a), LLDPE/RLJ 50/50 biokompozita (b) i LLDPE/RLJ/TiO_2 50/50/5 biokompozita



Slika 19. Brabender gnjetilica

3.3. Eksperimentalne tehnike korištene za karakterizaciju

3.3.1. DSC tehnika

Fazni prijelazi talište (T_m), kristalište (T_c) te stupanj kristalnosti (χ_c) određeni su na diferencijalnom pretražnom kalorimetru Mettler Toledo DSC 822e (slika 20).



Slika 20. Mettler Toledo DSC 822e

Približno 10 mg uzorka zagrijano je od 25 °C do 150 °C brzinom zagrijavanja od 10 °C/min te je uzorak držan na toj temperaturi 10 minuta kako bi se "zaboravila" toplinska povijest uzorka u postupku priprave. Uzorci su zatim ohlađeni na -150 °C pri čemu je brzina hlađenja također bila 10 °C/min.

Nakon hlađenja uslijedio je ciklus zagrijavanja od -150 do 150 °C te ciklus hlađenja od 150 °C do -150 °C. Iz drugog ciklusa dobivene su vrijednosti faznih prijelaza i entalpija taljenja iz koje je izračunat stupanj kristalnosti. Kao inertni plin korišten je dušik (40 ml/min), a hlađenje na niske temperature provedeno je tekućim dušikom.

3.3.2. TGA analiza

Ispitivanje toplinske stabilnosti čistog LLDPE – a i LLDPE/RLJ/TiO_2 biokompozita provedeno je na TGA analizatoru Q500 proizvođača TA Instruments (slika 21). Približno 10 mg uzorka analizirano je u struji dušika uz brzinu zagrijavanja od 10 °C/min. Mjerenje je provedeno u temperaturnom području od 25 do 600 °C.



Slika 21. Termogravimetar, Q500, TA Instruments

4. REZULTATI I RASPRAVA

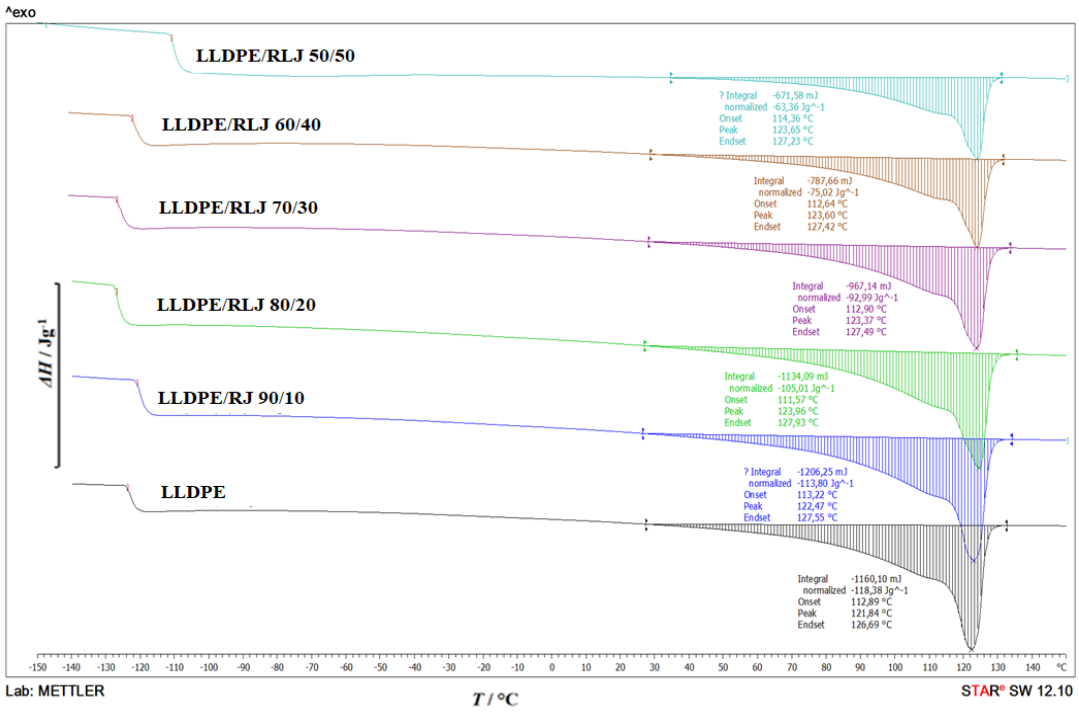
4.1. Rezultati DSC analize

Diferecijalnom pretražnom kalorimetrijom dobivene su DSC krivulje iz kojih je očitana temperatura taljenja (T_m), temperatura kristalizacije (T_c), entalpija taljenja (ΔH_m^o), entalpija kristalizacije (ΔH_c) te je iz ΔH_m, izračunat stupanj kristalnosti (χ_c) primjenom sljedeće jednadžbe:

$$\chi = \left(\frac{\Delta Hm^0}{\Delta Hm^{100} * \left(1 - \frac{mas.\%\ RLJ}{100}\right)} \right) * 100 \qquad (1)$$

gdje je ΔH_m^o izmjerena entalpija taljenja (energija apsorbirana tijekom procesa zagrijavanja), a ΔH_m^{100} entalpija taljenja 100% kristalnog LLDPE – a. Entalpija taljenja 100% kristalnog LLDPE – a iznosi 293 J/g [27].

Na slici 22 prikazane su DSC krivulje dobivene nakon drugog ciklusa zagrijavanja za čisti LLDPE i LLDPE/RLJ biokompozite s različitim udjelima rižinih ljuskica (RLJ). Fazni prijelazi očitani izravno iz krivulja te izračunati stupanj kristalnosti za sve uzorke sumarno su prikazani u tablici 3.

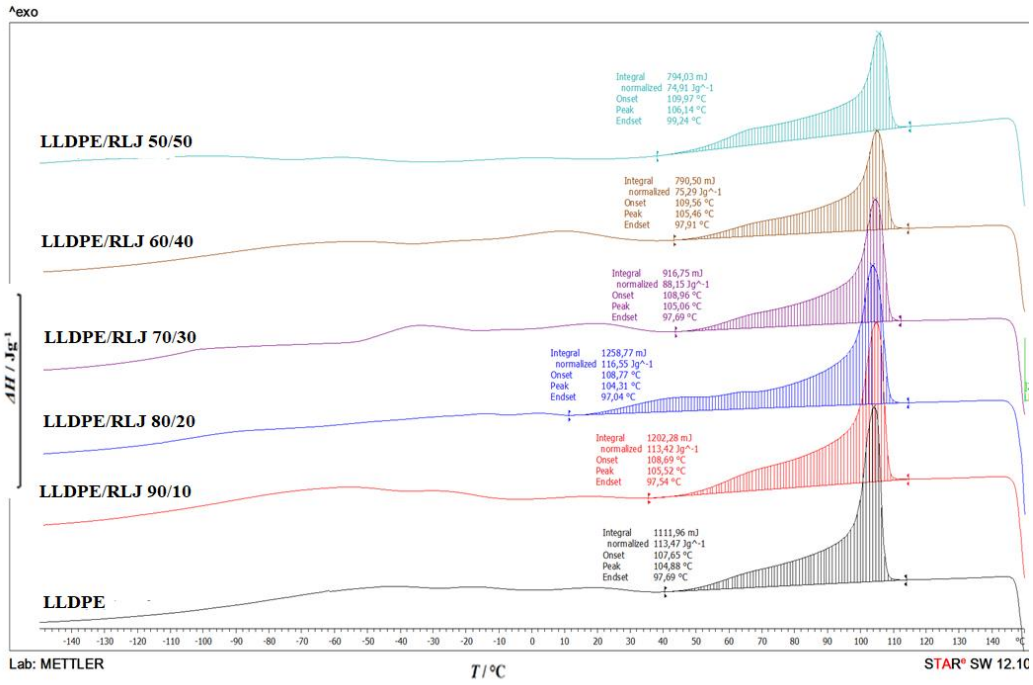


Slika 22. DSC krivulje zagrijavanja za čisti LLDPE i LLDPE/RLJ biokompozite

Na DSC krivulji zagrijavanja čistog LLDPE – a javlja se endotermni prijelaz s maksimumom na temperaturi od 121,8 °C (T_m) na kojoj dolazi do taljenja kristalne faze LLDPE – a [28]. Dodatakom RLJ u LLDPE dolazi do pomaka T_m na neznatno više temperature u odnosu na čisti LLDPE, međutim povećanjem udjela RLJ, T_m ostaje gotovo nepromijenjena (tablica 3). Budući da se T_m LLDPE – a ne mijenja značajno dodatkom RLJ i povećanjem njihovog udjela može se pretpostaviti da ne dolazi do promjene unutar kristalne strukture LLDPE – a vezano za veličinu kristala i njihovu uređenost (savršenost).

Na slici 23 prikazane su DSC krivulje čistog LLDPE – a i LLDPE/RLJ biokompozita s različitim udjelom RLJ (od 10 do 50 mas %) bez dodatka mTiO_2 dobivene u ciklusu hlađenja.

Na krivuljama je vidljiva pojava egzotermnih prijelaza vezanih za kristalizaciju rastaljenih kristala u ciklusu taljenja. Temperatura u maksimumu egzotermnog prijelaza predstavlja temperaturu kristalizacije T_c i ona za čisti LLDPE iznosi 104,9 °C. Iz egzotermnih krivulja kristalizacije vidljivo je da se vrijednosti T_c LLDPE – a u LDPE/RLJ biokompozitima pomiču neznatno prema višim temperaturama (tablica 3) što se može dovesti u vezu s ranijim početkom kristalizacije dodatkom i povećanjem udjela RLJ. Na DSC krivuljama hlađenja također se može uočiti mali pik kao rame na egozermnom prijelazu na temperaturi oko 65 °C, a koji se prema literaturi dovodi u vezu s umreženjima u LLDPE – u [29].

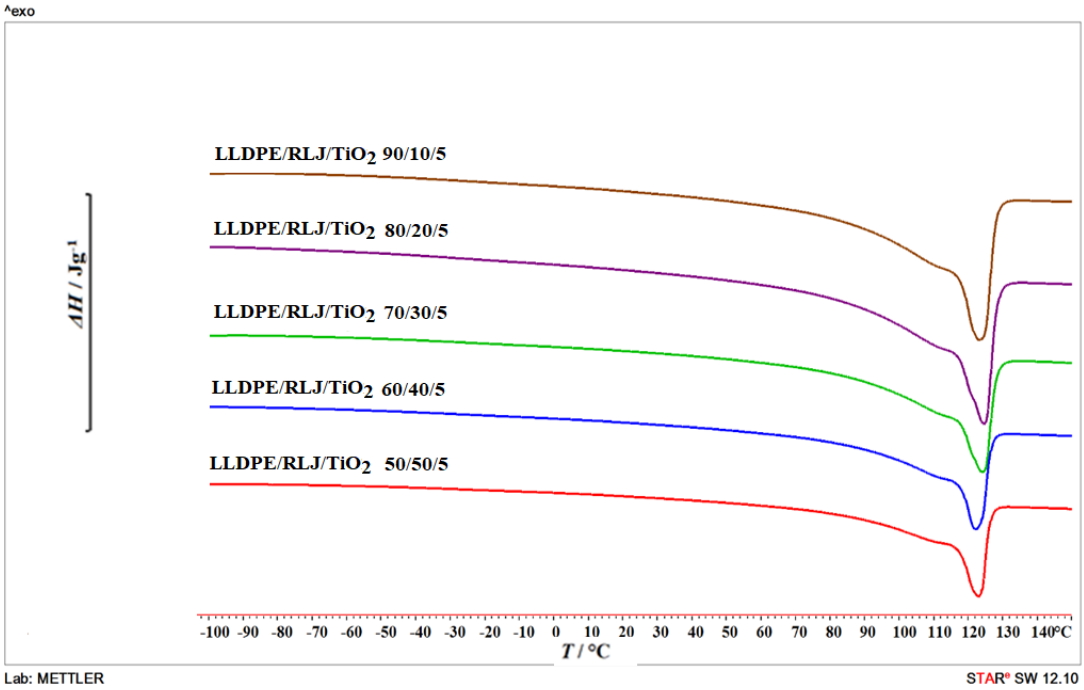


Slika 23. DSC krivulje čistog LLDPE– a te LLDPE/RLJ biokompozita tijekom ciklusa hlađenja

Na osnovi entalpija taljenja koja je određena integriranjem površine ispod endotermnog pika i entalpije taljenja 100% kristalnog LLDPE – a izračunat je stupanj kristalnosti (χ_c) za čisti LLDPE i LLDPE/RLJ biokompozite prema jednadžbi (1), izračunate vrijednosti prikazane su u tablici 3.

Iz rezultata u tablici 4 vidljivo je da stupanj kristalnosti (χ_c) čistog LLDPE – a (40,4 %) dodatkom RLJ raste u svim LLDPE/RLJ biokompozitima. Međutim porastom udjela RLJ, stupanj kristalnosti raste do udjela RLJ od 40 mas %, nakon čega pada za LLDPE/RLJ 60/40 i LLDPE/RLJ 50/50 biokompozite u odnosu na čisti LLDPE. Vjerojatno pri manjim udjelima RLJ u biokompozitima RLJ djeluju kao nukleacijski agens. Uz veći udio RLJ dobivaju se krti biokompoziti s manjom čvrstoćom i elastičnošću, dolazi do narušavanja kristalne strukture.

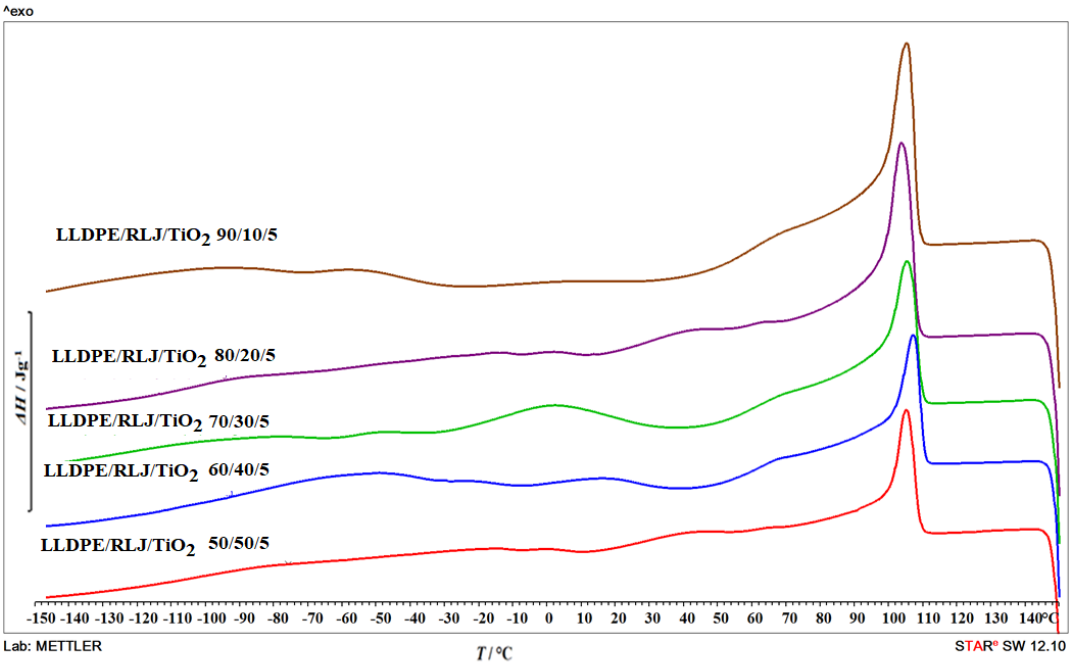
Na slici 24 prikazane su DSC krivulje zagrijavanja LLDPE/RLJ/TiO_2 biokompozita u koje je dodan mTiO_2 kao antibakterijski agens te je ispitan njegov utjecaj na fazne prijelaze u LLDPE/RLJ/TiO_2 biokompozitima. U tablici 3 prikazani su rezultati dobiveni DSC mjerenjem.



Slika 24. DSC krivulje LLDPE/RLJ/TiO_2 biokompozita tijekom ciklusa zagrijavanja

Na krivuljama zagrijavanja vidljiv je jedan endotermni prijelaz vezan za temperaturu taljenja kristalne faze LLDPE – a koja za čisti LLDPE iznosi 121,8 °C (tablica 3). Iz DSC krivulja i vrijednosti T_m navedenih u tablici 3 vidljivo je da je temperatura taljenja viša u svim biokompozitima u koje je dodan $mTiO_2$ u odnosu na čisti LLDPE te da dodatkom 5 mas % $mTiO_2$ ne pokazuje značajnije promjene u biokompozitima. Naime, temperature taljenja iste su kao i kod LLDPE/RLJ biokompozita bez dodatka $mTiO_2$ do udjela RLJ od 40 i 50 mas % kod kojih je T_m neznatno niža.

Na slici 25 na DSC krivuljama za ciklus hlađenja kod svih LLDPE/RLJ/TiO_2 biokompozita uočava se egzotermni prijelaz vezan za kristalizaciju LLDPE – a. Temperatura kristalizacije (T_c) čistog LLDPE – a iznosi 104,9 °C. Dodatak $mTiO_2$ pomiče T_c LLDPE – a na neznano više temperature u svim LLDPE/RLJ/TiO_2 biokompozitima. Međutim nema značajnije promjene T_c u odnosu na biokompozite bez $mTiO_2$ (LLDPE/RLJ biokompoziti). Povećanje temperature kristalizacije može se povezati s ranijim početkom kristalizacije LLDPE – a dodatkom $mTiO_2$.



Slika 25. DSC krivulje LLDPE/RLJ/TiO_2 biokompozita tijekom ciklusa hlađenja

Iz tablice 4 vidljivo je da stupanj kristalnosti ,χ_c , raste dodatkom $mTiO_2$ u svim LLDPE/RLJ/TiO_2 biokompozitima u odnosu na LLDPE/RLJ biokompozite bez $mTiO_2$ što znači da $mTiO_2$ poboljšava kristalizaciju LLDPE – a uslijed njegovog nukleacijskog učinka te dovodi do stvaranja pravilnih i savršenih kristala s većim stupnjem uređenosti.

Tablica 3. Rezultati dobiveni DSC analizom

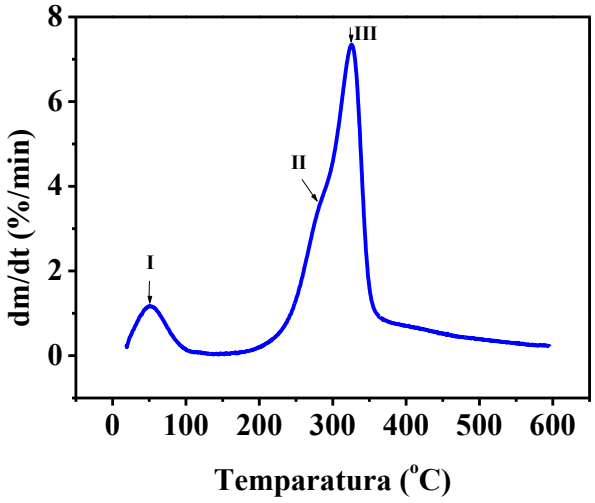
LLDPE/RLJ	**Temperatura taljenja, T_m/°C**	**Temperatura kristalizacije, T_c/°C**
100/0	121,8	104,9
90/10	122,5	105,5
80/20	124,0	104,3
70/30	123,4	105,1
60/40	123,6	105,5
50/50	123,7	106,1
LLDPE/RLJ/TiO_2	**Temperatura taljenja, T_m/°C**	**Temperatura kristalizacije, T_c/°C**
90/10/5	122,6	105,8
80/20/5	124,0	104,3
70/30/5	123,6	105,8
60/40/5	121,6	107,6
50/50/5	122,6	105,4

Tablica 4. Rezultati dobiveni DSC analizom

LLDPE/RLJ	**Entalpija taljenja, ΔH_m^o/ Jg^{-1}**	**Entalpija kristalizacije, ΔH_c/ Jg^{-1}**	**Stupanj kristalnosti, χ_c/ %**
100/0	118,38	113,47	40,4
90/10	113,80	113,42	43,2
80/20	105,01	116,55	44,8
70/30	92,99	88,15	45,3
60/40	75,02	75,29	42,7
50/50	63,36	74,91	43,2
LLDPE/RLJ/TiO_2	**Entalpija taljenja, ΔH_m^o/ Jg^{-1}**	**Entalpija kristalizacije, ΔH_c/ Jg^{-1}**	**Stupanj kristalnosti, χ_c/ %**
90/10/5	120,58	122,77	48,1
80/20/5	119,94	79,12	53,9
70/30/5	94,63	89,14	48,6
60/40/5	76,16	76,61	45,6
50/50/5	60,96	68,78	44,0

4.2. Rezultati TGA analize

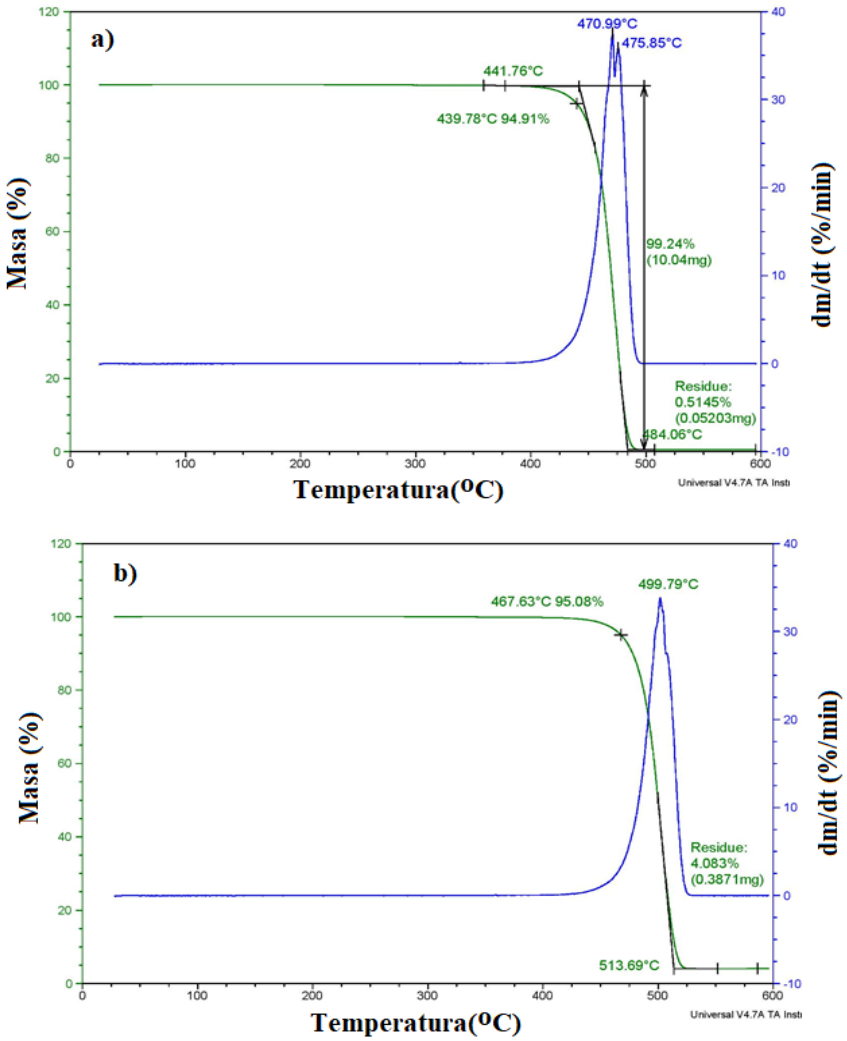
Termogravimetrijska analiza (TGA) široko je korištena toplinska tehnika zbog svoje visoke točnosti u određivanju temperature toplinske razgradnje i toplinske stabilnosti materijala. Na slici 26 prikazana je DTG krivulja toplinske razgradnje RLJ. Javljaju se tri stupnja toplinske razgradnje, prvi stupanj razgradnje ispod 100^{o}C (I) vezan je za udio vlage (6,17%), u temperaturnom području 180,1 - 299,7 ^{o}C javlja se pik kao rame na glavnom piku (III) gdje dolazi do toplinske razgradnje hemiceluloze (19,44%). Treći proces dekompozicije vidljiv je u temperaturnom području 299,7 - 388,8 ^{o}C u kojem dolazi do dekompozicije celuloze (38,70%). Udio pepela na 600^{o}C iznosi 35,63% i vezan je za udio silike [30].



Slika 26. DTG krivulja rižinih ljuskica

Na slici 27 prikazana je TG i DTG krivulja za čisti LLDPE bez i s dodatkom mTiO_2 dobivena u inertnoj atmosferi dušika.

Na slici 27 vidljivo je da se čisti LLDPE toplinski razgrađuje u jednom stupnju razgradnje i to u relativno malom temperaturnom intervalu. Naime, temperatura početka razgradnje (T_p) čistog LLDPE – a iznosi 439,8 ^{o}C, temperatura maksimalne brzine razgradnje (T_{max}) 471,0 ^{O}C, dok je kraj razgradnje na temeparturi od 484,1 ^{O}C. Također, vidljivo je kako se čisti LLDPE razgrađuje gotovo u potpunosti ,gubitak mase od 99,24 %.



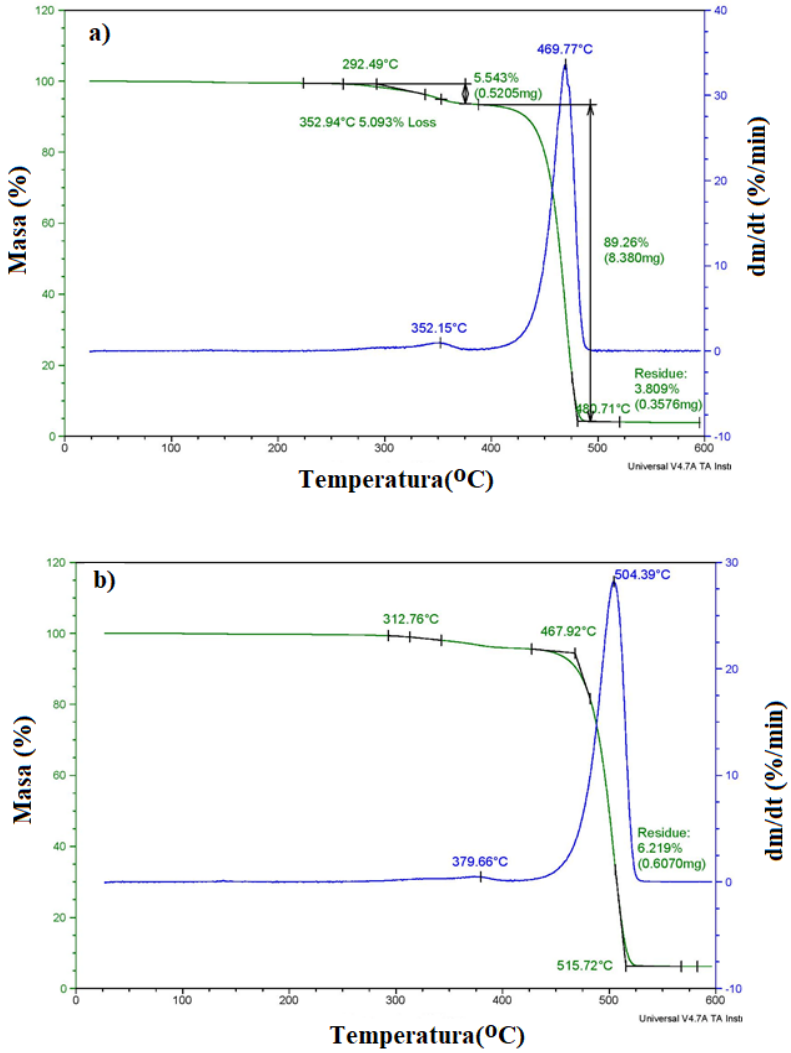
Slika 27. TG i DTG krivulje za čisti LLDPE a) bez $mTiO_2$ i b) dodatkom $mTiO_2$

Dodatkom 5 mas. % $mTiO_2$ u čisti LLDPE, početak gubitka mase dobiven je pri nešto višim temperaturama pa tako započinje na 467,6 °C, a završava pri 513,7 °C uz T_{max} 499,8 °C. Može se zaključiti da dodatak $mTiO_2$ pomiče temperaturu toplinske razgradnje na višu temperaturu i time poboljšava toplinsku stabilnost LLDPE – a.

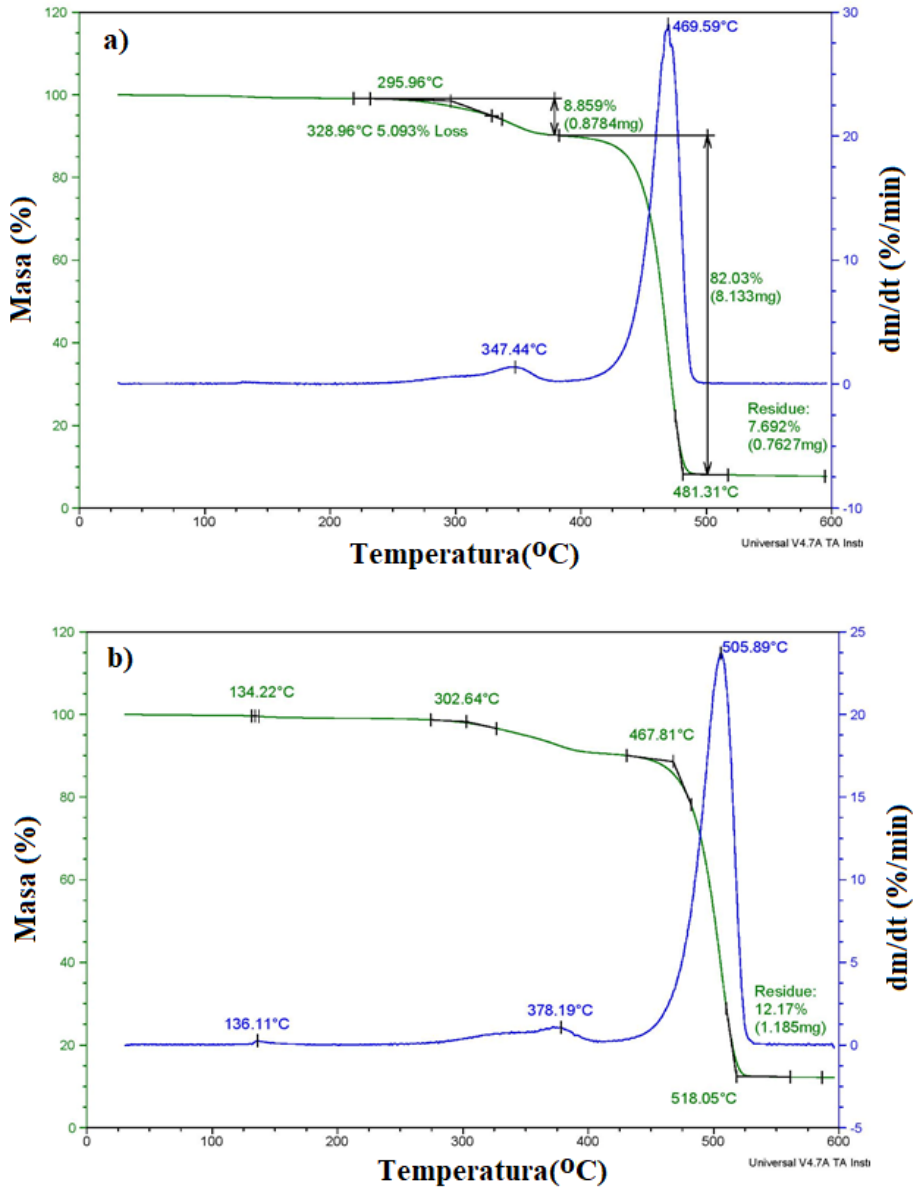
Za razliku od jednog stupnja toplinske razgradnje čistog LLDPE – a, toplinska razgradnja LLDPE/RLJ biokompozita bez i s dodatkom $mTiO_2$ odvija se u tri stupnja

razgradnje na temelju tri dobivena pika na DTG krivulji koji odgovaraju temperaturama pri maksimalnoj brzini razgradnje.

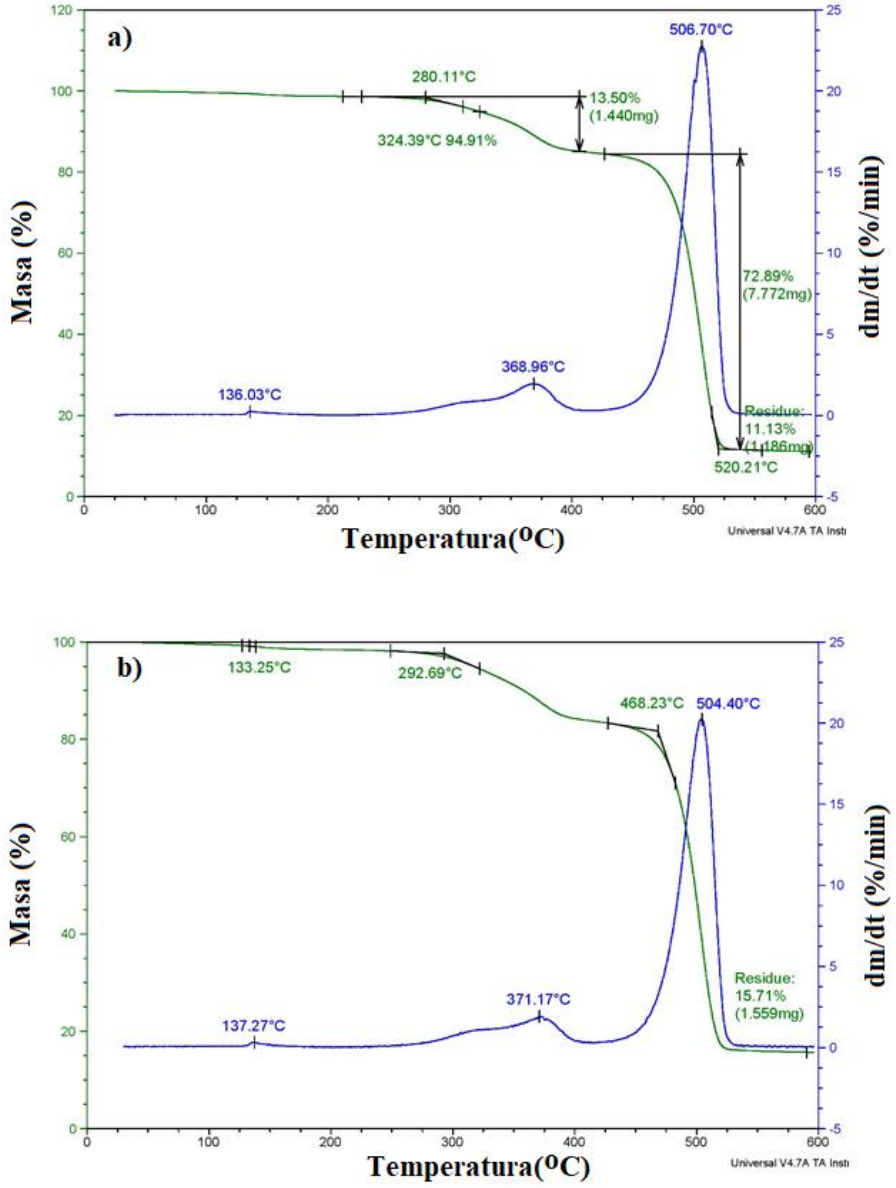
Na slikama 28-32 prikazane su TG i DTG krivulje LLDPE/RLJ biokompozita bez i s dodatkom 5 mas. % $mTiO_2$. Karakteristične vrijednosti očitane iz krivulja prikazane su u tablici 5 (bez $mTiO_2$) i 6 (s dodatkom $mTiO_2$). Na DTG krivuljama LLDPE/RLJ biokompozita i LLDPE/RLJ/TiO_2 vidljiv je mali pik na nižim temperaturama iznad 100°C vezan za gubitak vlage (T_{max}^1) te pik između 310 °C i 370 °C s T_{max}^2 koji odgovara razgradnji celuloze. Gubitak mase na višim temperaturama koji se manifestira kao najveći pik na DTG krivulji s T_{max}^3 odgovara razgradnji LLDPE – a.



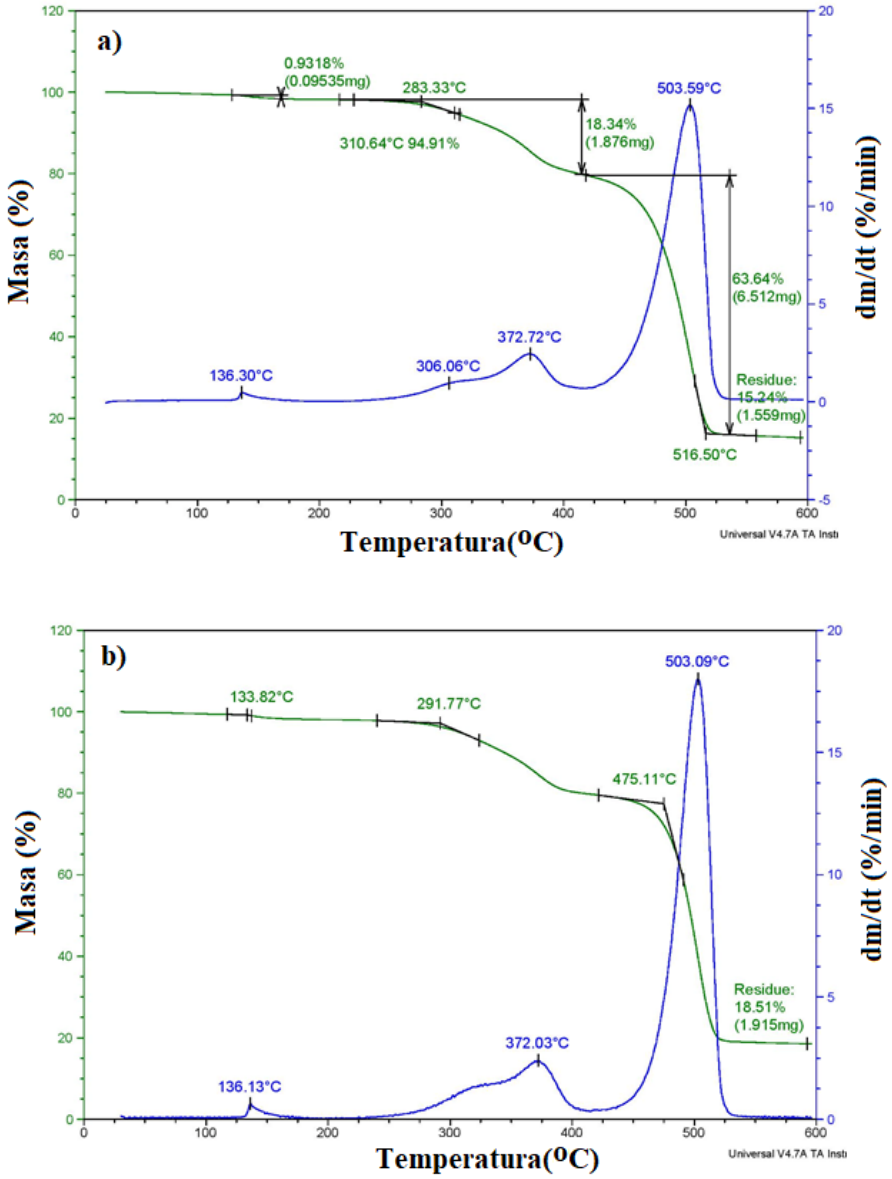
Slika 28. TG i DTG krivulje za LLDPE/RLJ 90/10 biokompozit a) bez $mTiO_2$ i b) dodatkom $mTiO_2$



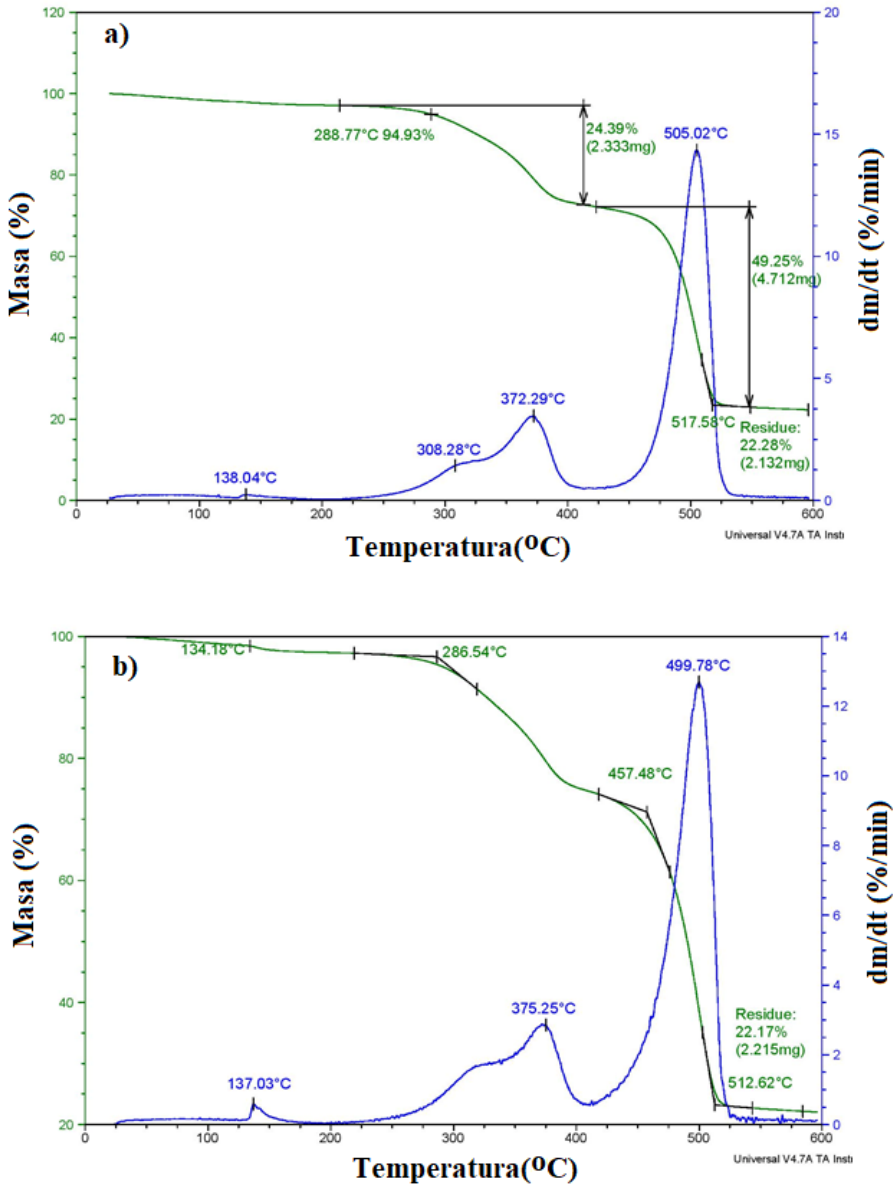
Slika 29. TG i DTG krivulje za LLDPE/RLJ 80/20 biokompozit a) bez $mTiO_2$ i b) dodatkom $mTiO_2$



Slika 30. TG i DTG krivulje za LLDPE/RLJ 70/30 biokompozit a) bez $mTiO_2$ i b) dodatkom $mTiO_2$



Slika 31. TG i DTG krivulje za LLDPE/RLJ 60/40 biokompozit a) bez $mTiO_2$ i b) dodatkom $mTiO_2$



Slika 32. TG i DTG krivulje za LLDPE/RLJ 50/50 biokompozit a) bez $mTiO_2$ i b) dodatkom $mTiO_2$

U tablici 5 i 6 navedene su dobivene vrijednosti za čisti LLDPE kao i za biokompozite LLDPE/RLJ s različitim udjelom RLJ, bez i s dodatkom $mTiO_2$. Dodatkom RLJ u LLDPE (LLDPE/RLJ biokompoziti) na DTG krivulji dolazi do pojave tri stupnja toplinske razgradnje, prva dva stupnja razgradnje vezana su za toplinsku razgradnju RLJ dok je treći stupanj razgradnje na višim temperaturama vezan za toplinsku razgradnju LLDPE – a. Povećanjem udjela RLJ dolazi do smanjenja toplinske stabilnosti LLDPE – a (LLDPE/RLJ biokompoziti)

(tablica 5). Istodobno je vidljivo povećanje intenziteta stupnja razgradnje vezanog za razgradnju RLJ. Toplinska stabilnost se smanjuje povećanjem udjela RLJ jer se RLJ počinju prije toplinski razgrađivati zbog manje toplinske stabilnosti.

Iz tablice 6 vidljivo je da se početak toplinske razgradnje LLDPE – a i LLDPE/RLJ biokompozita pomiče prema višim temperaturama dodatkom $mTiO_2$. Može se zaključiti da $mTiO_2$ povećava toplinsku stabilnost LLDPE/RLJ/TiO_2 biokompozita. LLDPE/RLJ i LLDPE/RLJ/TiO_2 biokompoziti ne razgrađuju se u potpunosti, a to nam govori ostatak na 600 °C koji je vezan dijelom za siliku (SiO_2) prisutnu u rižinim ljuskicama i dijelom za udio $mTiO_2$. Povećanjem udjela RLJ u biokompozitu LLDPE/RLJ, ostatak na 600 °C bilježi porast zbog većeg sadržaja rižinih ljuskica, odnosno SiO_2. Također, ostatak nakon 600°C veći je kod LLDPE/RLJ/TiO_2 biokompozita u usporedbi s LLDPE/RLJ biokompozitima.

Tablica 5. Rezultati dobiveni TGA analizom za LLDPE/RLJ biokompozite

Uzorak	**T_p (°C)**	**T_k (°C)**	**T_{max} [1] (°C)**	**T_{max} [2] (°C)**	**T_{max} [3] (°C)**	**Ostatak na 600°C (%)**
LLDPE	439,8	484,1	-	-	471,0	0,5
LLDPE/RLJ 90/10	352,9	480,7	136,1	352,2	469,8	3,8
LLDPE/RLJ 80/20	329,0	481,3	136,1	347,4	469,6	7,7
LLDPE/RLJ 70/30	324,4	520,2	136,0	368,9	506,7	11,1
LLDPE/RLJ 60/40	310,6	516,5	136,3	372,7	503,6	15,2
LLDPE/RLJ 50/50	308,1	517,6	138,0	372,3	505,0	22,3

Tablica 6. Rezultati dobiveni TGA analizom za LLDPE/RLJ/TiO_2 biokompozite

Uzorak	T_p (°C)	T_k (°C)	T_{max} [1] (^oC)	T_{max} [2] (^oC)	T_{max} [3] (^oC)	Ostatak na 600 °C (%)
LLDPE /mTiO_2 100/5	467,6	513,7	-	-	499,8	4,1
LLDPE/RLJ/mTiO_2 90/10/5	467,9	515,7	136,1	379,6	504,4	6,2
LLDPE/RLJ/mTiO_2 80/20/5	467,8	518,1	136,1	378,2	505,9	12,2
LLDPE/RLJ/mTiO_2 70/30/5	468,23	522,4	173,3	371,2	504,4	15,7
LLDPE/RLJ/mTiO_2 60/40/5	475,1	525,0	136,1	372,0	503,1	18,5
LLDPE/RLJ/mTiO_2 50/50/5	457,5	512,6	137,0	375,3	499,8	22,2

5. ZAKLJUČAK

Ispitivana su toplinska svojstva biokompozita linearnog polietilena niske gustoće (LLDPE) i rižinih ljuskica (RLJ) u različitom udjelu bez i s dodatkom $mTiO_2$.

Na temelju dobivenih rezultata može se zaključiti sljedeće:

● Iz endotermnih DSC krivulja vidljivo je da dodatkom RLJ u LLDPE dolazi do neznatnog pomaka temperature taljenja na više temperature u odnosu na čisti LLDPE.

● Iz egzotermnih DSC krivulja vidljivo je da dodatkom RLJ u LLDPE dolazi do neznatnog pomaka temperature kristalizacije na više temperature u odnosu na čisti LLDPE.

● Stupanj kristalnosti čistog LLDPE-a dodatkom RLJ raste u LLDPE/RLJ biokompozitima do udjela RLJ od 40 mas %, nakon čega pada za LLDPE/RLJ 60/40 i LLDPE/RLJ 50/50 biokompozite u odnosu na čisti LLDPE.

● Na osnovi DSC rezultata može se zaključiti da postoje određeni stupanj interakcija između LLDPE-a ,RLJ i $mTiO_2$.

● Dodatak $mTiO_2$ poboljšava toplinsku stabilnost LLDPE-a.

6. POPIS SIMBOLA

PE – polietilen

LLDPE – linearni polietilen niske gustoće

$mTiO_2$ – rutil

RLJ – rižine ljuskice

DSC – diferencijalna pretražna kalorimetrija

TGA – termogravimetrijska analiza

m_1 – početna masa materijala

m_2 – konačna masa materijala

T_P – temperatura početka razgradnje

T_k – temperatura kraja razgradnje

T_m – temperatura taljenja

T_c – temperatura kristalizacije

χ_c – stupanj kristalnosti

ΔH_m^o – izmjerena entalpija taljenja

ΔH_c – entalpija kristalizacije

ΔH_m^{100} – entalpija taljenja 100% kristalnog polimera

T_{max} – temperatura maksimalne brzine razgradnje

T_{max}^1 – temperatura pri kojoj dolazi do gubitka vlage

T_{max}^2 – temperatura pri kojoj dolazi do razgradnje celuloze

T_{max}^3 – temperatura razgradnje LLDPE

7. LITERATURA

1. P. N. Khanam, M. A. A. Al Maadeed, Processing and characterization of polyethylene-based composites, Adv. Manuf.: Polym. Compos. Sci. **1** (2015) 63-79

2. S. Taj, M. A. Munawar, S. Khan, Natural fiber – reinforced polymer composites, Proc. Pakistan Acad. Sci. **44** (2007) 129-144

3. P. A. Fowler, J. M. Hughes, R. M. Elias, Biocomposites: technology, environmental credentials and market forces, J. Sci. Food Agr. **86** (2006) 1781-1789

4. F. L. Matthews, R. D. Rawlings, Composite Materials, Overview, 1 (1999) 1-28

5. F. L. Matthews, R. D. Rawlings, Composite Materials, Polymer matrix composites, 5 (1999) 168 -205

6. J. Macan, Kompozitni materijali, Interna skripta za studente Fakulteta kemijskog inženjerstva i tehnologije (2017)

7. A. K. Mohanty, M. Misra, G. Hinrichsen, Biofibres, biodegradable polymers and biocomposites: An overview, Macromol. Mater. Eng. **276/277** (2000) 1 - 24

8. J. K. Pandey, V. Nagarajan, A. K. Mohanty, M. Misra, Commercial potential and competitiveness of natural fiber composites, Biocomposites: Design and Mechanical Performance, 1 (2015) 1– 15

9. R. M. Patel, Polyethylene, Multilayer Flexible Packaging, 2 (2016)17 - 34

10. S. Ronca, Polyethylene, Brydson's Plastics Materials, 10 (2017) 247 – 278

11. Lj. Kratofil Krehula, Degradacija i modifikacija polimera, predavanja, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnolgije, Zagreb (2017)

12. https://omnexus.specialchem.com/selection-guide/polyethylene-plastic (19.03.2020.)

13. X. M. Zhang, S. Elkoun, A. Ajji, M. A. Huneault, Oriented structure and anisotropy properties of polymer blown films: HDPE, LLDPE, LDPE, Polymer **45** (2004) 217 – 229

14. Y. V. Kissin, Educational Minimum: Manufacture, Structure and Mechanical Properties of Polyethylene Resins, 1 (2012) 1– 33

15. A. Graziano, S. Jaffer, M. Sain, Review on modification strategies of polyethylene/polypropylene immiscible thermoplastic polymer blends for enhancing their mechanical behaviour, J. Elastom. Plast. (2018)1 – 46

16. Y. V. Kissin, Polyethylene, Linear Low Density, Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, 1 (2015) 1 – 33

17. R. Arjmandi, A. Hassan, K. Majeed, Z. Zakaria, Rice Husk Filled Polymer Composites, Int. J. Polym. Sci. (2015)1 – 33

18. A. C. Johnson, N. B. Yunus, Particleboards from rice husk: a brief introduction to renewable materials of construction (2009)12 - 15

19. http://www.knowledgebank.irri.org/step-by-step-production/postharvest/rice-by-products/rice-husk (pristup 28.03.2020.)

20. Grupta, S., & Tripathi, M. (2010). *A review of TiO2 nanoparticles.* University School of Basic and Applied Science.

21. E. Govorčin Bajsić, Prerada polimera, Interna skripta, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, 2017

22. W. M. Groenewoud, Differential Scanning Calorimetry, Characterisation of Polymers by Thermal Analysis, 1(2001)10 - 60

23. https://www.creative-proteomics.com/support/dsc-based-analysis-service.htm (pristup 28.03.2020.)

24. T. Kovačić, B. Andričić, Struktura i svojstva polimera, Kemijsko-tehnološki fakultet, 2010

25. https://www.iitk.ac.in/che/pdf/resources/TGA-DSC-reading-material.pdf (pristup 29.03.2020.)

26. N. S. A. Wahab, M. F. Omar, H. M. Akil, N. N. Zulkepli, M. M. A. B. Abdullah, A. V. Sandu, Static and dynamic mechanical properties of rice husk (RH)/linear low density polyethylene (LLDPE) composites under various loading rates, Mater. Plast. **52** (2016) 1-12

27. D. Li, L. Zhou, X. Wang, L. He, X. Yang, Effect of Crystallinity of Polyethylene with Different Densities on Breakdown Strenght and Conductance Property, Mater. **12** (2019) 1-13

28. Dikobe , D. G., Luyt, A. S., Comparative study of the morphology and properties of PP/LLDPE/wood powder and MAPP/LLDPE/wood powder polymer blend composites, eXPRESS Polymer Letters Vol.4, No.11, 2010., 729–741

29. Hussein,I.A., Implications of LDPE branching and Mw on the thermal and mechanical properties of PP/LDPE blends. Macrom.Symp., **263** (2008) 130-137.

30. Saipov, Z. K., Borodina, E. V., Abduazimov, Kh. A., A study of rice lignin. Institute of Chemistry of Plant Substances, Academy of Sciences of the Uzbek SSR, Tashkent. Prevedeno iz: Khimiya Prirodnykh Soedinenii, **3** (1983) 375-378.

8. ŽIVOTOPIS

OSOBNE INFORMACIJE Valeria Marjanović



RADNO ISKUSTVO

svibanj 2020. – kolovoz 2020. Studentski posao

PLIVA HRVATSKA d.o.o.

Prilaz baruna Filipovića 25, 10000 Zagreb (Hrvatska)
http://www.pliva.hr/

- Rad u *Pogonu opreme*

veljača 2020. – ožujak 2020. Studentski posao

PLIVA HRVATSKA d.o.o.

Prilaz baruna Filipovića 25, 10000 Zagreb (Hrvatska)
http://www.pliva.hr/

- Rad u *Pogonu opreme*

listopad 2019.–veljača 2020. Studentski posao

Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije

Trg Marka Marulića 19, 10000 Zagreb (Hrvatska)
https://www.fkit.unizg.hr/

- Demonstrature u laboratoriju Zavoda za polimerno inženjerstvo i organsku kemijsku tehnologiju, FKIT za kolegij *Polimerne mješavine*
- Pokazivanje rada ekstrudera i rad na samom uređaju.
- Pomaganje asistentici tijekom rada na diferencijalnom pretražnom kalorimetru (DSC) i pri termogravimetrijskoj analizi (TGA).

lipanj 2016.–listopad 2019. Studentski posao

Applied Ceramics d.o.o.

Capraška ulica 10, 44010 Sisak (Hrvatska)
https://www.appliedceramics.net/

- Pregledavanje te pakiranje raznih proizvoda keramike, kvarca, grafita, safira u ultra čistim, sterilnim uvjetima.
- Rad sa kemikalijama (pranje navedenih materijala u kiselinama, analiza otopine za galvanizaciju, mjerenje gustoće).
- Odjel: *Cleaning, Packaging and Shipping*

svibanj 2017. Stručna praksa

PLIVA HRVATSKA d.o.o.

Prilaz baruna Filipovića 25, 10000 Zagreb (Hrvatska)
http://www.pliva.hr/

- Odjel: *Kontrola kvalitete* (mentor: Vedran Krištafor)
- Upoznavanje sa analitičkim metodama i uređajima (kromatografske metode poput HPLC-a).

siječanj 2017.–veljača 2017. Studentski posao

PLIVA HRVATSKA d.o.o.

Prilaz baruna Filipovića 25, 10000 Zagreb (Hrvatska)
http://www.pliva.hr/

- Rad u *Pogonu Opreme*

OBRAZOVANJE I OSPOSOBLJAVANJE

rujan 2018.–srpanj 2020. Magistra inženjerka kemijskog inženjerstva

Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb (Hrvatska)

Marulićev trg 19, 10000 Zagreb (Hrvatska)

https://www.fkit.unizg.hr

Diplomski studij

- smjer: Kemija i inženjerstvo materijala
- naziv diplomskog rada: *Utjecaj udjela rižinih ljuskica na toplinska svojstva biokompozita linearni polietilen niske gustoće (LLDPE)/rižine ljuskice (RLJ)*(mentor: Prof. dr. sc. Emi Govorčin Bajsić)

listopad 2014.–rujan 2018. Sveučilišna prvostupnica inženjerka kemijskog inženjerstva

Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb (Hrvatska)

Marulićev trg 19, 10000 Zagreb (Hrvatska)

https://www.fkit.unizg.hr

Preddiplomski studij

- smjer: Kemija i inženjerstvo materijala

- naziv završnog rada: *Struktura i svojstva kationima dopiranog hidroksiapatita za biomedicinsku primjenu* (mentor: Prof.dr.sc. Hrvoje Ivanković)

rujan 2010.–lipanj 2014.

Gimnazija Sisak, Sisak (Hrvatska)

Trg hrvatskih branitelja 1, 44000 Sisak (Hrvatska)

http://gimnazija-sisak.skole.hr/

OSOBNE VJEŠTINE

Materinski jezik: hrvatski

Strani jezici

	RAZUMIJEVANJE		GOVOR		PISANJE
engleski	Slušanje	Čitanje	Govorna interakcija	Govorna produkcija	
	B2	B2	B2	B2	B2

Vozačka dozvola: B