

Utjecaj TiO₂ na UV razgradnju LLDPE/RLJ/TiO₂ biokompozita

Lončarić Klobuk, Tea

Master's thesis / Diplomski rad

2023

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **University of Zagreb, Faculty of Chemical Engineering and Technology / Sveučilište u Zagrebu, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije**

Permanent link / Trajna poveznica: <https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:149:779396>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2025-03-15**



Repository / Repozitorij:

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



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE
SVEUČILIŠNI DIPLOMSKI STUDIJ

Tea Lončarić Klobuk

DIPLOMSKI RAD

Zagreb, srpanj 2023.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE
SVEUČILIŠNI DIPLOMSKI STUDIJ

Tea Lončarić Klobuk

**UTJECAJ TIO_2 NA UV RAZGRADNJU LLDPE/RLJ/ TIO_2
BIOKOMPOZITA**

Mentorica: prof. dr. sc. Emi Govorčin Bajsić

Asistent: mag.chem.ing. Mario Meheš

Članovi ispitnog povjerenstva: prof.dr.sc Emi Govorčin Bajsić

prof.dr.sc Jasna Prlić Kardum

prof.dr.sc Mirela Leskovic

Zagreb, lipanj 2023.

Zahvaljujem se prof. Emi Govorčin Bajsić i asistentu Mariu Mehešu što su mi omogućili da ove zadnje dane na faksu provedem u ugodnoj atmosferi, pritom da izradim svoj rad i privedem svoje studiranje kraju. Hvala mojim roditeljima koji su mi sve omogućili i svim prijateljima i dragim osobama koji su me bodrili, ohrabivali, slušali i tješili, pomagali i na kraju bili tu uvijek kad je trebalo. I za kraj, zahvalit ću se sama sebi što sam uspjela ostvariti svoj san, jedan veliki cilj, što nisam nikad odustala te mi je ovo samo potvrda da je sve u životu moguće i da samo treba vjerovati u sebe.

Tea

UTJECAJ TiO_2 NA UV RAZGRADNJU LLDPE/RLJ/ mTiO_2 BIOKOMPOZITA

SAŽETAK

Sintetski bionerazgradljivi polimeri zbog svoje široke primjene i velike količine sve više se odlažu u okoliš čime dolazi do njegovog zagađenja. Kao posljedica dolazi do klimatskih promjena, kao i lošeg utjecaja na biljni i životinjski svijet. Zbog toga se nastoji sintetske polimere zamijeniti biorazgradljivim i obnovljivim materijalima. Polietilen jedan je od najčešće korištenih sintetskih polimera za izradu ambalaže i folija, dok su rižine ljuskice (RLJ) biorazgradljiv materijal koji kao otpad nastaje nakon proizvodnje riže. RLJ mogu se dodati kao punilo u polimernu matricu linearnog polietilena niske gustoće (LLDPE-a), a TiO_2 (titanijev dioksid) kao fotokatalitički čimbenik.

Za potrebe ovog rada pripravljeni su biokompoziti na osnovi linearnog polietilena niske gustoće LLDPE-a kao matrice i rižinih ljuskica RLJ kao ojačavala bez i s dodatkom mTiO_2 kao fotokatalitičkog čimbenika. Kako bi se utvrdilo fotokatalitičko djelovanje mTiO_2 biokompoziti su izloženi UV zračenju u vremenu od 10 i 30 dana. Provedena je karakterizacija prije i nakon UV zračenja diferencijalnom pretražnom kalorimetrijom (DSC) te infracrvenom spektroskopijom s Fourierovom transformacijom (FTIR-ATR).

DSC rezultati su pokazali da kod LLDPE/RLJ biokompozita prije UV dolazi do pomaka T_m na neznatno više temperature, dok povećanjem udjela RLJ T_m ostaje gotovo nepromijenjena. Dodatkom mTiO_2 u LLDPE/RLJ uočene su neznatne promjene u T_m , značajno raste stupanj kristalnosti, te se mTiO_2 pokazao kao nukleator. Nakon UV zračenja primjećujemo neznatno veće vrijednosti T_m u biokompozitima LLDPE/RLJ, stupanj kristalnosti je manji i smanjuje se porastom udjela RLJ. Dodatak mTiO_2 utječe na stupanj kristalnosti i biokompozite LLDPE/RLJ štiti od UV razgradnje. Nakon zračenja na FTIR spektirima vidljive su promjene apsorpcijskih vrpca koje odgovaraju karbonilnoj i vinilnoj skupini. Dodatkom RLJ nastaje apsorpcijska vrpca na 1051 cm^{-1} odnosno 1080 cm^{-1} karakteristična za Si-O-Si skupinu. Apsorpcijske vrpce pri valnim brojevima 1246 cm^{-1} te pikovi $1144\text{--}1056\text{ cm}^{-1}$ odgovaraju celulozi, hemicelulozi i ligninu. Kod manjeg udjela RLJ u LLDPE/RLJ/ mTiO_2 biokompozitima mTiO_2 djeluje kao stabilizator spram UV zračenja.

Ključne riječi: Linearni polietilen niske gustoće (LLDPE), rižine ljuskice (RLJ), titanov dioksid (TiO₂), biokompoziti, biorazgradnja, DSC, FTIR

EFFECT OF TiO₂ ON UV DEGRADATION OF LLDPE/RH/mTiO₂ BIOCOMPOSITES

ABSTRACT

Synthetic biodegradable polymers, due to their wide application and large quantities, are increasingly being disposed of in the environment and leading to pollution. As a consequence, climate change occurs, as well as a negative impact on the plant and animal life. Therefore, there is a tendency to replace synthetic polymers with biodegradable and renewable materials. Polyethylene is one of the most commonly used synthetic polymers for packaging and films, while rice husk (RH) is a biodegradable material that is generated as waste after rice production. RH can be added as a filler in the polymeric matrix of linear low-density polyethylene (LLDPE), with TiO₂ (titanium dioxide) as a photocatalytic factor.

For the purpose of this study, biocomposites were prepared using LLDPE as the matrix and RHA as the reinforcement, with and without the addition of TiO₂ as a photocatalytic agents. To determine the photocatalytic activity of TiO₂, the biocomposites were exposed to UV radiation for a period of 10 and 30 days. Characterization was conducted before and after UV radiation using differential scanning calorimetry (DSC) and Fourier-transform infrared spectroscopy with attenuated total reflectance (FTIR-ATR).

The DSC results showed that the addition of RH to LLDPE caused a slight shift in the melting temperature (T_m) to higher values, while increasing the content of RH resulted in almost unchanged T_m before UV radiation. The addition of TiO₂ to LLDPE/RH biocomposites showed minor changes in T_m , a significant increase in crystallinity obtained which confirms the TiO₂ nucleating effect. After UV radiation, slightly higher T_m values were obtained in LLDPE/RH biocomposites with lower degree of crystallinity. With an increase in RH content, the degree of crystallinity decreased in LLDPE/RH biocomposites. The addition of mTiO₂ changed the degree of crystallinity and protect the LLDPE/RH biocomposites from UV degradation. With addition of RH absorption band at 1051 cm⁻¹ or 1080 cm⁻¹, characteristic of Si-O-Si silicon groups appeared. Absorption bands at 1246 cm⁻¹ and 1144-1056 cm⁻¹ due to cellulose, hemicellulose, and lignin. In the LLDPE/RH/TiO₂ biocomposites with less content of RH mTiO₂ acts as UV stabilizer.

Keywords: Linear low-density polyethylene (LLDPE), rice husk (RH), titanium dioxide (TiO₂), biocomposites, biodegradation, DSC, FTIR.

SADRŽAJ

| | |
|--|----|
| 1. UVOD..... | 1 |
| 2. TEORIJSKI UVOD..... | 2 |
| 2.1. KOMPOZITNI MATERIJAL..... | 2 |
| 2.1.1. KOMPOZITI OJAČANI VLAKNIMA..... | 3 |
| 2.2. BIODOMPOZITI..... | 4 |
| 2.3. BIORAZGRADNJA..... | 5 |
| 2.4. POLIMERI..... | 6 |
| 2.4.1. POLIETILEN..... | 7 |
| 2.4.1.1. LINEARNI POLIETILEN NISKE GUSTOĆE (LLDPE)..... | 8 |
| 2.4.1.1.1. KEMIJSKA SVOJSTVA..... | 9 |
| 2.4.1.1.2. TOPLINSKA, TERMOOKSIDATIVNA I FOTOOKSIDATIVNA SVOJSTVA..... | 9 |
| 2.4.1.1.3. KRISTALNOST..... | 10 |
| 2.4.1.1.4. ELEKTRIČNA, OPTIČKA I MEHANIČKA SVOJSTVA..... | 11 |
| 2.5. BIORAZGRADNJA POLIETILENA..... | 12 |
| 2.6. RIŽINA LJUSKICA (RLJ)..... | 14 |
| 2.7. TITANIJEV DIOKSID (TiO ₂)..... | 15 |
| 2.8. UV ZRAČENJE..... | 16 |
| 2.9. UV RAZGRADNJA POLIMERA..... | 17 |
| 2.9.1. UV RAZGRADNJA POLIETILENA..... | 18 |
| 2.10. TEHNIKE KARAKTERIZACIJE..... | 20 |
| 2.10.1. DIFERENCIJALNA PRETRAŽNA KALORIMETRIJA (DSC)..... | 20 |
| 2.10.2. INFRACRVENA SPEKTROSKOPIJA S FOURIEROVOM TRANSFORMACIJOM (FTIR-ATR)..... | 21 |
| 3. EKSPERIMENTALNI DIO..... | 23 |
| 3.1. MATERIJALI..... | 23 |
| 3.2. PRIPRAVA KOMPOZITA LLDPE/RLJ/TiO ₂ | 23 |
| 4. KARAKTERIZACIJA BIODOMPOZITA..... | 27 |
| 5. REZULTATI I RASPRAVA..... | 29 |
| 5.1. REZULTATI DIFERENCIJALNE PRETRAŽNE KALORIMETRIJE (DSC)..... | 29 |
| 5.1.1. REZULTATI PRIJE UV ZRAČENJA..... | 29 |
| 5.1.2. REZULTATI NAKON 10 DANA UV ZRAČENJA..... | 34 |
| 5.1.3. REZULTATI NAKON 30 DANA UV ZRAČENJA..... | 38 |

| | |
|---|----|
| 5.2. REZULTATI INFRACRVENE SPEKTROSKOPIJE S FOURIEROVOM TRANSFORMACIJOM (FTIR-ATR) | 42 |
| 6. ZAKLJUČAK | 51 |
| 7. LITERATURA | 53 |
| 8. ŽIVOTOPIS | 55 |

1. UVOD

U današnje vrijeme polimeri su zbog svojih vrlo dobrih svojstava postali nezamjenjivi materijali u mnogobrojnim granama industrije, kao što su automobilska, zrakoplovna, prehrambena, farmaceutska, i dr. Velikom potrošnjom polimernih proizvoda (plastike) dolazi do stvaranja velikih količina otpada i njegovog gomilanja pri čemu najveći problem predstavljaju nerazgradljivi polimeri. Zbog toga dolazi do sve veće zabrinutosti za okoliš uslijed negativnog utjecaja polimernog otpada na bioraznost i klimatske promjene te biljni i životinjski svijet. Zamjena takvih materijala materijalima prihvatljivim za okoliš ima veliki potencijal u smanjenju globalnog zatopljenja, nerazgradljivog otpada i nakupljanja štetnih plinova u atmosferi. Kako bi riješile ovaj problem, vlade diljem svijeta nameću stroga ograničenja za korištenje plastike i promiču ekološki prihvatljive alternativne materijale. Zbog toga se u zadnje vrijeme s ciljem zaštite okoliša sve više znanstvenika i znanstvenih institucijama bavi istraživanjem i razvojem materijala na biološkoj osnovi, te poboljšanjem učinkovitosti i isplativosti takvih materijala uz povećanje njihove konkurentnosti na tržištu. Kada govorimo o biološkim alternativama, mislimo o prirodnim, biljnim materijalima koji nemaju štetan utjecaj na okoliš, biorazgradljivi su, lako su dostupni, a opet svojom primjenom mogu uvelike zamijeniti sintetske materijale.

Biokompoziti se sastoje od biorazgradljivog polimera kao matrice i biovlakana kao ojačavala. Kako su obje komponente biorazgradljive, očekuje se da će i konačni kompozit biti biorazgradljiv.¹

2016. godine veličina globalnog tržišta vezaog uz biokompozite procijenjena je na 16 milijardi američkih dolara i pretpostavlja se kako će rasti još barem 12,5% do 2025. godine. Osim toga, očekuje se kako će sve veća potražnja u automobilskom sektoru za povećanje sigurnosti putnika i smanjenjem težine vozila potaknuti još veću potražnju. Glavne prednosti koje nude biokompoziti su da su oni lagani i biorazgradljivi, što je glavni razlog sve veće zainteresiranosti i popularnosti među proizvođačima i potrošačima.²

Cilj ovog rada je priprava biokompozita na osnovi linearnog polietilena niske gustoće (LLDPE) i ljuskica riže (RLJ) bez i s dodatkom TiO₂ kao fotokatalitičkog čimbenika. Kako bi se

ispitalo fotokatalitičko djelovanje TiO₂ uzorci su podvrgnuti UV zračenju u UV komori. Nakon zračenja provedena je karakterizacija LLDPE/RLJ i LLDPE/RLJ/mTiO₂ biokompozita.

2. TEORIJSKI UVOD

2.1. KOMPOZITNI MATERIJAL

Kompozitni materijali ili ukratko kompoziti umjetno su proizvedeni višefazni materijali koji imaju željenu kombinaciju svojstava konstitutivnih faza. Faza koja je kontinuirana i često ali ne i uvijek prisutna u većem omjeru u kompozitu naziva se *matrica*. Ugradnjom druge faze poboljšavaju se svojstva matrice. Kompozitna matrica može biti *metalna, polimerna* ili *keramička*.¹

Matrica je osnova kompozitnog materijala, obično je kontinuirana i okružuje ostale dispergirane faze. Zadaća matrice je držanje ojačavala i zaštita od vanjskih utjecaja poput mehaničke abrazije ili različitih kemijskih reakcija. Matrica također ima važnu funkciju u raspodjeli opterećenja. Materijali matrice su duktilni i žilavi, prenose opterećenja i onemogućuju pukotinama od prekinutih vlakana da napreduju kroz cijeli kompozit..²

Druga faza određena je kao učvršćujuća faza, te se naziva *ojačavalo (punilo)*, budući da poboljšava ili pojačava mehanička svojstva matrice. U mnogo slučajeva ojačavalo je tvrđe, jače i oštrije nego sama matrica iako ima slučajeve gdje, na primjer, savitljivi metal je ojačavalo u keramičkoj matrici ili gumeno punilo u krtom polimeru.

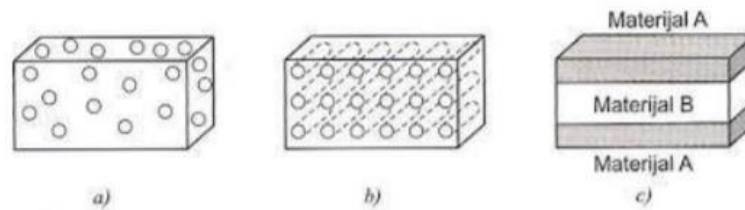
Geometrija ojačavala jedan je od glavnih parametara koja određuje njegovu učinkovitost; drugim riječima, mehanička svojstva kompozita funkcija su oblika i dimenzija ojačavala.²

Najčešća punila i ojačavala su kalcijev karbonat, silicijev dioksid, silikati, aluminijev oksid, staklena vlakna, polimerna vlakna i dr.

Ponekad su dodani u većim količinama želeći tako smanjiti ukupnu cijenu koštanja polimernog proizvoda, ali mogu mijenjati njegova mehanička svojstva.⁵

Osim podjele kompozita s obzirom na matricu, postoji još i podjela obzirom na oblik ojačala:

- kompoziti s česticama
- kompoziti s vlaknima
- strukturni kompoziti koji se dalje dijele na laminare i sendvič konstrukcije ³



Slika 1. Osnovni tipovi kompozita: a) kompozit s česticama, b) kompozit s vlaknima, c) slojeviti kompozit

2.1.1. KOMPOZITI OJAČANI VLAKNIMA

Kod vlaknima ojačanih kompozita do izražaja dolazi poboljšanje žilavosti, čvrstoće i krutosti, a uslijed ugradnje čvrstih, krutih i krhkih vlakana u mekaniju, duktilniju matricu povećava se omjer čvrstoća/gustoća. Materijal matrice prenosi opterećenja na vlakna te ona nose veći dio opterećenja. Efikasnost ojačanja najveća je kod kompozita s vlaknima, ali znatno ojačanje ovih kompozita moguće je jedino ako je veza vlakno-matrica jaka.

Vlaknasta ojačala dijele se prema promjeru i karakteru na viskere, žice i vlakna.

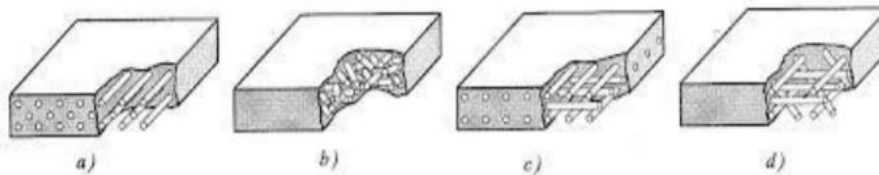
Viskeri su vrlo tanke niti keramičkih monokristala visoke čistoće koji imaju ekstremno velik omjer duljina/promjer. Bitno povećavaju ukupnu tvrdoću. Viskeri mogu biti od grafita, silicij-grafita, silicij-nitrida i aluminijskoksida. Negativna strana ovih materijala je teško ugrađivanje viskera u matricu te visoka cijena. ^{3,6}

Žice su relativno velikog promjera, a tipični materijali su čelik, molibden i volfram. Žice se primjenjuju pri radialnom čeličnom ojačavanju (armiranju) automobilskih guma, pri namotavanju čahura/košuljica, te kod žicama omotanih visokotlačnih tuljaca. ³

Vlakna su polikristalna ili amorfna te imaju mali promjer. Vlaknasta ojačavala okarakterizirana su po svojoj duljini koja je znatno veća od dimenzije poprečnog presjeka samog vlakna. Međutim, omjer duljine i dimenzije poprečnog presjeka može znatno varirati.^{3,4}

Načini rasporeda vlakana u matrici:

- kontinuirana jednosmjerna vlakna
- slučajno usmjerena diskontinuirana vlakna
- ortogonalno raspoređena vlakna
- višesmjerno usmjerena vlakna



Slika 2. Načini rasporeda vlakana u matrici

Kontinuirano, jednosmjerno raspoređivanje vlakana uzrokuje anizotropnost svojstava na način da su svojstva kompozita povoljnija u smjeru vlakana. Čvrstoća u smjeru vlakana je maksimalna dok je u smjeru okomitom na vlakna minimalna. Kod slučajno usmjerenih, diskontinuiranih vlakna krajevi svakog vlakna nose manje opterećenja nego srednji dio vlakna pa je predviđanje mehaničkih svojstava nezgodno. Kratka vlakna pozitivno utječu na homogenost mehaničkih svojstava, ali postoje ograničenja u efikasnosti ojačavanja.³

2.2. BOKOMPOZITI

Biokompoziti su materijali sastavljeni od biorazgradljivog polimera kao matrice i obično biovlakana kao ojačavajućeg elementa. Budući da su obje komponente biorazgradljive, očekuje se da će i krajnji kompozit biti biorazgradljiv. Što se tiče ojačavajuće

faze, ona uključuje biljna vlakna (biovlakna) kao što su pamuk, lan, juta ili druga vlakna poput recikliranog drva ili starog papira. Također to mogu biti i nusprodukti od prehrambenih usjeva. Matrice mogu biti polimeri, idealno dobiveni iz obnovljivih izvora kao što su biljna ulja ili škrob. Alternativno, u današnje vrijeme koriste se i sintetski, dobiveni iz fosilnih goriva ili reciklirani kao što su polietilen, polipropilen, polistiren i polivinilklorid, te duromeri kao što su epoksidi, poliesteri i fenol formaldehidi. ^{1,5}

Prirodna vlakna mogu se podijeliti na biljna, životinjska i mineralna vlakna. Biljna vlakna nadalje se klasificiraju kao drvna i ne-drvna. Sva biljna vlakna sastoje se od celuloze, matričnog polisaharida (hemiceluloza i pektin) i lignina. Struktura biljnih vlakana može se promatrati kao minijaturni kompozit sastavljen od milijuna vlaknastih jedinica poznatih kao mikrofibrili. Sastavni dio je kristalna celuloza, dok se matrica sastoji od lignina, hemiceluloze i drugih polisaharida. ⁵

Biovlakna, tj. prirodni polimeri općenito su biorazgradljivi, ali nedostatak im je što ne posjeduju potrebna poželjna toplinska i mehanička svojstva. Dok se konvencionalna vlakna poput staklenih, aramidnih i ugljikovih mogu proizvesti tako da se dobiju određena i tražena svojstva, karakteristike biovlakana znatno variraju. Svojstva ovise o tome jesu li vlakna uzeta iz biljke ili listova, starosti biljke. ⁵

2.3. BIORAZGRADNJA

Kada govorimo o biorazgradnji materijala na bazi plastike, koristi se nekoliko pojmova kao što su: razgradnja u okolišu, foto razgradnja, toplinska razgradnja i biorazgradnja. Razgradnja u okolišu odnosi se na ukupni učinak nekoliko okolišnih čimbenika kao što su: sunčeva svjetlost, toplina, zrak, kisik, vjetar, prašina, voda, mikroorganizmi itd. Dok razgradnja u okolišu uzima u obzir nekoliko čimbenika, ostali pojmovi se odnose samo na jedan utjecaj. Foto razgradnja odnosi se na razgradnju djelovanjem sunčeve svjetlosti, a toplinska razgradnja djelovanjem topline. Biorazgradnja se odnosi na razgradnju materijala od živim organizmima, kao što su bakterije, gljivice i alge. Nusprodukti biorazgradnje su CO₂, H₂O, CH₄ i biomasa. Iz navedenih čimbenika razgradnje u okolišu možemo zaključiti kako se mikroba i enzimski razgradnja postiže pri blagim uvjetima pH, temperature, tlaka. ⁶

Premda svi procesi biorazgradnje sintetskih polimera nisu u potpunosti shvaćeni, opis i tijek razgradnje onih najčešće korištenih kao što su polietilen (PE), poliuretan (PUR), polistiren (PS) i najlon detaljno su objašnjeni i prikazani. To je zbog njihove svestranosti u primjeni i sve većeg interesa za pronalaskom učinkovitih načina biorazgradnje kao rješenja za problem gomilanja otpada. ⁶

2.4. POLIMERI

Prema uobičajenoj definiciji polimeri su visokomolekulski spojevi sastavljeni od velikog broja ponavljajućih jedinica (mera) povezanih kemijskim (kovalentnim) vezama. Polimeri mogu prema porijeklu biti *prirodni* i *sintetski*. Sintetski polimeri opći je naziv za *poliplaste* koji uključuje *plastomere*, *duromere*, *elastomere* i *elastoplastomere*.

Plastomeri grijanjem omekšavaju, a hlađenjem prelaze u čvrsto stanje. Struktura plastomernih makromolekula je linearna, molekule mogu eventualno imati tek nešto poprečnih veza. Plastomerni materijal ima dovoljno veliku čvrstoću, dimenzijsku stabilnost ili općenito mehanička svojstva pogodna za različite primjene. Plastomeri su, prema potrošnji, najproširenija skupina materijala. Prema stupnju uređenosti strukture mogu biti amorfni, kristalasti i kristalni. ⁷

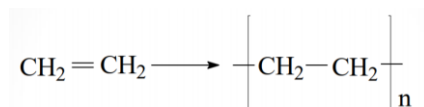
Duromeri zagrijavanjem ne omekšavaju, imaju umreženu strukturu nastalu kovalentnim povezivanjem polimernih lanaca, tj. povezivanjem funkcionalnih skupina dvaju odvojenih lanaca. Umreženi polimeri općenito, nemaju primjetno staklište, T_g , ne mogu se otopiti, taliti ili preoblikovati. Duromeri su tipično „tvrđi“ polimeri. Tvrdoća, koja je rezultat nedovoljne gibljivosti makromolekula omogućava primjenu ovih poliplasta kao konstrukcijskih materijala.

Elastomeri (prirodni i sintetski kaučuci, silikoni, poliuretani) na sobnoj temperaturi se mogu istežati do najmanje dvostruke izvorne duljine i trenutno se vraćaju na početnu duljinu nakon prestanka djelovanja vanjske sile. Makromolekule elastomera slične su opruzi, pa te klupčaste strukture podliježu istežanju do 100% početne duljine.

Elastoplastomeri su skupina poliplasta koji se pri sobnoj temperaturi ponašaju poput elastomera, a pri povišenim temperatura poput plastomera.⁷

2.4.1. POLIETILEN

Polietilen (PE) je najjednostavniji poliugljikovodik, ujedno i jedan od najpoznatijih polimera današnjice. Industrijski se proizvodi polimerizacijom etilena, $\text{CH}_2=\text{CH}_2$ (slika 3), a laboratorijski se može dobiti i od diazometana CH_2N_2 . Jednostavna struktura makromolekule polietilena izgrađena od ponavljanih jedinica $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ omogućuje njegovu laganu kristalizaciju.⁸

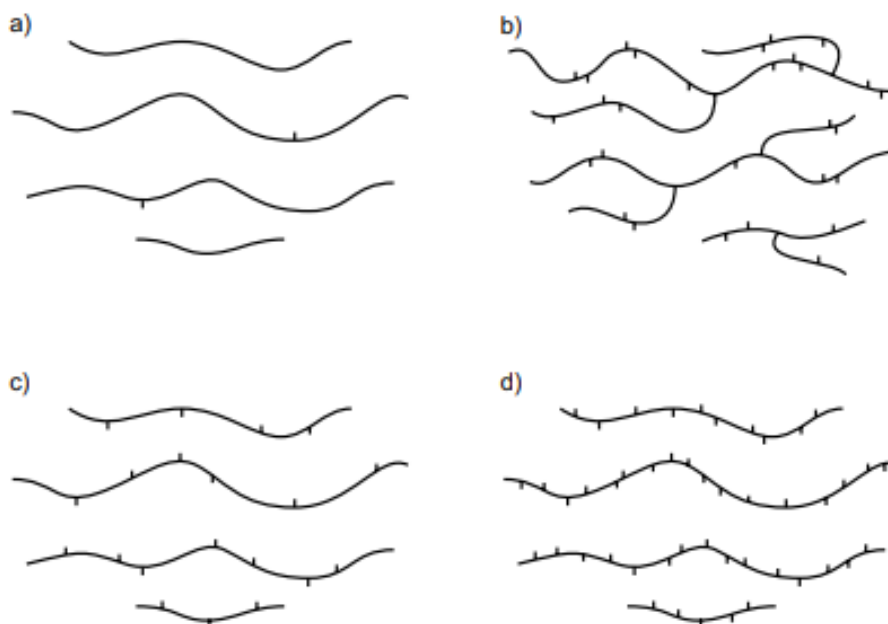


Slika 3. Dobivanje polietilena

Polietilen je žilav materijal, velikog modula elastičnosti, voskastog izgleda i nepotpune prozirnosti. Povećanjem njegove gustoće linearno rastu modul elastičnosti i prekidna čvrstoća, povećavaju se krutost i tvrdoća površine, a potpuno se smanjuje udarna žilavost. Puzanje također linearno raste s porastom kristalnosti polietilena. Taljevina polietilena većine PE-LD-a niske je viskoznosti i pri visokim smičnim brzinama, što omogućuje laku preradljivost ekstrudiranjem i injekcijskim prešanjem⁸

Podjela polietilena ide prema njegovoj gustoći, te je širok spektar primjene svake vrste u odnosu na bilo koji drugi polimer (slika 4).

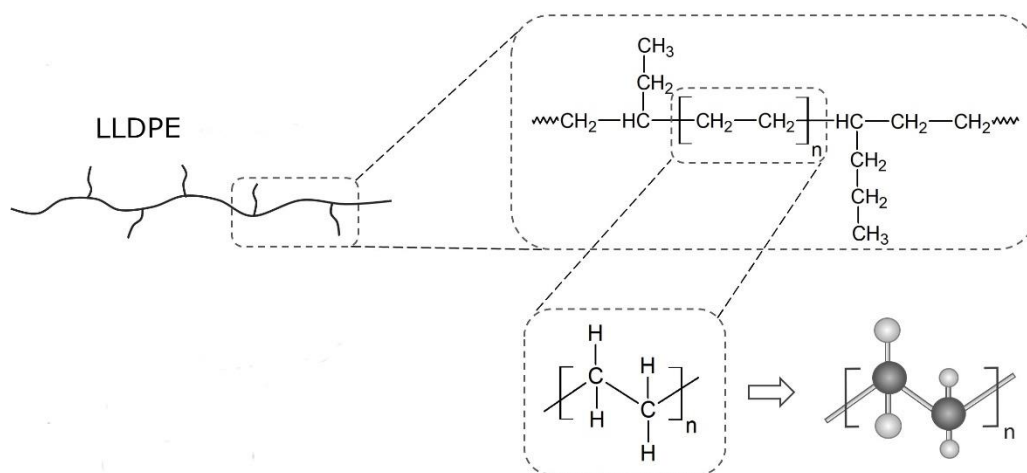
- a) Polietilen visoke gustoće (HDPE)
- b) Polietilen niske gustoće (LDPE)
- c) Linearni polietilen niske gustoće (LLDPE)
- d) Polietilen vrlo niske gustoće (ULDPE)⁹



Slika 4. Prikaz strukturne građe polietilena ovisno o njegovoj gustoći

2.4.1.1. LINEARNI POLIETILEN NISKE GUSTOĆE (LLDPE)

Među različitim vrstama polietilena, linearni polietilen niske gustoće (LLDPE) predstavlja ukupno 30% ukupne svjetske potrošnje polietilena. LLDPE kopolimer je etilena i 1-alkena; najčešće 1-butena, 1-heksena i 1-octena (α -olefini) (slika 7). Razine komonomera na polietilenskom lancu kreću se od 2-8 mol%. Gustoća LLDPE kontrolira se dodatkom 1-alkena, gdje se može dobiti polimer s gustoćom u rasponu od 0,90-0,94 g/cm³. Fleksibilnost i otpornost povećava se kako se smanjuje gustoća, a stupanj kristalnosti i krutosti sličan mu je kao i ostalim pripadnicima skupine.^{9,10}



Slika 5. Struktura linearnog polietilena niske gustoće (LLDPE)

2.4.1.1.1. KEMIJSKA SVOJSTVA

LLDPE je zasićeni razgranati ugljikovodik koji ne reagira s anorganskim i organskim kiselinama, u koncentriranim otopinama H_2SO_4 pri višoj temperaturi tvori sulfo spojeve i nitrira se koncentriranom dušičnom kiselinom. Stabilan je na solne i alkalne otopine. Slabo je propustan za vodu i anorganske plinove, dok je bolje propustan za organske spojeve, tekućine i plinove. Pri sobnoj temperaturi se ne može otopiti niti u jednom poznatom otapalu.¹⁰

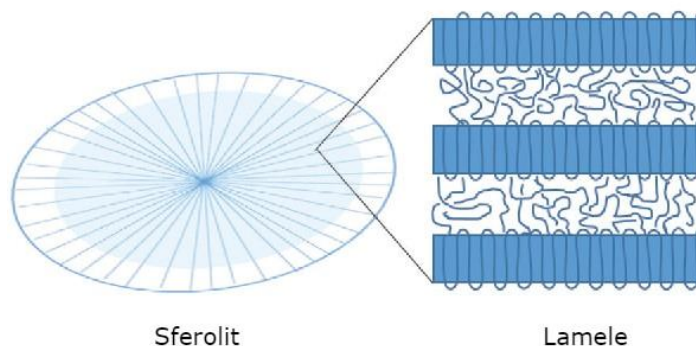
2.4.1.1.2. TOPLINSKA, TERMOOKSIDATIVNA I FOTOOKSIDATIVNA SVOJSTVA

Temperatura taljenja LLDPE je između $146\text{ }^\circ\text{C}$ i $147\text{ }^\circ\text{C}$ dok je stvarna temperatura taljenja približno $138\text{ }^\circ\text{C}$. 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 $115\text{ }^\circ\text{C}$ do $120\text{ }^\circ\text{C}$. Linearni polietilen niske gustoće relativno je stabilan na toplinu. Termooksidacija počinje pri $150\text{ }^\circ\text{C}$ gdje se stvaraju hidroksilne i karboksilne skupine u lancima kao i niskomolekulski spojevi.

Pri temperaturama od 250 °C počinje toplinska degradacija pri čemu dolazi do smanjenja molekulske mase i stvaraju se dvostruke veze na polimernom lancu. Pri temperaturama od 450 °C pirolizira se uz stvaranje olefina i izoalkana. Prilikom obrade LLDPE-a moguće su pojave reakcije oksidacije, te se kao zaštita rastaljenih smola koriste antioksidansi. Fotoksidativna razgradnja odvija se na sobnoj temperaturi pod sunčevim svjetlom pri čemu uzrokuje promjenu boje, drastično pogoršanje mehaničkih i dielektričnih svojstava. Uz uporabu svjetlosnih stabilizatora može se zaštititi od UV zračenja.¹⁰

2.4.1.1.3. KRISTALNOST

LLDPE je semi-kristalan polimer. Lanci sadrže dugačke blokove etilena koji kristaliziraju. Stupanj kristalnosti 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 μ m) koji su vidljivi pod mikroskopom (slika 8). Elementarni strukturni blokovi u sferolitima su lamele. Lamelle su mali, ravni kristaliti formirani presavijenim linearnim segmentima u lancima LLDPE – a. Lamelle su međusobno povezane polimernim lancima koji prelaze iz jedne lamelle u drugu. Takvi polimerni lanci vežu susjedne lamelle pri čemu pridonose mehaničkim svojstvima odnosno čvrstoći sferolita. Kristalne lamelle 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. Prisutnost monomera α – olefina u makromolekulama LLDPE – a usporava savijanje polietilenskih lanaca tijekom kristalizacije što rezultira smanjenjem debljine lamela i povećanjem broja molekula koje povezuju susjedne lamelle.¹⁰



Slika 6. Prikaz strukture semi-kristalnog LLDPE

2.4.1.1.4. ELEKTRIČNA, OPTIČKA I MEHANIČKA SVOJSTVA

Kako je LLDPE izolator i ne provodi električnu energiju, idealan je za izolaciju žica. Optička svojstva uvelike ovise o razgranatosti, tako LLDPE sa jednolikom razgranatošću čini proziran materijal, dok s neujednačenom raspodjelom čine manje proziran materijal. Krutost se smanjuje i povećava se žilavost materijala povećanjem α -olefina. 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.¹⁰

2.5. BIORAZGRADNJA POLIETILENA

Polietilen (PE) je sintetski polimer s $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ ponavljanim jedinicama u svojem polimernom lancu. Između mnogo različitih vrsta sintetskih polimera, PE se smatra kao vrlo otpornim na biorazgradnju.

Nekoliko je čimbenika koji utječu na njegovu otpornost prema biorazgradnji:

- Vrlo stabilne C-C i H-H veze
- Nedostatak karbonilnih, amidnih i C=C dvostrukih veza
- Nedostatak kromofora koji bi mogli djelovati kao katalizatori za foto i biorazgradnju
- Hidrofobna priroda
- Molekulska masa PE koja otežava molekulama da prodru unutar stanične stijenke mikroba

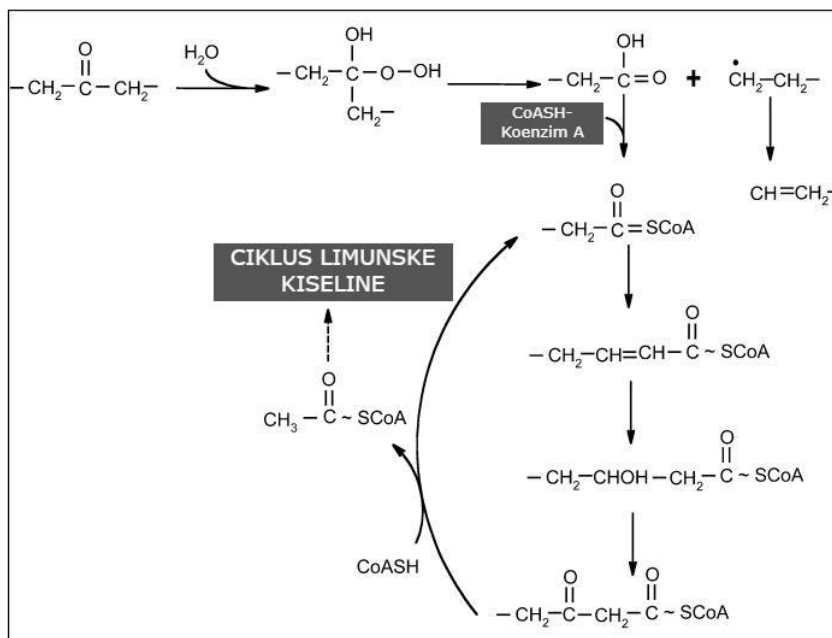
Zbog svih ovih značajki PE se smatra gotovo inertnim na biorazgradnju. Pregled literature otkriva različita stajališta i mišljenja među znanstvenicima treba li se PE smatrati biorazgradljivim polimerom ili ne.

Razlog tako različitim stajalištima je nekoliko čimbenika:

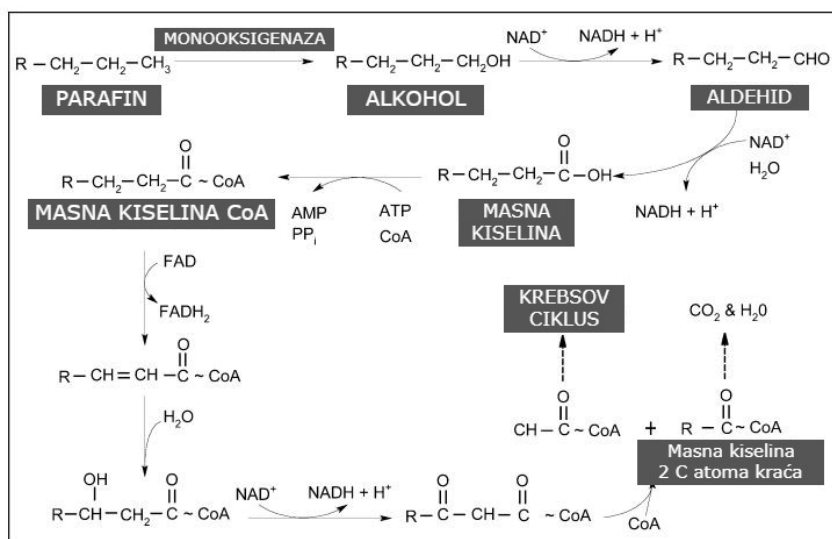
- Nedostatak standardizacije u ispitnim metodama
- Različite vremenske skale u testnim protokolima
- Iznimno spor proces biorazgradnje PE
- Nedostatak općeg dogovora među istraživačima o univerzalnoj definiciji biorazgradnje
- Oskudne informacije koje se odnose na enzimsku biorazgradnju
- Nepostojanje konačnog mehanizma biorazgradnje PE

Unatoč izrazito niskoj biorazgradljivosti, predloženi su mehanizmi biorazgradnje PE. Jedan takav mehanizam prikazan je na slici 7. Na slici se vidi da je u polimerni lanac ugrađena karbonilna skupina C=O, koja potiče fotooksidaciju nakon čega dolazi do oksidacije PE lanca. Linearni polietileni su slični linearnim parafinskim molekulama s 10-20 ugljikovih atoma i pretpostavlja se da imaju isti mehanizam razgradnje. U procesu biorazgradnje parafinske ili polietilenske molekule sadrže karbonilnu skupinu koja se pomoću enzima

monooksigenaza prevode u alkoholnu -OH skupinu. Alkohol se zatim oksidira u aldehid (-CHO skupina) koji se uz pomoć enzima dehidrogenaza pretvara u masnu kiselinu (-COOH skupina). Dobivena masna kiselina zatim prolazi β -oksidaciju.⁸



Slika 7. Predloženi mehanizam biorazgradnje polietilena (PE)



Slika 8. Mehanizam biorazgradnje parafina⁸

2.6. RIŽINA LJUSKICA (RLJ)

Riža je jedan od najstarijih drevnih usjeva koja se uzgaja u više od 100 zemalja i više od polovice svjetske populacije ju jede kao primarnu namirnicu. Zrno riže uglavnom se sastoji od endosperma, ljuske, mekinja i klica, u kojoj endospermij čini 70%, rižina ljuskica 20-21 %, mekinje 6-8 %, a klice 1% (slika 9). Tijekom proizvodnje i prerade riže velike količine rižinih ljuskica nastaju kao nusproizvod koji ostaje neupotrebljiv. Razlog tome je loša hranjiva vrijednost, tvrda površina, visok udio silicija i teško se razgrađuje pomoću bakterija. Uz to, ne preporučuje se spaljivanje rižinih ljuskica zbog otrovnih plinova i para koje se pritom proizvode čime se zagađuje zrak. ^{11,12}



Slika 9. Građa zrna riže

Rižina ljuskica tvrda je ljuska koja prekriva sjeme neoljuštene riže, pritom joj osigurava akumulaciju hranjive tvari za razvoj zrna, štiti sjeme od fizičkih oštećenja i napada insekata i štetnika (slika 10). ¹¹

Kemijski sastav ljuskica riže donekle je sličan drvu, točnije, ljuskice se sastoje od 28 – 48 % celuloze, 12 – 16 % lignina, 23 – 28 % hemiceluloze i otprilike 19 % silicija, odnosno silicijeva dioksida, SiO_2 . ¹³



Slika 10. Izgled ljuskice riže

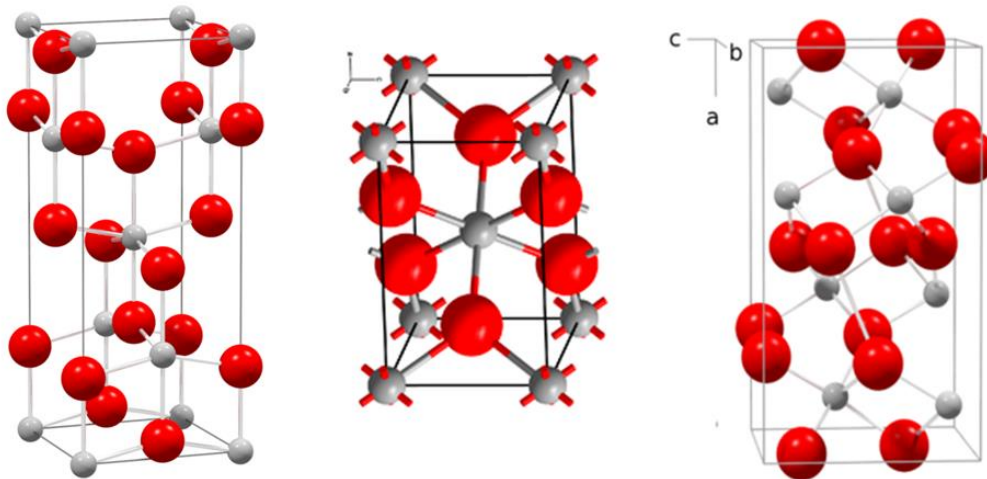
Zbog svoje velike dostupnosti, niske gustoće, žilavosti i otpornosti na vremenske uvjete te abrazivnosti u prirodi, mogu imati različitu primjenu. RLJ može se koristiti kao izolacijski materijal, u proizvodnji panelnih ploča i dopunskog materijala za cementiranje. Rižine ljuskice mogu se koristiti u izvornom obliku, kao cjelovite ljuskice ili se melju na manje čestice do praha. ¹¹

2.7. TITANIJEV DIOKSID (TiO₂)

Titanijev dioksid (TiO₂) često poznat i kao titanijev (IV) oksid pripada obitelji oksida prijelaznih metala i koristi se u mnogim primjenama kao što su kozmetički proizvodi, kreme za sunčanje, fotonaponske ćelije, nano boje i antibakterijska sredstva. ¹⁴

TiO₂ je netoksičan materijal, kemijski stabilan, biokompatibilan i snažno oksidirajuće sredstvo. Jeftin materijal s visokom dielektričnom konstantom te niskom cijenom proizvodnje zbog svojeg lakog dobivanja u laboratoriju. Kristal TiO₂ u prirodi se nalazi u 3 polimorfne modifikacije brukit, anantas i rutil (slika 11). Rutil je termodinamički najstabilnija

faza, dok se anantas i brukit pretvaraju u rutilnu fazu pri temperaturama od 973-1173 K, i to su zapravo metastabilne faze. ^{14,15}



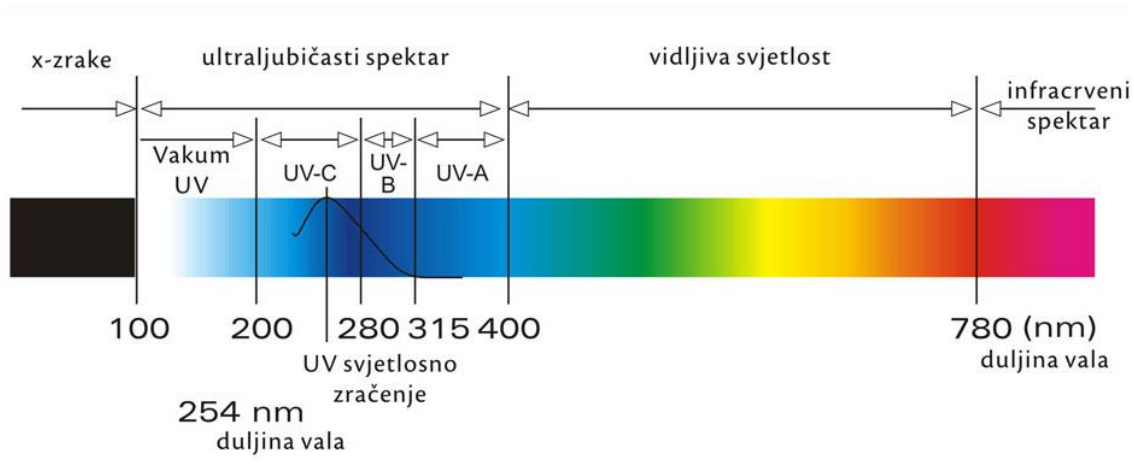
Slika 11. Prikaz struktura TiO_2 : anantas, rutil, brukit

TiO_2 ima različita svojstva te ga se zbog toga smatra idealnim kandidatom za različite upotrebe:

- Kemijska stabilnost, otpornost na koroziju/fotokoroziju
- Visoka dielektrična konstanta i električna vodljivost
- UV-aktivan, visok indeks loma
- Netoksičnost, biokompatibilnost
- Niski troškovi proizvodnje, jednostavna sinteza ¹⁶

2.8. UV ZRAČENJE

UV zračenje ili ultraljubičasto zračenje otkrio je u 19. stoljeću Johann Wilhelm Ritter. Primijetio je da kristali srebrnog klorida mijenjaju boji i poprimaju taman pigment kada se izlože djelovanju zračenja ljubičastog dijela. ¹⁷



Slika 12. Spektar elektromagnetskog zračenja

Ultraljubičasto zračenje (UV eng. ultraviolet) elektromagnetsko je zračenje valne duljine raspona od 100-400 nm (slika 12). Manje je valne duljine od vidljive svjetlosti te veće od X-zraka. Razlikuju se tri osnovna tipa sunčevog UV zračenja: UVA, UVB i UVC.

UVA zračenje je zračenje valne duljine od 320-400 nm te uzrokuje direktno uništenje deoksiribonukleinske kiseline (DNA). UVB direktno i indirektno može uništiti DNA te je reda veličine 280-320 nm. Ova dva tipa zračenja imaju štetan utjecaj na ljudsko zdravlje.

Treći tip zračenja je UVC zračenje (<280 nm) gdje DNA ima apsorpcijski maksimum. UVC zrake u potpunosti apsorbira ozonski omotač.¹⁷

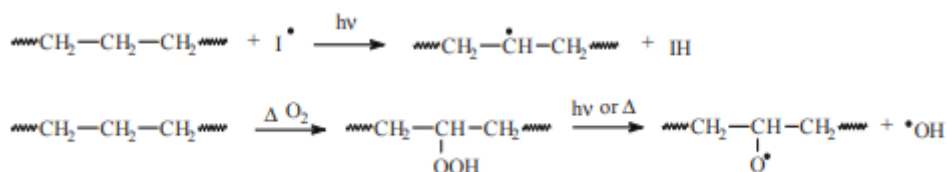
2.9. UV RAZGRADNJA POLIMERA

UV-razgradnja ili fotorazgradnja je razgradnja molekula uzrokovana apsorpcijom fotona svjetlosti. Uključuje proces foto disocijacije odnosno raspad molekula na manje dijelove pomoću fotona. UV-zračenje izaziva kemijske i fizikalne promjene na lancima polimera. Kod nekih polimera postojanje kromofornih skupina kao što su ketoni, kinini i peroksidi potiču fotokemijsku reakciju zbog apsorpcije svjetlosti. Fotorazgradnja se može odvijati u prisutnosti kisika ili u odsutnosti kisika. Ukoliko je prisutan kisik dolazi do foto oksidativne razgradnje, a odsutnost kisika rezultira kidanjem lanaca i međusobnim umrežavanjem.¹⁸

2.9.1. UV RAZGRADNJA POLIETILENA

Fotoksidacija polietilena odvija se mehanizmom slobodnih lančanih radikala koje uključuju procese : inicijacija, propagacija, grananje lanaca i terminacija.

Inicijacija je uzrokovana prisutnošću inicijatora ili hidroperoksida (slika 13).



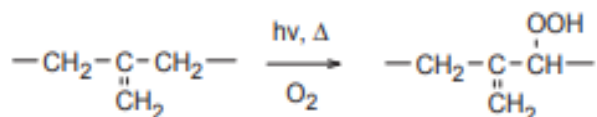
Slika 13. Tijek koraka inicijacije

Razgradnja hidroperoksida dovodi do stvaranja drugih radikala, kidanja lanaca i umrežavanja. Pritom nastaju hidroksilne, karboksilne, anhidridne i karbonilne skupine.

HDPE i LDPE sadrže na svojim polimernim lancima vinilidenske skupine, odnosno nezasićenja koje prilikom termooksidacijskih procesa dovode do stvaranja hidroperoksida, čime to postaje glavni mehanizam inicijacije (slika 14).¹⁹

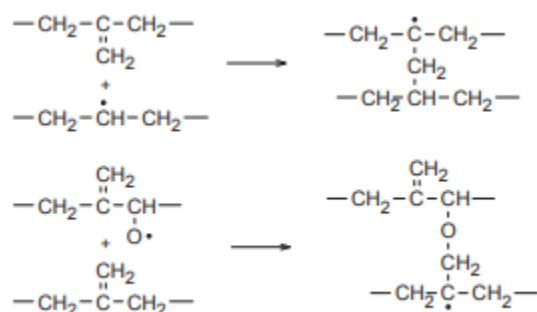


Slika 14. Prikaz vinilidenskih skupina na PE



Slika 15. Stvaranje hidroperoksida tijekom termooksidacijskih procesa

Dobivena struktura prikazana na slici 15 može se dalje pretvoriti toplinom, UV ili drugim radikalima u slobodne radikale i/ili u strukture koje sadrže skupine koje apsorbiraju UV (npr. karbonilne skupine). Obično prevladavaju reakcije cijepanja lanca, ali dolazi i do stvaranja poprečnih veza (slika 16).



Slika 16. Reakcija cijepanja i stvaranja poprečnih veza¹⁹

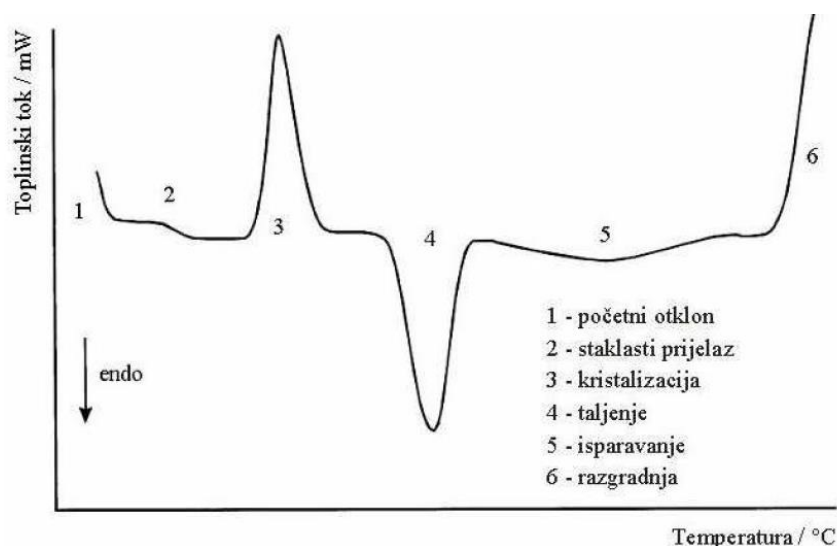
Ukratko, tijekom razgradnje stvaraju se tri glavne funkcionalne skupine: ketoni, karboksilne kiseline i vinilne skupine. Ketoni apsorbiraju zračenje iznad 300 nm i ako dođe do naknadne reakcije, pretvaraju se uglavnom u karboksilne kiseline i vinilne skupine. Karboksilne kiseline se nakupljaju u PE tijekom fotooksidacije jer ne podliježu daljnjim reakcijama. Vinilne skupine ne mogu apsorbirati UV zračenje iznad 300 nm, ali mogu reagirati s kisikom koji se fotokemijski stvara u PE-u i tada su podložni napadu slobodnih radikala. Tijekom fotolize koncentracije ketona i vinilnih skupina rastu linearno s vremenom izlaganja, dok se karboksilne kiseline nakupljaju.

Kombinacija nekoliko čimbenika zajedno s UV zračenjem, kao što su temperatura, kemikalije, mehanički stres i neki drugi parametri mogu dovesti do povećanja ili smanjenja stope razgradnje PE. ¹⁹

2.10. TEHNIKE KARAKTERIZACIJE

2.10.1. DIFERENCIJALNA PRETRAŽNA KALORIMETRIJA (DSC)

Diferencijalna pretražna kalorimetrija (DSC) je toplinska metoda koja se koristi za određivanje faznih prijelaza u materijalu, u ovisnosti o vremenu i temperaturi. Mjerenja daju kvalitativnu i kvantitativnu informaciju o fizikalnim i kemijskim procesima koji uključuju endotermne ili egzotermne procese, ili pak promjene toplinskog kapaciteta. Kao rezultat DSC mjerenja dobije se: temperatura taljenja (talište T_m), temperatura staklastog prijelaza (staklište T_g), temperatura kristalizacije (kristalište T_c), oksidacijska stabilnost, kinetika, specifični toplinski kapacitet. Rezultat DSC analize je DSC termogram (slika 17).

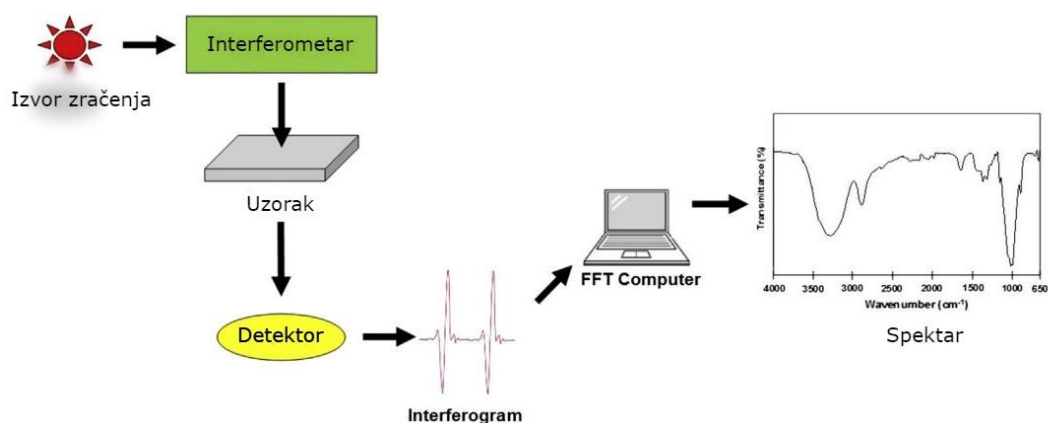


Slika 17. Prikaz DSC termograma⁶

Entalpijske promjene prikazane su na termogramu maksimumom ili minimumom na krivulji. Površina ispod pika definira entalpiju iz koje je pri taljenju ili kristalizaciji moguće odrediti talište odnosno kristalište i to kao temperaturu u maksimumu krivulje ili kao temperaturu sjecišta pravaca na početku entalpijske promjene.⁵

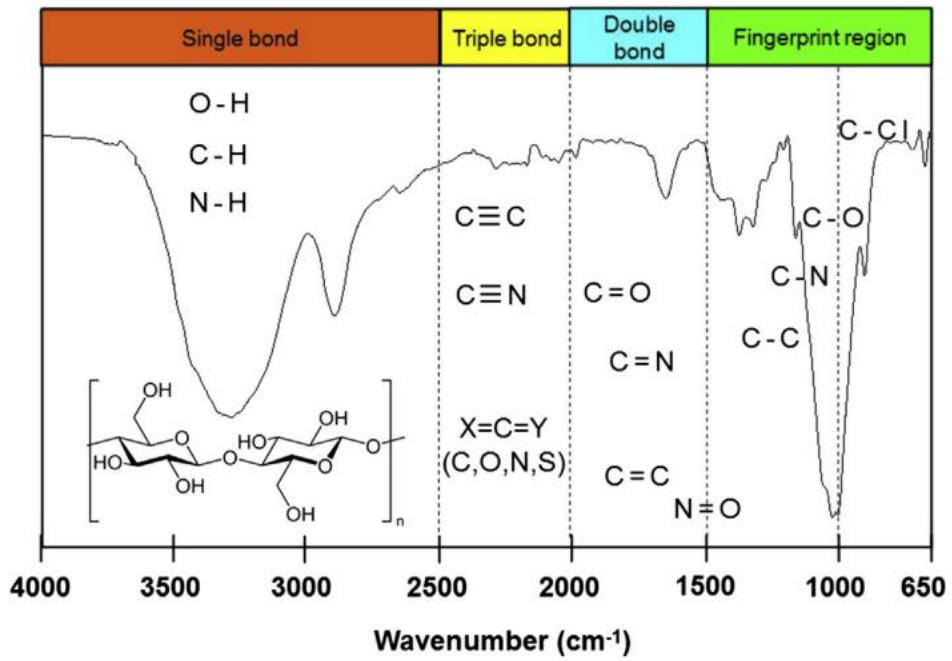
2.10.2. INFRACRVENA SPEKTROKOPIJA S FOURIEROVOM TRANSFORMACIJOM (FTIR-ATR)

Instrument koji određuje apsorpcijski spektar spojeva naziva spektrofotometar. Spektrofotometar s Fourierovom transformacijom daje infracrveni spektar mnogo brže u usporedu s tradicionalnim spektrofotometrom. Na slici 18 prikazan je princip rada FTIR-a. Instrument proizvodi snop IR zračenja koji se emitira iz svjetlećeg izvora unutar analizatora. Nakon toga zraka prolazi kroz interferometar koji mora biti opremljen idealnim djelitelem zračenja, gdje dolazi do spektralnog kodiranja. Rekombinacija zraka različitih duljina puta u interferometru stvara konstruktivnu i destruktivnu interferenciju koja se naziva interferogram. Zraka sada ulazi u odjeljak za uzorke i uzorak apsorbira specifičnu određenu energiju, koja je jedinstvena karakteristika uzorka. Zatim detektor mjeri poseban signal interferograma u energiji u odnosu na vrijeme za sve frekvencije istovremeno. Rezultati dobiveni digitalnim interferogramom, koji su pretvoreni u spektar matematičkim oblicima nazivamo Fourierova transformacija. Analizom infracrvenih spektara brojnih spojeva s uobičajenim skupinama, pronađeno je da te skupine apsorbiraju energiju u nekom uskom frekvencijskom području, neovisno od ostalog dijela molekule.^{20,21}



Slika 18. Princip rada FTIR-a

U osnovi, IR spektar dobiven FTIR spektrometrom leži u srednjem IR području između 4000 i 666 cm⁻¹ (slika 19).



Slika 19. Radno područje FTIR-a

3. EKSPERIMENTALNI DIO

3.1. MATERIJALI

U tablici 1 prikazani su materijali korišteni u radu i njihove karakteristike.

Tablica 1. Popis korištenih materijala

| |
|--|
| Linearni polietilen niske gustoće (LLDPE-EFDA 7047) Proizvođač: Equate Petrochemical Company, Kuwait Gustoća: 0,918 g/ cm ³ |
| Rižine ljuskice Porijeklo/mjesto: Kočani Tip riže: Sant Andrea, Italija |
| Titanijev dioksid, mTiO₂ (Aeroxide P25, Titania, Titanium dioxide) Srednji promjer čestica: 500 μm Gustoća: 3,9 g/cm ³ Proizvođač: ALDRICH Chemistry |

3.2. PRIPRAVA KOMPOZITA LLDPE/RLJ/TIO₂

Prije vaganja i pripreme kompozita, ljuskice riže usitnjene su u mikseru IKA-WERKE M20 (slika 20) .



Slika 20. Mikser IKA-WERKE M20

Prva serija biokompozita LLDPE/RLJ pripravljena je umješavanjem RLJ u LLDPE u udjelima 10, 20, 30, 40 i 50 mas. % . Dok je druga serija biokompozita LLDPE/RLJ/TiO₂ dobivena dodatkom TiO₂ u udjelu od 5 mas. %.

Umješavanje je provedeno u Brabender gnjetilici (slika 21) pri temperaturi od 155 °C i brzini okretaja od 60 o/min kroz 5 minuta.



Slika 21. Brabender gnjetilica

Nakon umješavanja dobiveni izrezani komadići kompozita stavljeni su u kalup i prešani u pločice na Hidrauličkoj preši Fontune, Holland.

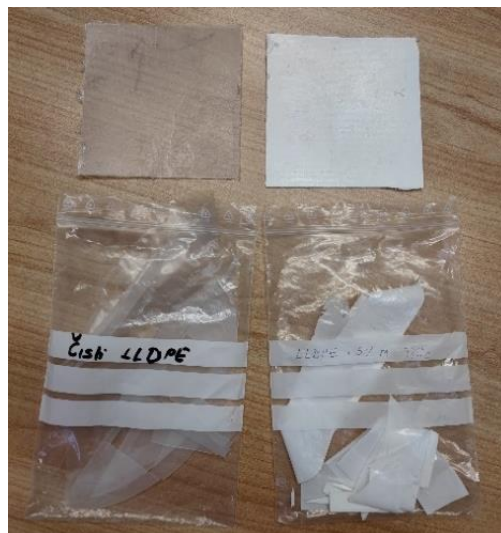
Tablica 2. Uvjeti prešanja

| Uvjeti prešanja | |
|-----------------|--------|
| Temperatura | 135 °C |
| Zagrijavanje | 2 min |
| Prešanje | 5 min |
| Hlađenje | 30 min |



Slika 22. Hidraulička preša Fontune, Holland

Dobiveni biokompoziti prikazani su na slici 23-25.



Slika 23. Čisti LLDPE (lijevo) i LLDPE+ mTiO₂ (desno)



Slika 24. Biokompoziti LLDPE/RLJ s različitim udjelom RLJ



Slika 25. Biokompoziti LLDPE/RLJ/mTiO₂ s različitim udjelom RLJ

Dobiveni biokompoziti podvrgnuti su UV zračenju u UV komori prikazanoj na slici 26. UV zračenje provedeno je u dva ciklusa, prvi ciklus trajao je 10 dana, dok je drugi ciklus UV zračenja trajao 20 dana. Korišteno je zračenje valne duljine 290-800 nm, a temperatura u komori iznosila je 40 °C.



Slika 26. UV komora SUNTEST

4. KARAKTERIZACIJA BOKOMPOZITA

4.1. DIFERENCIJALNA PRETRAŽNA KALORIMETRIJA (DSC)

Fazni prijelazi za čisti LLDPE, LLDPE/RLJ i LLDPE/RLJ/TiO₂ biokompozite određeni su DSC instrumentom Metler Toledo 822^e (slika 27). Uzorci od oko 10 grama analizirani su u struji dušika (40 mL/min) uz brzinu zagrijavanja i hlađenja od 10°C/min, u temperaturnom području od -100 °C do 180 °C. Ispitivanje je provedeno u dva ciklusa zagrijavanja i hlađenja prema metodama prikazanim u tablici 3.



Slika 27. DSC analizator 822^e, Mettler Toledo

Tablica 3. Metode DSC analize

| Metode DSC analize |
|---------------------------------|
| 1) 25 °C -140 °C |
| 2) 2 min na 140 °C |
| 3) 140 °C -0 °C |
| 4) 2 min na 0 °C |
| 5) 0 °C-140 °C |
| Protok N ₂ 40 ml/min |

4.2. INFRACRVENA SPEKTRSKOPIJA (FTIR-ATR)

Informacije o kemijskom sastavu i strukturi uzoraka dobivene su FTIR-ART spektroskopijom na spektrofotometru FTIR Spetrum One, Perkin Elmer, uz ATR komoru (slika 28). Mjerenja su provedena pri sobnoj temperaturi u području valnih brojeva od 4000 do 650 cm⁻¹ uz vrijednosti spektralne rezolucije 4 cm⁻¹. Uzorci su snimljeni u svojem osnovnom obliku, bez prethodne pripreme. Kao rezultat su dobiveni spektrogrami s karakterističnim vrpčama.



Slika 28. FTIR-ATR spektrofotometar Spectrum One, Perkin Elmer

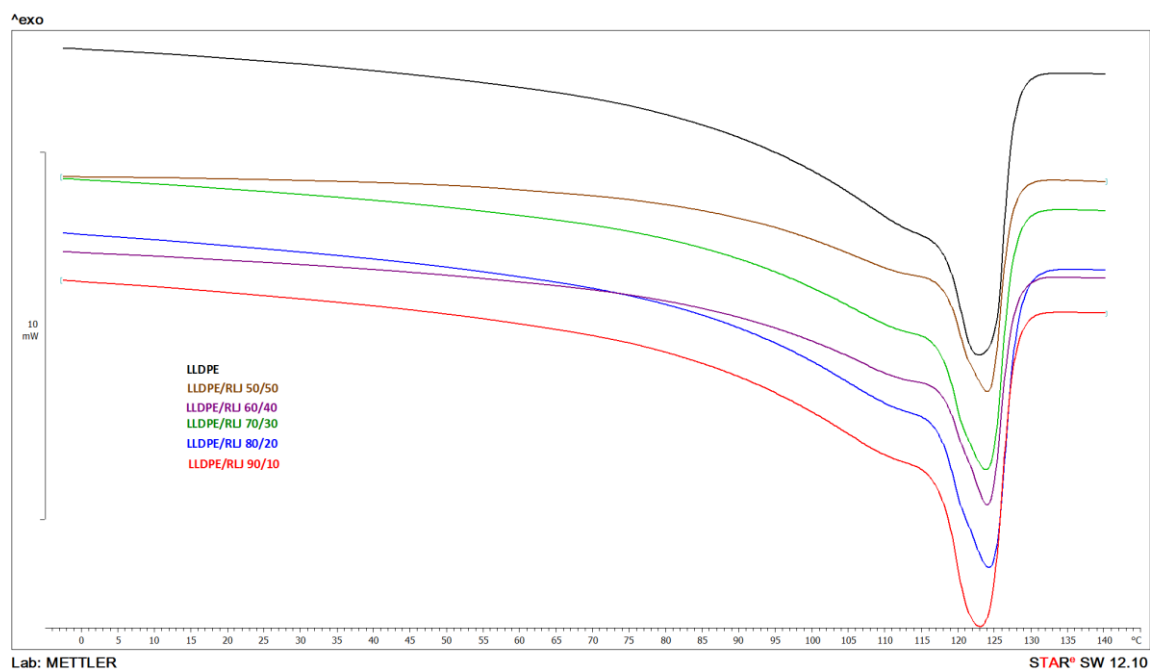
5. REZULTATI I RASPRAVA

5.1. REZULTATI DIFERENCIJALNE PRETRAŽNE KALORIMETRIJE (DSC)

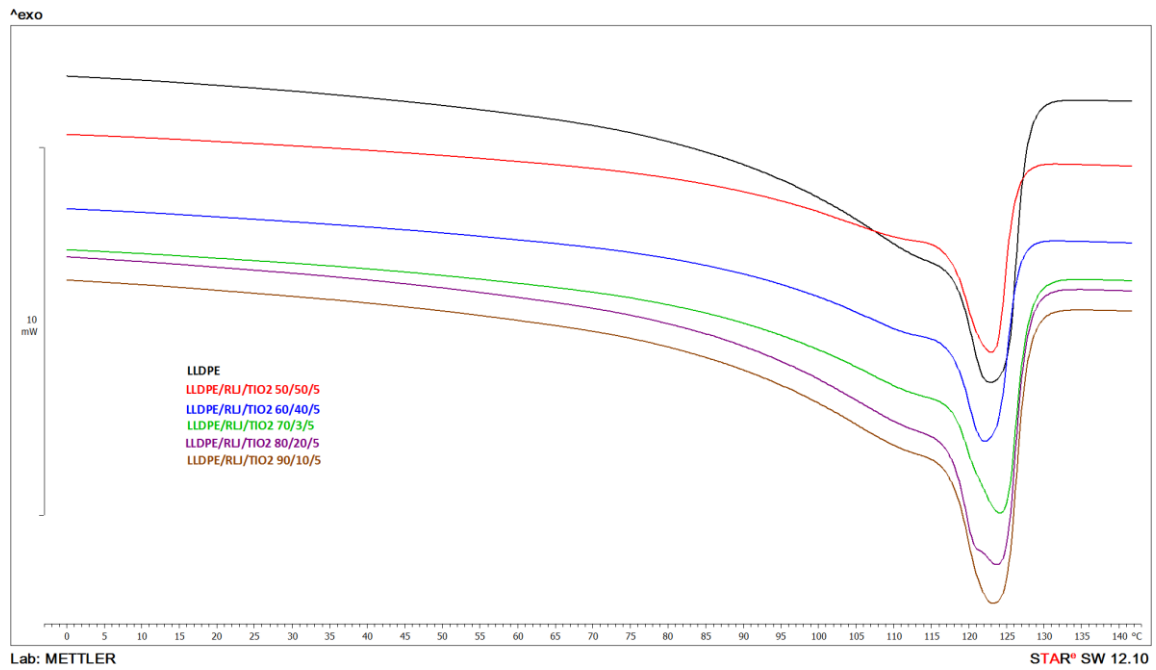
DSC analizom istražena su toplinska svojstva pripremljenih LLDPE/RLJ biokompozita s različitim udjelom RLJ (10-50 mas.%) bez i s dodatkom mTiO₂ prije i nakon zračenja u UV komori. Diferencijalnom pretražnom kalorimetrijom dobivamo određena je temperatura staklastog prijelaza (T_g), temperatura taljenja (T_m), temperatura kristalizacije (T_c), entalpiju taljenja (ΔH_m) i entalpiju kristalizacije (ΔH_c). Ispitivanja su provedena u dva ciklusa zagrijavanja i jednom ciklusu hlađenja. Rezultati su uzeti iz drugog ciklusa zagrijavanja i prvog ciklusa hlađenja.

5.1.1. REZULTATI PRIJE UV ZRAČENJA

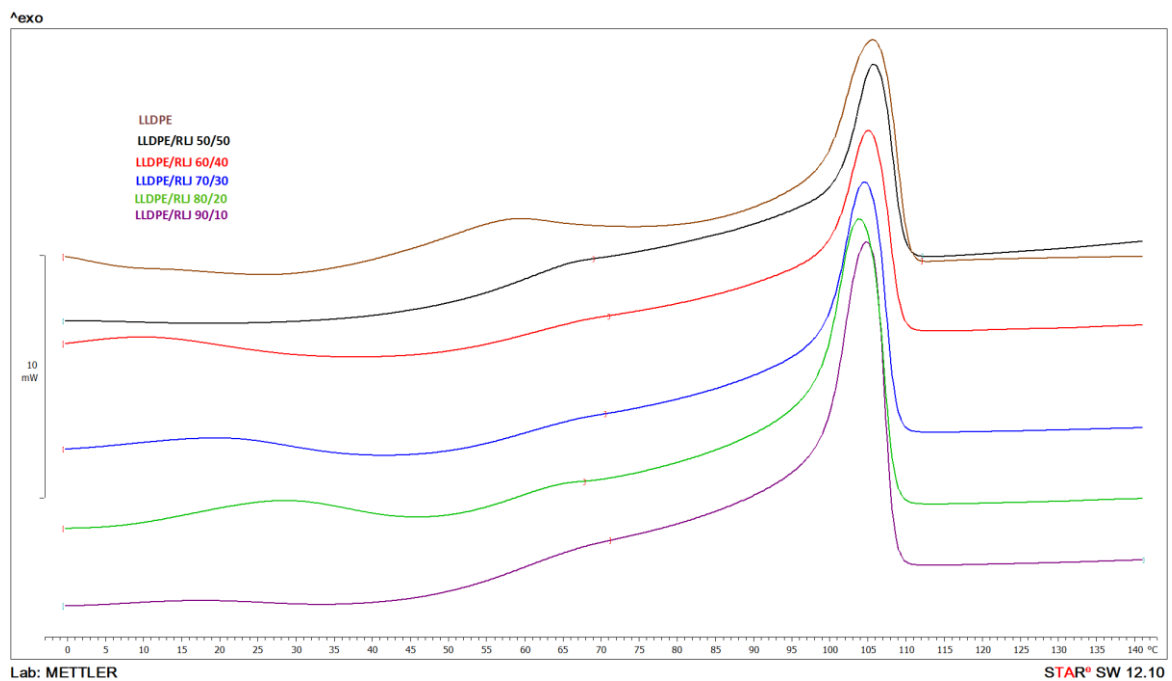
Na slikama 29 i 30 prikazane su DSC krivulje dobivene nakon 2. ciklusa zagrijavanja dok su DSC krivulje dobivene nakon 1. ciklusa hlađenja prikazane na slikama 31 i 32 za čisti LLDPE i LLDPE/RLJ biokompozite bez i s dodatkom mTiO₂ prije UV zračenja. Karakteristične vrijednosti očitane iz krivulja unese su u tablice 4 i 5.



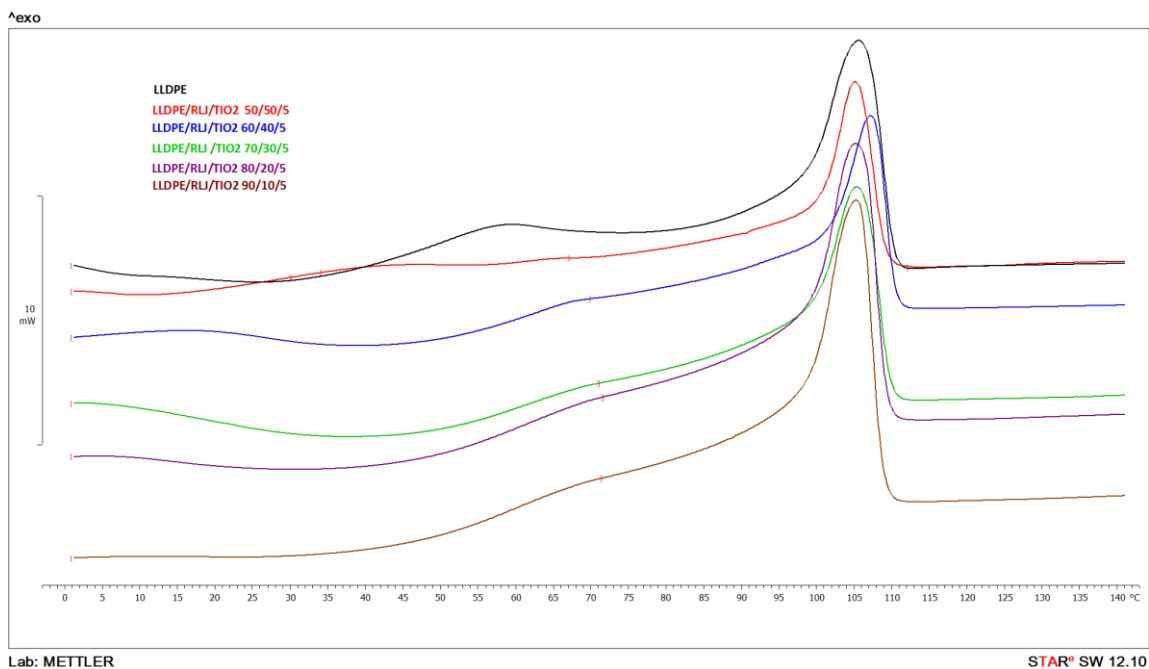
Slika 29. DSC krivulje za čisti LLDPE i LLDPE/RLJ biokompozite nakon 2. ciklusa zagrijavanja prije UV zračenja



Slika 30. DSC krivulje za čisti LLDPE i LLDPE/RLJ/mTiO₂ biokompozite nakon 2. ciklusa zagrijavanja prije UV zračenja



Slika 31. DSC krivulje za čisti LLDPE i LLDPE/RLJ biokompozite nakon 1. ciklusa hlađenja prije UV zračenja



Slika 32. DSC krivulje za čisti LLDPE i LLDPE/RLJ/mTiO₂ biokompozite nakon 1. ciklusa hlađenja prije UV zračenja

Tablica 4. DSC rezultati za LLDPE/RLJ biokompozite prije UV zračenja

| Uzorak | LLDPE 100/0 | LLDPE/RH 90/10 | LLDPE/RH 80/20 | LLDPE/RH 70/30 | LLDPE/RH 60/40 | LLDPE/RH 50/50 |
|---|----------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|
| T_m (°C) | 121.8 | 122.5 | 124.0 | 123.4 | 123.6 | 123.7 |
| T_c (°C) | 104.9 | 105.5 | 104.3 | 105.1 | 105.5 | 106,1 |
| ΔH_m (Jg⁻¹) | 118.4 | 113.8 | 105.0 | 93,0 | 75.0 | 63,4 |
| χ_c (%) | 40.4 | 43.2 | 44.8 | 45.3 | 42.7 | 43,2 |

Tablica 5. DSC rezultati za LLDPE/RLJ/TiO₂ biokompozite prije UV zračenja

| Uzorak | LLDPE/ mTiO ₂ 100/5 | LLDPE/RH/ mTiO ₂ 90/10/5 | LLDPE/RH/ mTiO ₂ 80/20/5 | LLDPE/RH/ mTiO ₂ 70/30/5 | LLDPE/RH/ mTiO ₂ 60/40/5 | LLDPE/RH /mTiO ₂ 50/50/5 |
|-------------------------------------|--------------------------------------|---|---|---|---|---|
| T _m (°C) | 121.3 | 122.1 | 124.0 | 123.6 | 121.6 | 122.6 |
| T _c (°C) | 104.9 | 105.8 | 104.3 | 105.8 | 107.6 | 105.4 |
| ΔH _m (Jg ⁻¹) | 125.4 | 120.6 | 119,9 | 94.6 | 76.2 | 60.9 |
| χ _c (%) | 42,8 | 48.1 | 53.9 | 48.6 | 45.6 | 44.0 |

Na DSC krivulji zagrijavanja (slika 29) čistog LLDPE-a prije UV zračenja javlja se endotermni maksimum na temperaturi od 121,8 °C koji odgovara temperaturi taljenja (T_m) kristalne faze LLDPE-a.¹⁹ Dodatkom RLJ u LLDPE dolazi do pomaka temperature taljenja na neznatno više vrijednosti T_m u odnosu na čisti LLDPE, međutim povećanjem udjela RLJ, T_m ostaje gotovo nepromijenjena (tablica 4). Budući da se T_m LLDPE-a ne mijenja značajno dodatkom RLJ i povećanjem njihovog udjela znači da ne dolazi do promjene unutar kristalne strukture LLDPE-a vezano za veličinu kristala i njihovu uređenost (savršenost).

Na slici 30 prikazane su DSC krivulje nakon 2. ciklusa zagrijavanja za LLDPE/RLJ/TiO₂ biokompozite prije UV zračenja u koje je dodan mTiO₂ kao fotokatalitički agens te je ispitan njegov utjecaj na fazne prijelaze u LLDPE/RLJ biokompozitima.

Na krivuljama zagrijavanja (slika 30) vidljiv je jedan endotermni prijelaz vezan za temperaturu taljenja kristalne faze LLDPE-a koja za LLDPE/mTiO₂ iznosi 121,3 °C (tablica 5.). Na osnovi dobivenih T_m može se zaključiti da dodatak mTiO₂ nema značajnog utjecaja na temperaturu taljenja čistog LLDPE-a. Iz DSC krivulja i vrijednosti T_m navedenih u tablici vidljivo je da temperatura taljenja ostaje nepromijenjena u svim LLDPE/RLJ biokompozitima u koje je dodan mTiO₂. Dodatak 5 mas % mTiO₂ ne pokazuje značajnije promjene u odnosu na biokompozite bez mTiO₂. Temperature taljenja iste su kod LLDPE/RLJ i LLDPE/RLJ/TiO₂

biokompozita, jedino je dobiven blagi pad T_m pri udjelu RLJ od 40 i 50 mas % u biokompozitima s dodatkom $mTiO_2$.

Na osnovi entalpija taljenja koja je određena integriranjem površine ispod endoternog pika i entalpija taljenja 100% kristalnog LLDPE-a (293 J/g) izračunat je stupanj kristalnosti (χ_c) za čisti LLDPE i LLDPE/RLJ biokompozite prema jednadžbi :

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

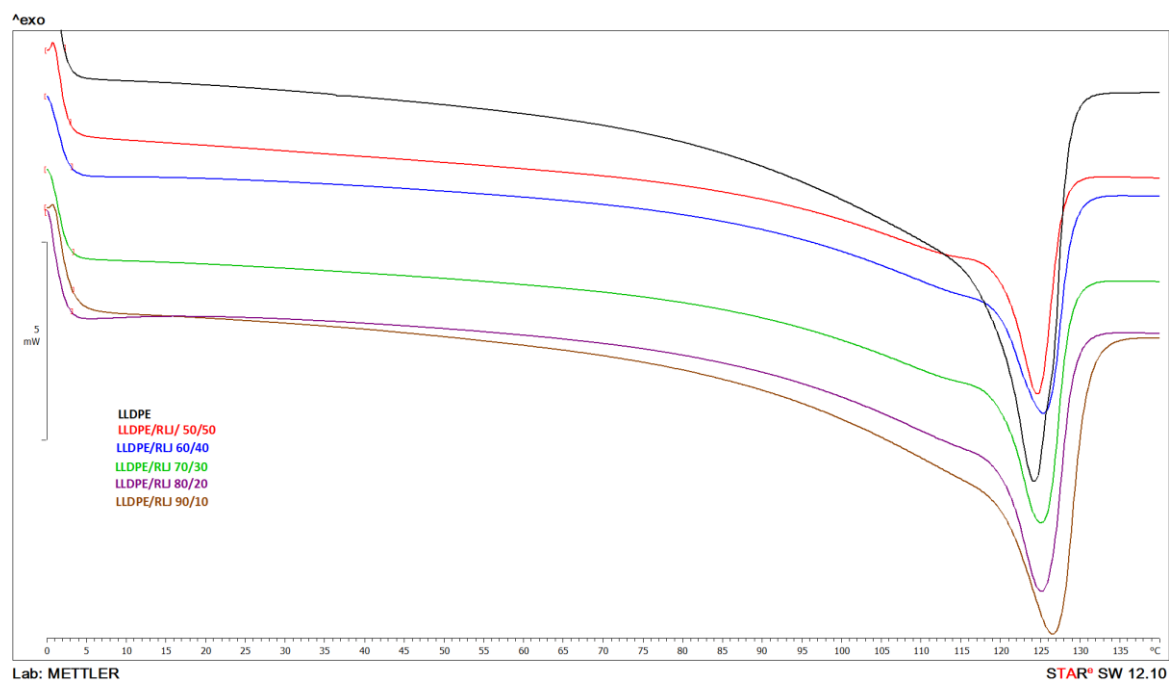
Izračunate vrijednosti χ_c za sve LLDPE/RLJ biokompozite bez dodatka $mTiO_2$ prikazane su u tablici 4 i s dodatkom $mTiO_2$ u tablici 5. Iz rezultata dobivenih za LLDPE/RLJ prikazanih u tablici 4 vidljivo je da je stupanj kristalnosti (χ_c) čistog LLDPE-a (40,40 %) dodatkom RLJ χ_c raste u svim LLDPE/RLJ biokompozitima. Međutim porastom udjela RLJ χ_c raste do udjela RLJ od 40 mas %, nakon čega pada za LLDPE/RLJ pri udjelu od 40 i 50 mas. % RLJ biokompozite u odnosu na čisti LLDPE. Vjerojatno pri manjim udjelima od 20 i 30 mas. % celuloza koja se nalazi u RLJ djeluje kao nukleator. Uz veći udio RLJ dobivaju se kruti i lomljivi biokompoziti s manjom čvrstoćom i elastičnošću, te dolazi do narušavanja kristalne strukture.

Iz tablice 5 je vidljivo da stupanj kristalnosti χ_c , raste dodatkom 5 mas.% $mTiO_2$ u svim LLDPE/RLJ/ $mTiO_2$ biokompozitima u odnosu na LLDPE/RLJ biokompozite bez $mTiO_2$ što znači da $mTiO_2$ poboljšava kristalizaciju LLDPE-a uslijed njihovog nukleacijskog učinka te dovodi do stvaranja pravilnih i savršenih kristala s većim stupnjem uređenosti. Međutim opet je kod udjela od 40 i 50 mas.% došlo do smanjenja stupnja kristalnosti.

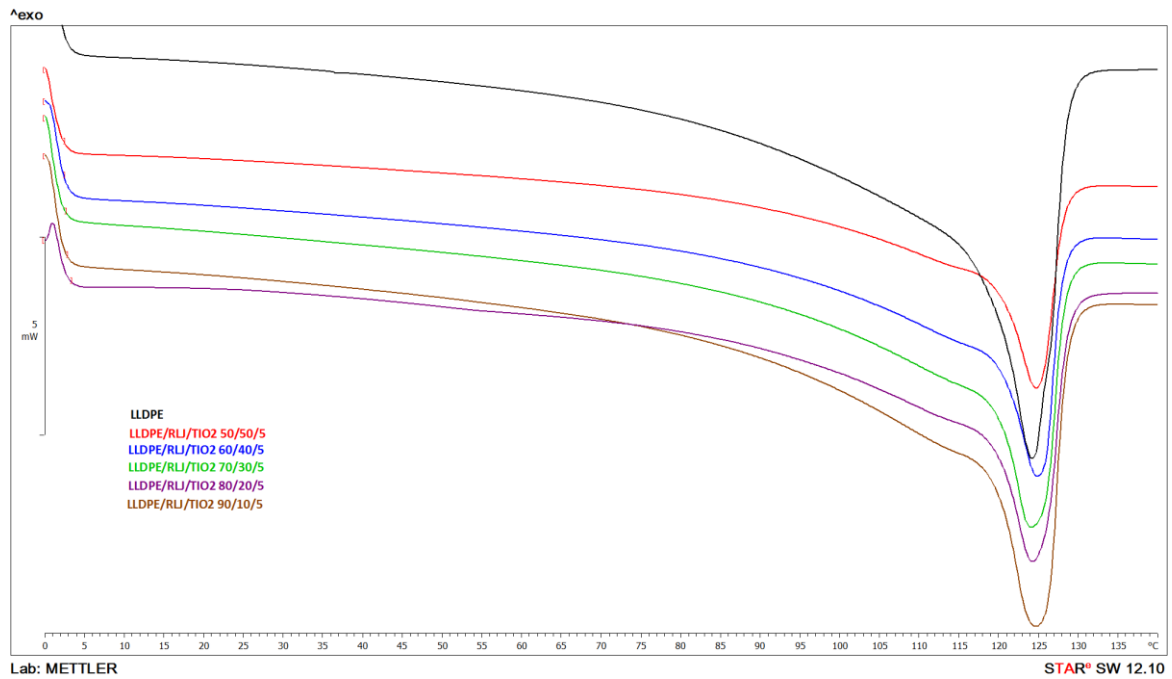
Na slici 31 (LLDPE/RLJ biokompoziti) i 32 (LLDPE/RLJ/ $mTiO_2$ biokompoziti) prikazane su DSC krivulje nakon prvog ciklusa hlađenja prije UV zračenja. Kod svih LLDPE/RLJ biokompozita uočava se egzotermni prijelaz vezan za kristalizaciju LLDPE-a. Temperatura kristalizacije (T_c) čistog LLDPE-a iznosi 104,9 °C. Dodatak RLJ i $mTiO_2$ pomiče T_c LLDPE-a na neznatno više temperature u svim biokompozitima što ukazuje na raniji početak kristalizacije dodatkom $mTiO_2$ kao nukleatora. Međutim nema značajnije promjene T_c u odnosu na LLDPE/RLJ biokompozite bez $mTiO_2$.

5.1.2. REZULTATI NAKON 10 DANA UV ZRAČENJA

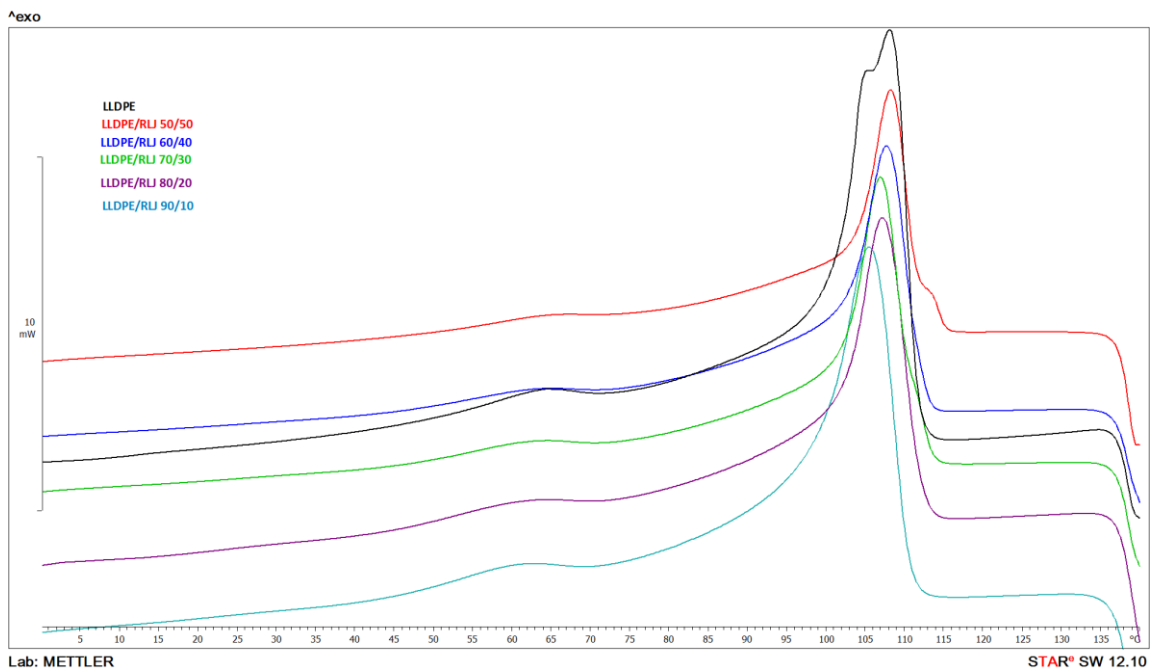
Na slici 33. i 34. prikazani su DSC krivulje nakon 2. ciklusa zagrijavanja odnosno na slici 35. i 36 DSC krivulje nakon 1. ciklusa hlađenja za čisti LLDPE i za LLDPE/RLJ sve biokompozite bez i s dodatkom mTiO₂ nakon 10 dana UV zračenja.



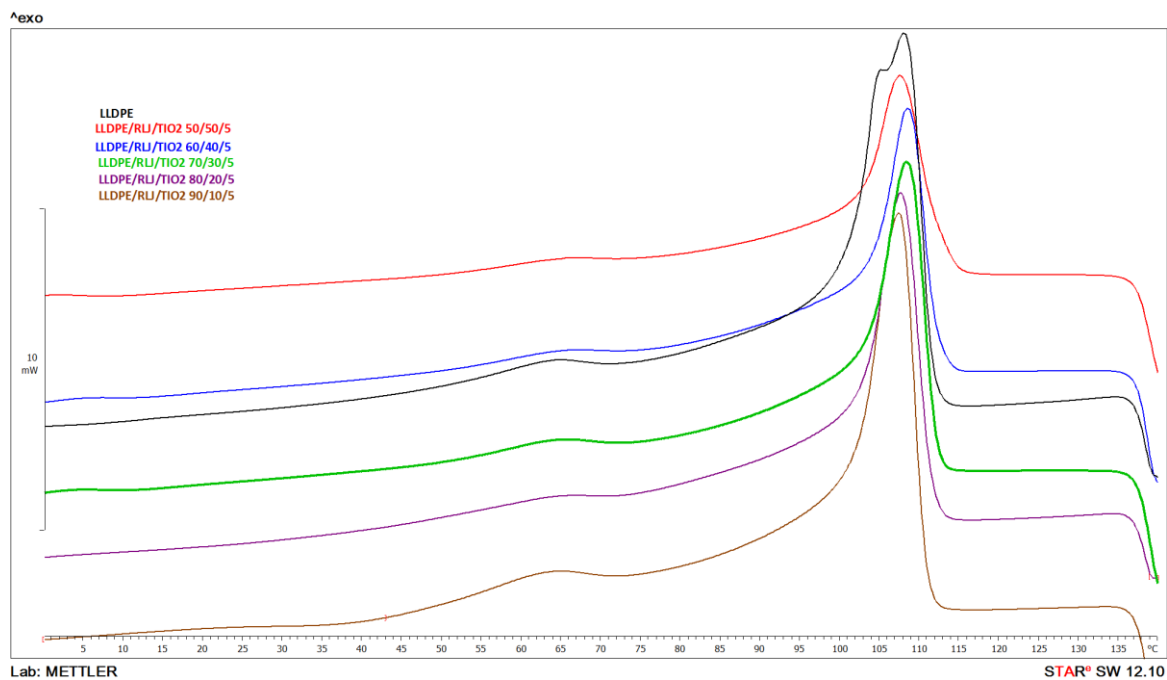
Slika 33. DSC krivulje za čisti LLDPE i LLDPE/RLJ biokompozite nakon 2. ciklusa zagrijavanja nakon 10 dana UV zračenja



Slika 34. DSC krivulje za čisti LLDPE i LLDPE/RLJ/mTiO₂ biokompozite nakon 2. ciklusa zagrijavanja nakon 10 dana UV zračenja



Slika 35. DSC krivulje za čisti LLDPE i LLDPE/RLJ biokompozite nakon 1. ciklusa hlađenja nakon 10 dana UV zračenja



Slika 36. DSC . DSC krivulje za čisti LLDPE i LLDPE/RLJ/mTiO₂ biokompozite nakon 1. ciklusa hlađenja nakon 10 dana UV zračenja

Tablica 6. DSC rezultati za LLDPE/RLJ biokompozite nakon 10 dana UV zračenja

| Uzorak | LLDPE 100/0 | LLDPE/RH 90/10 | LLDPE/RH 80/20 | LLDPE/RH 70/30 | LLDPE/RH 60/40 | LLDPE/RH 50/50 |
|--|----------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|
| T _m (°C) | 123,7 | 126,0 | 124,6 | 124,6 | 125,0 | 124,2 |
| T _c (°C) | 108,7 | 106,1 | 107,4 | 107,7 | 108,1 | 108,6 |
| ΔH _m (Jg ⁻¹) | 106,3 | 89,3 | 68,1 | 56,0 | 58,4 | 45,8 |
| χ _c (%) | 36,3 | 33,9 | 29,1 | 27,3 | 33,2 | 31,3 |

Tablica 7. DSC rezultati za LLDPE/RLJ/TiO₂ biokompozite nakon 10 dana UV zračenja

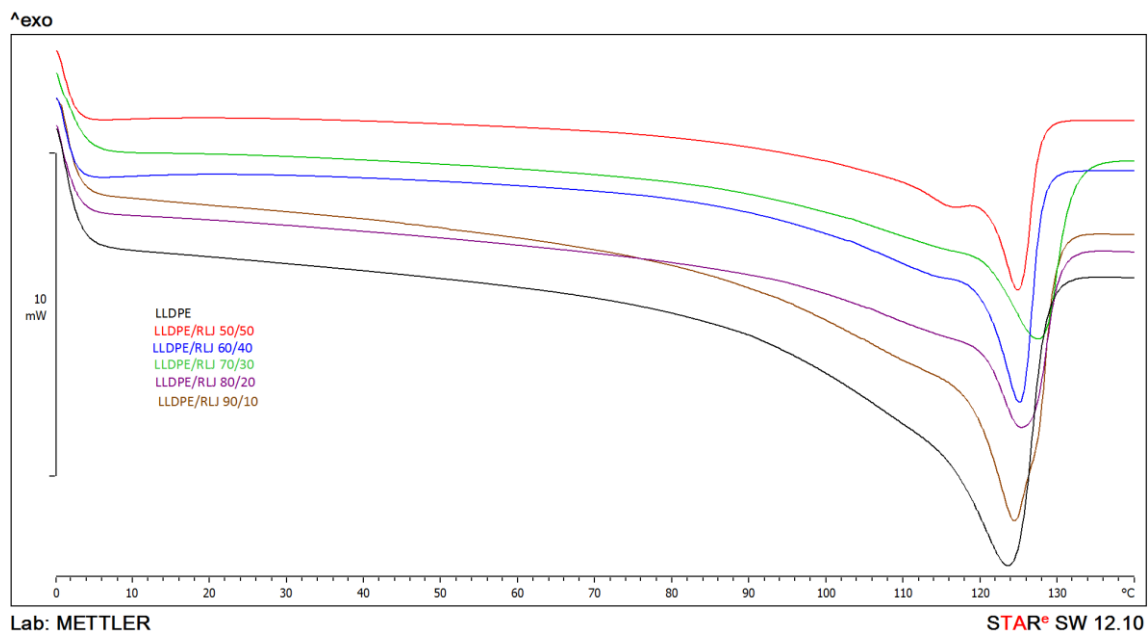
| Uzorak | LLDPE /mTiO ₂ 100/5 | LLDPE/RH /mTiO ₂ 90/10/5 | LLDPE/RH /mTiO ₂ 80/20/5 | LLDPE/RH /mTiO ₂ 70/30/5 | LLDPE/RH /mTiO ₂ 60/40/5 | LLDPE/RH /mTiO ₂ 50/50/5 |
|--|--------------------------------------|---|---|---|---|---|
| T _m (°C) | 124,3 | 124,2 | 123,8 | 123,6 | 124,5 | 124,3 |
| T _c (°C) | 107,9 | 108,1 | 108,2 | 109,0 | 109,0 | 107,9 |
| ΔH _m (Jg ⁻¹) | 45,8 | 92,3 | 72,9 | 67,1 | 63,7 | 45,8 |
| χ _c (%) | 15,6 | 37,0 | 24,8 | 22,9 | 21,8 | 15,6 |

Na slikama 33. i 34. prikazane su DSC krivulje dobivene nakon drugog ciklusa zagrijavanja za čisti LLDPE i LLDPE/RLJ biokompozite s različitim udjelima rižinih ljuskica (RLJ) nakon 10 dana UV zračenja. Primjećujemo kako su T_m za biokompozite neznatno veće (tablica 6) u odnosu na LLDPE/RLJ biokompozite prije UV zračenja (tablica 4) i biokompozite bez mTiO₂ prije (tablica 5) i nakon UV zračenja (tablica 7). Temperatura kristalizacije kod biokompozita LLDPE/RLJ raste porastom udjela rižinih ljuskica, što nam ukazuje kako do kristalizacije dolazi ranije nakon UV zračenja. Stupanj kristalnosti značajno se smanjuje kod LLDPE/RLJ biokompozita nakon UV zračenja.

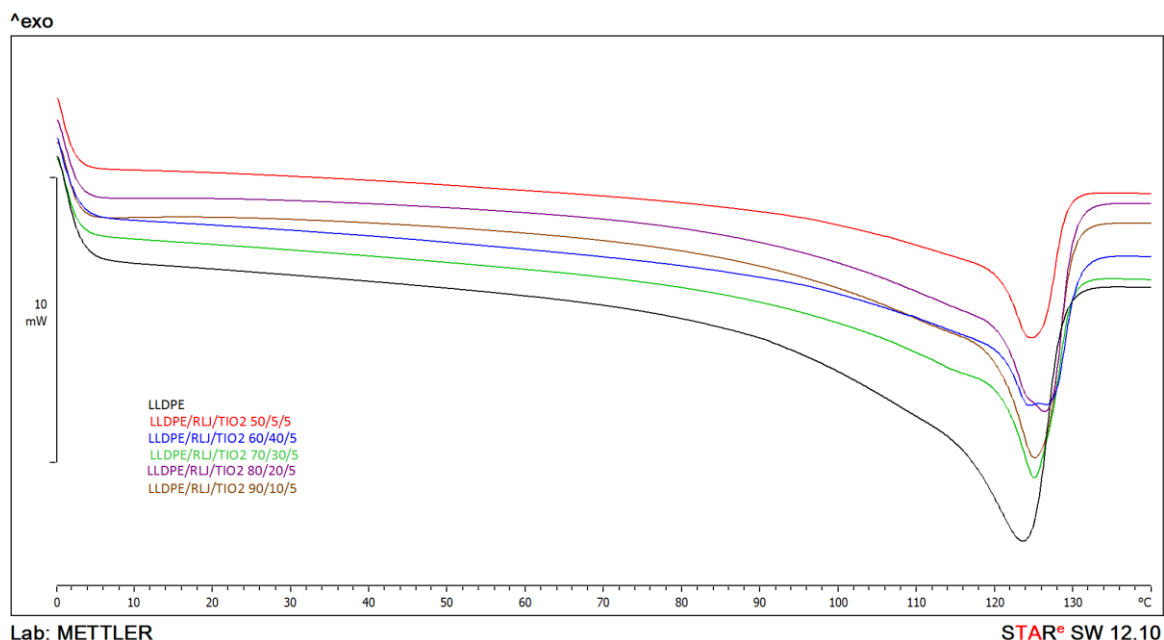
Nakon 10 dana UV zračenja dodatak mTiO₂ ima veći utjecaj na promjene koje se dešavaju kod biokompozita s manjim udjelima rižinih ljuskica. Stupanj kristalnosti LLDPE/RLJ biokompozita s dodatkom mTiO₂ raste u odnosu na kompozite bez mTiO₂ što ukazuje na pozitivan učinak TiO₂ spram UV zračenja. Također možemo primijetiti kako sam TiO₂ na LLDPE ima veliki utjecaj što vidimo iz vrijednosti stupnja kristalnosti koji pada skoro za 50%, čime zaključujemo kako čistom polietilenu potiče razgradnju odnosno djeluje kao fotokatalitički agens.

5.1.3. REZULTATI NAKON 30 DANA UV ZRAČENJA

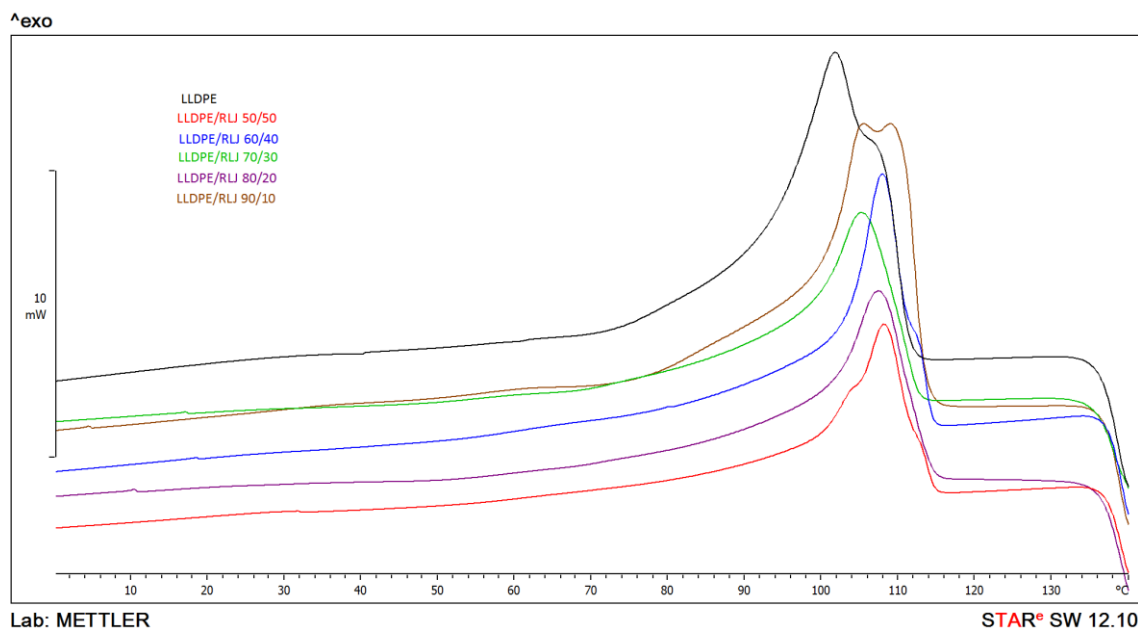
Na slici 37 i 38 prikazane su DSC krivulje nakon 2.ciklusa zagrijavanja za čisti LLDPE i LLDPE/RLJ biokompozite bez i s dodatkom mTiO₂ nakon 30 dana UV zračenja.



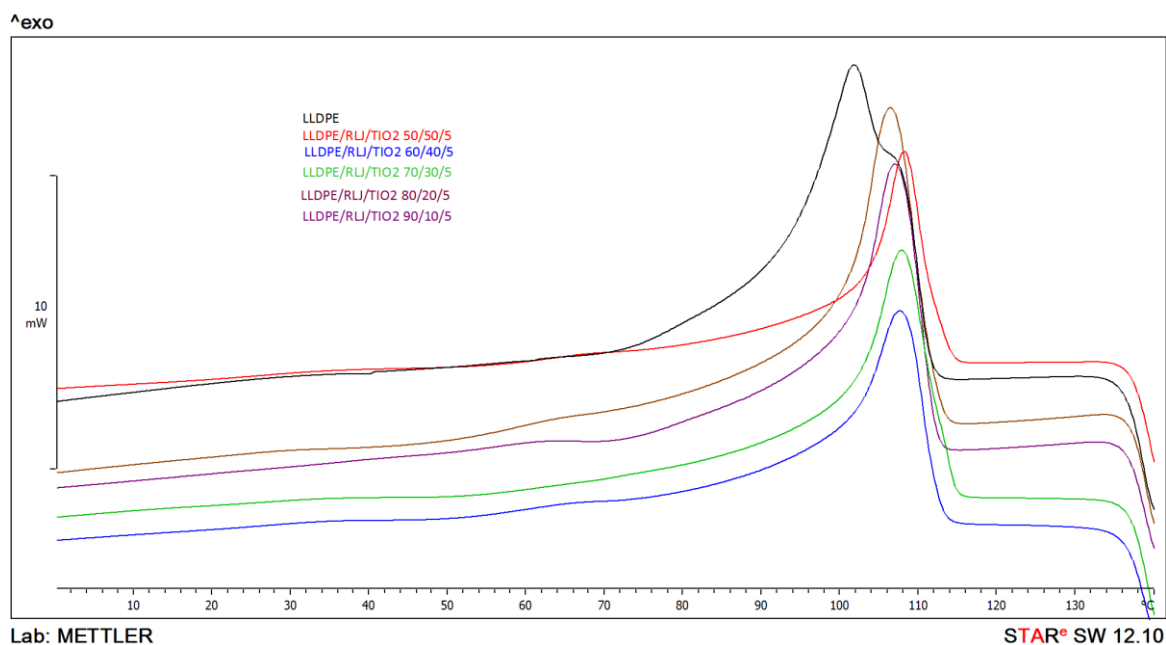
Slika 37. DSC krivulje za čisti LLDPE i LLDPE/RLJ biokompozite nakon 2. ciklusa zagrijavanja nakon 30 dana UV zračenja



Slika 38. DSC krivulje za čisti LLDPE i LLDPE/RLJ/mTiO₂ biokompozite nakon 2. ciklusa zagrijavanja nakon 30 dana UV zračenja



Slika 39. DSC krivulje za čisti LLDPE i LLDPE/RLJ biokompozite nakon 1. ciklusa hlađenja nakon 30 dana UV zračenja



Slika 40. DSC krivulje za čisti LLDPE i LLDPE/RLJ/mTiO₂ biokompozite nakon 1. ciklusa hlađenja nakon 30 dana UV zračenja

Tablica 8. DSC rezultati za LLDPE/RLJ biokompozite nakon 30 dana UV zračenja

| Uzorak | LLDPE 100/0 | LLDPE/RH 90/10 | LLDPE/RH 80/20 | LLDPE/RH 70/30 | LLDPE/RH 60/40 | LLDPE/RH 50/50 |
|-------------------------------------|----------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|
| T_m (°C) | 122,9 | 124,0 | 124,9 | 127,2 | 124,6 | 124,5 |
| T_c (°C) | 102,4 | 109,4 | 107,7 | 105,6 | 108,3 | 108,5 |
| ΔH_m (Jg ⁻¹) | 126,8 | 104,8 | 63,9 | 64,5 | 69,0 | 48,9 |
| χ_c (%) | 43,3 | 39,7 | 27,3 | 31,4 | 39,2 | 33,4 |

Tablica 9. DSC rezultati za LLDPE/RLJ/TiO₂ biokompozite nakon 30 dana UV zračenja

| Uzorak | LLDPE /mTiO ₂ 100/5 | LLDPE/RH /mTiO ₂ 90/10/5 | LLDPE/RH /mTiO ₂ 80/20/5 | LLDPE/RH /mTiO ₂ 70/30/5 | LLDPE/RH /mTiO ₂ 60/40/5 | LLDPE/RH /mTiO ₂ 50/50/5 |
|-------------------------------------|--------------------------------------|---|---|---|---|---|
| T_m (°C) | 124,1 | 124,7 | 126,0 | 124,6 | 124,1 | 124,3 |
| T_c (°C) | 106,2 | 106,9 | 107,5 | 108,3 | 107,9 | 108,6 |
| ΔH_m (Jg ⁻¹) | 100,4 | 96,2 | 95,9 | 74,7 | 64,0 | 54,9 |
| χ_c (%) | 36,1 | 38,3 | 43,0 | 38,4 | 38,2 | 39,4 |

Nakon 30 dana UV zračenja vidimo iz tablica 8 i 9 da T_m za biokompozite LLDPE/ RLJ ostaju nepromijenjene, odnosno neznatno se povisuju za 2-3 °C u odnosu na čisti LLDPE prije UV zračenja. Najveća T_m dobivena je za biokompozit s 30 mas. % RLJ. Kod biokompozita LLDPE/RLJ s dodatkom $mTiO_2$ T_m se pomiče prema višim temperaturama nakon 30 UV zračenja. Ovaj pomak na više temperature može ukazivati na promjenu u kristalnoj strukturi nastalu dugim vremenom UV zračenja. Uspoređujući rezultate T_m nakon 10 dana UV zračenja i 30 dana UV zračenja za LLDPE/RLJ biokompozite bez i s dodatkom $mTiO_2$ nisu uočene promjene u temperaturi.

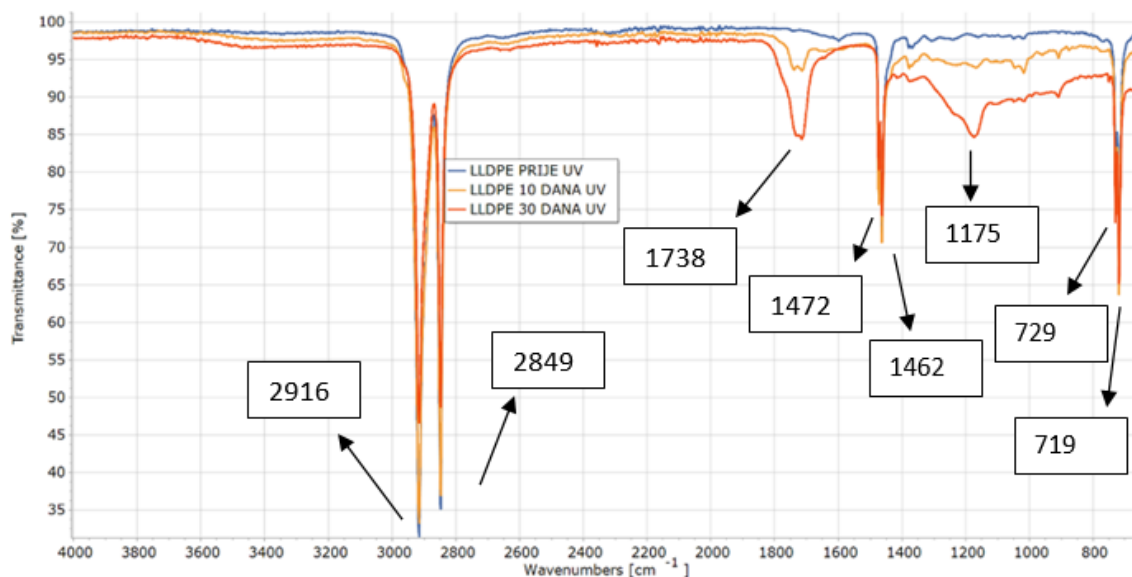
Na slici 39 i 40 prikazane su DSC krivulje dobivene nakon 1. ciklusa hlađenja za LLDPE/RLJ biokompozite bez i s dodatkom $mTiO_2$, a karakteristične vrijednosti iz krivulja nalaze se u tablici 8 i 9.

Iz tablice 8 vidimo da nakon 30 dana UV zračenja dolazi do porasta T_c za LLDPE/ RLJ biokompozite bez TiO_2 povećanjem udjela RLJ u odnosu na čisti LLDPE, iz čega zaključujemo kako do kristalizacije dolazi prije u LLDPE/RLJ biokompozitima. Dodatak $mTiO_2$ u LLDPE/RLJ biokompozite pomiče T_c prema višim temperaturama (u prosjeku za 3°C) nakon 30 dana UV zračenja (tablica 9) u odnosu na T_c LLDPE/RLJ/ $mTiO_2$ biokompozite prije UV zračenja (tablica 5). Usporedbom rezultata T_c dobivenih nakon 10 i 30 dana UV zračenja T_c imaju vrlo bliske vrijednosti, dakle vrijeme izlaganja biokompozita UV zračenju nema značajan utjecaj na T_c . Kristalizacija nastupa prije kod UV ozračenih LLDPE/RLJ biokompozita .

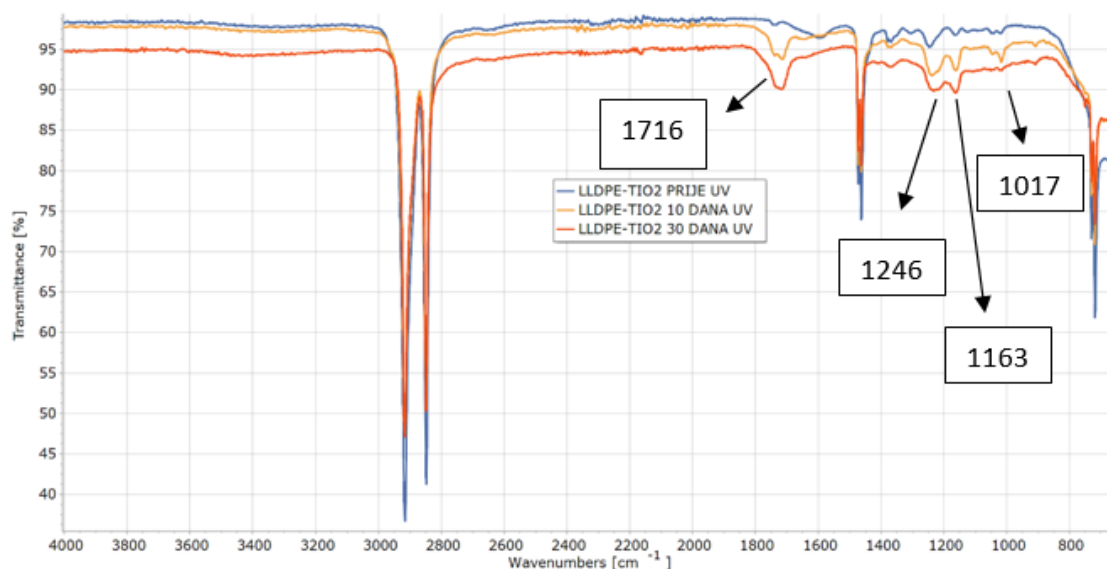
Iz tablice 8 vidimo kako stupanj kristalnosti najvišu vrijednost ima kod čistog LLDPE, dok je vrijednosti χ_c za biokompozite LLDPE/RLJ manja što ukazuje na manji stupanj uređenosti kristala u kristalnoj strukturi. Kod biokompozita LLDPE/ $mTiO_2$ χ_c je niži u odnosu na LLDPE/RLJ/ $mTiO_2$ biokompozite (tablica 9).

5.2. REZULTATI INFRACRVENE SPEKTROSKOPIJE S FOURIEROVOM TRANSFORMACIJOM (FTIR-ATR)

Kako bi se utvrdile promjene u strukturi te je li došlo do nastajanja nekih novih funkcionalnih skupina nakon UV zračenja u LLDPE/RLJ biokompozitima bez i s dodatkom mTiO₂ koristila se FTIR analiza.



Slika 41 . FTIR spektri čistog LLDPE-a prije UV zračenja te nakon 10 i 30 dana UV zračenja



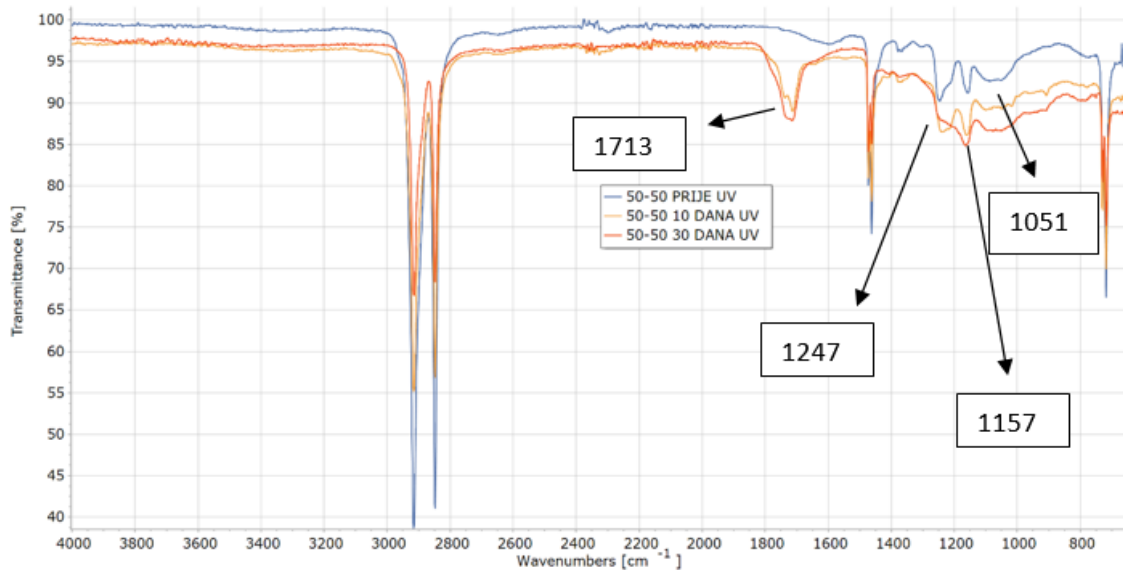
Slika 42. FTIR spektri za LLDPE/mTiO₂ biokompozit prije te nakon 10 i 30 dana UV zračenja

Na slici 41. prikazan je FTIR spektar LLDPE-a prije i nakon 10 i 30 dana UV zračenja. LLDPE u svojoj strukturi sadrži $-\text{CH}_2$ i $-\text{CH}_3$ skupine čije vibracije se javljaju na apsorpcijskim vrhovima pri valnim brojevima od 2916 cm^{-1} i 2849 cm^{-1} . Dobivene apsorpcijske vrpce odgovaraju simetričnom i asimetričnom $-\text{CH}$ istezanju koje pokazuje $-\text{CH}_3$ i $-\text{CH}_2$ skupine u alifatskim spojevima. ApSORpcije vrpce koje se pojavljuju pri valnim brojevima 1462 cm^{-1} i 1472 cm^{-1} odgovaraju savijanju $-\text{CH}_2$ veze i asimetričnim deformacijama $-\text{CH}_3$ skupine. ApSORpcijska vrpca pri 729 cm^{-1} pripisuje se $-\text{CH}_2$ skupini u metilenskim lancima.²²

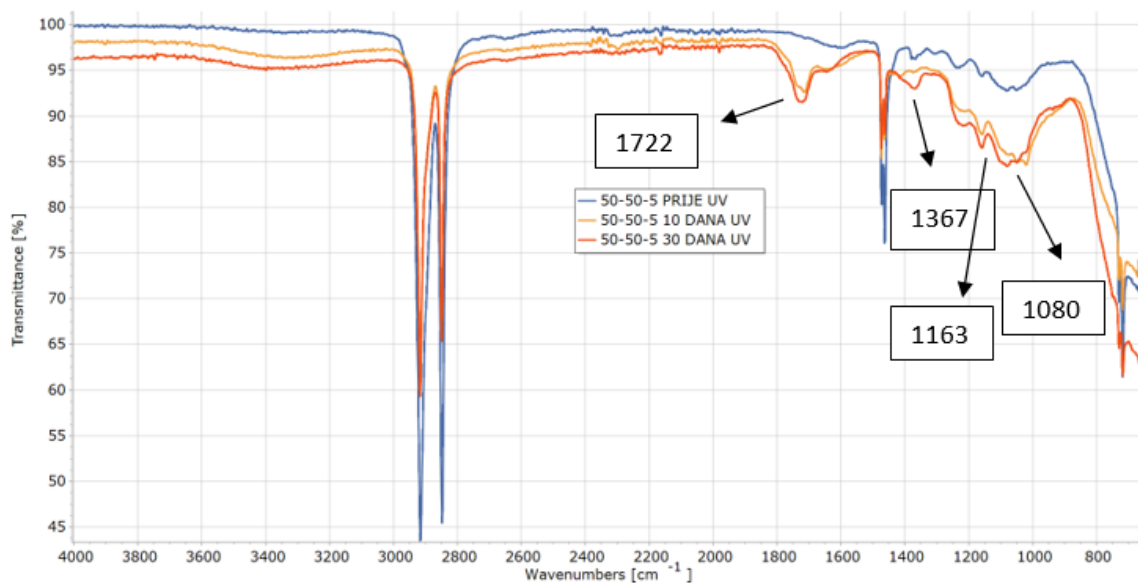
Promjene spektra za LLDPE nakon UV zračenja vidljive su u karbonilnoj ($1670\text{--}1840\text{ cm}^{-1}$) i vinilnoj apSORpcijskog vrpce (909 i 1641 cm^{-1}). ApSORpcijska vrpca na 1712 cm^{-1} pripisuje se istezanju $\text{C}=\text{O}$ skupina karboksilne kiseline, ketonima na 1712 cm^{-1} , aldehidima i/ili esterima 1733 cm^{-1} i laktonima 1780 cm^{-1} . Intenzitet s vremenom izlaganja UV zračenju raste, a istovremeno se opaža širenje vrpce što ukazuje na prisutnost više vrsta karbonilnih skupina.²³

Nakon UV zračenja intenzitet apSORpcijskih vrpce na 2916 cm^{-1} i 2849 cm^{-1} se smanjuje. Nakon 10 dana UV zračenja dolazi do nastajanja nove apSORpcijske vrpce na FTIR spektru pri valnom broju od 1738 cm^{-1} , te se intenzitet te iste vrpce povećava nakon zračenja od 30 dana, što ukazuje na prisutnost više od jedne vrste karbonilnih skupina. ApSORpcijska vrpca oko 1738 cm^{-1} može se pripisati istezanju $\text{C}=\text{O}$ ketonske skupine. Nakon 30 dana vidimo nastajanje apSORpcijske vrpce pri valnom broju od 1175 cm^{-1} kojeg možemo pripisati nastanku vinilnih skupina.

Karakteristične apSORpcijske vrpce za nanočestice TiO_2 javljaju se na otprilike 500 cm^{-1} koje odgovaraju vibracijama veze $\text{Ti}-\text{O}$ i veze $\text{Ti}-\text{O}-\text{Ti}$. S obzirom da je mjerno područje spektrofotometra do 650 cm^{-1} , na ovom FTIR spektru nije moguće potvrditi postojanje metalnog oksida, TiO_2 , u LLDPE/RLJ/mm TiO_2 biokompozitima.



Slika 43. FTIR spektri biokompozita LLDPE/RLJ s udjelom od 50 mas. % RLJ prije te nakon 10 i 30 dana UV zračenja

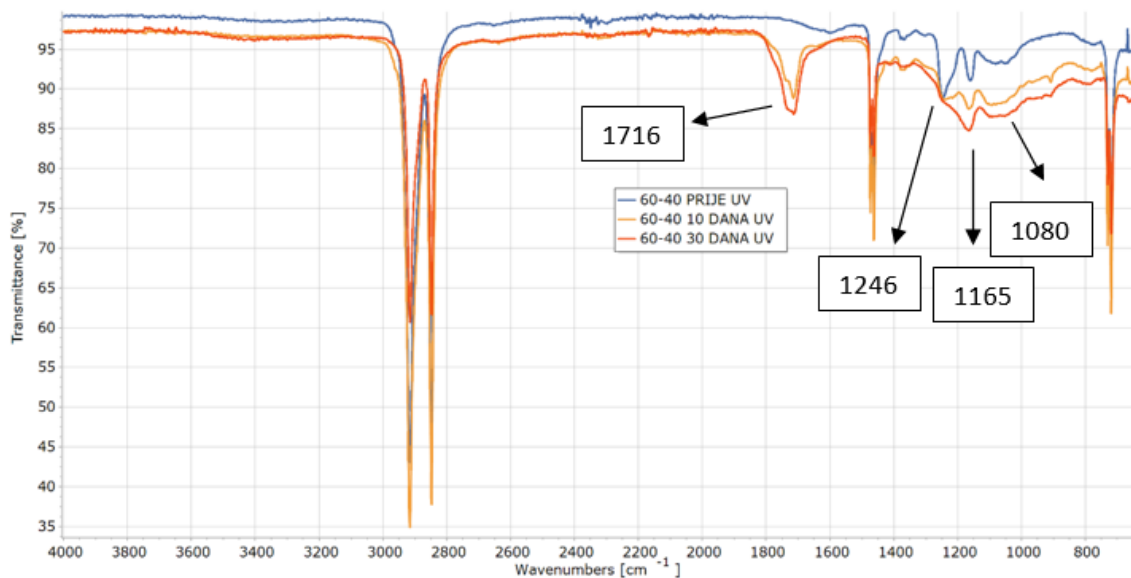


Slika 44. FTIR spektri biokompozita LLDPE/RLJ/mTiO₂ s udjelom od 50 mas. % RLJ prije te nakon 10 i 30 dana UV zračenja

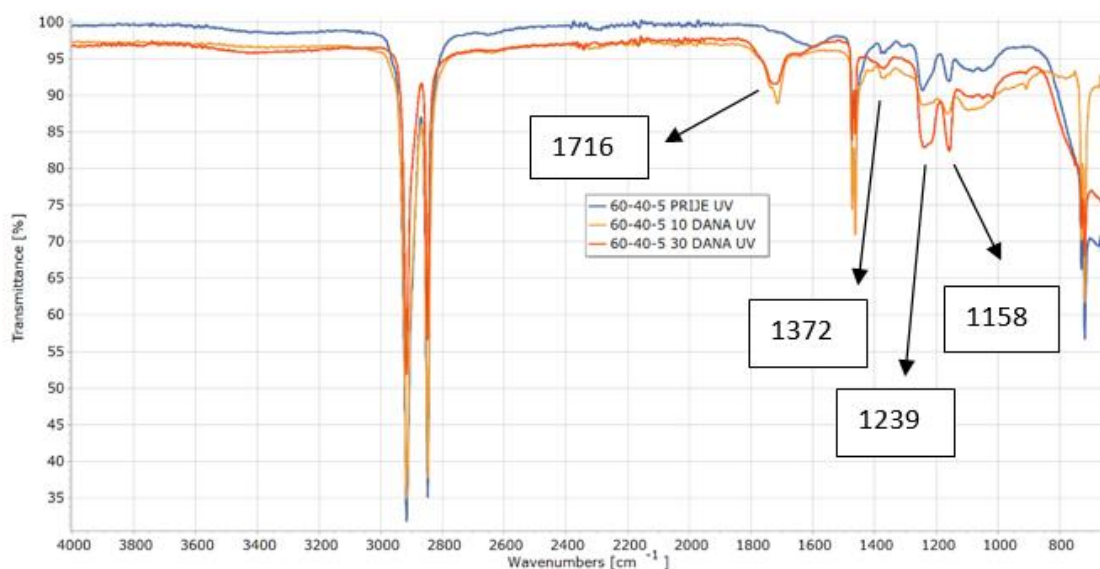
Na slikama 43 i 44 prikazani su FTIR spektri LLDPE/RLJ 50/50 biokompozita (50 mas. % RLJ) bez i s dodatkom mTiO₂ prije i nakon UV zračenja. Na FTIR spektrima dobivena je nova apsorpcijska vrpca na valnom broju 1713 cm⁻¹ (LLDPE/RLJ 50/50 biokompozit) odnosno na 1722 cm⁻¹ (LLDPE/RLJ/mTiO₂ biokompozit) koja odgovara nastanku karbonilnih skupina nakon UV zračenja.

Dodatkom RLJ, koje u svojoj strukturi sadrže SiO_2 , vidimo nastanak apsorpcijske vrpce na 1051 cm^{-1} odnosno 1080 cm^{-1} koji odgovaraju Si-O-Si silicijevim spojevima.²¹ Apсорpcijske vrpce na valnim brojevima 1246 cm^{-1} , te pikovi $1144\text{--}1056\text{ cm}^{-1}$ odgovaraju celulozi, hemicelulozi ili ligninu.²³ Kako raste duljina zračenja, vidimo kako se intenzitet svih pikova povećava, dok se intenzitet pikova karakterističnih za LLDPE smanjuje.

Na slici 44 vidimo da dodatkom mTiO_2 u biokompozit LLDPE/RLJ nakon UV zračenja dolazi do promjene u području valnih brojeva od $1000\text{--}1400\text{ cm}^{-1}$ područje koje je vezano za Si-O-Si skupine, celulozu, hemicelulozu i lignin. Možemo zaključiti da za biokompozit s 50 mas.% RLJ, mTiO_2 nema učinak zaštite od UV zračenja.

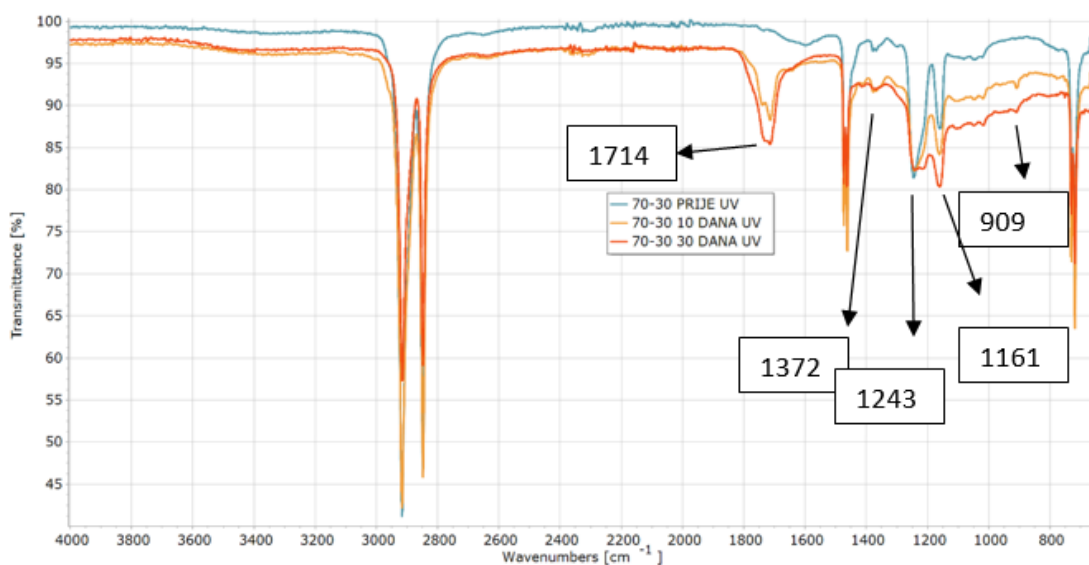


Slika 45. FTIR spektri biokompozita LLDPE/RLJ s udjelom od 40 mas. % RLJ prije te nakon 10 i 30 dana UV zračenja

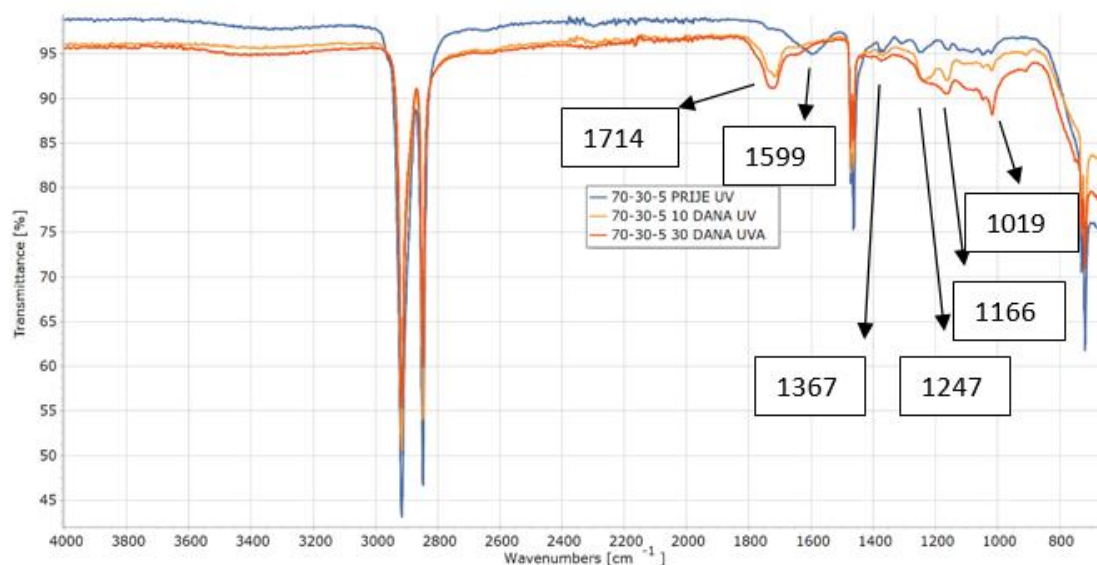


Slika 46. FTIR spektri biokompozita LLDPE/RLJ/mTiO₂ s udjelom od 40 mas. % RLJ prije te nakon 10 i 30 dana UV zračenja

Na slikama 45 i 46 prikazani su FTIR spektri LLDPE/RLJ biokompozita s 40 mas. % RLJ prije i nakon izlaganja UV zračenja od 10 i 30 dana. Nakon UV zračenja vidljiva je pojava apsorpcijske vrpce na 1716 cm⁻¹ koja se pripisuje istežanju C=O skupine iz ketona. Ova apsorpcijska vrpca prisutna je kod LLDPE/RLJ biokompozita bez i s dodatkom TiO₂.

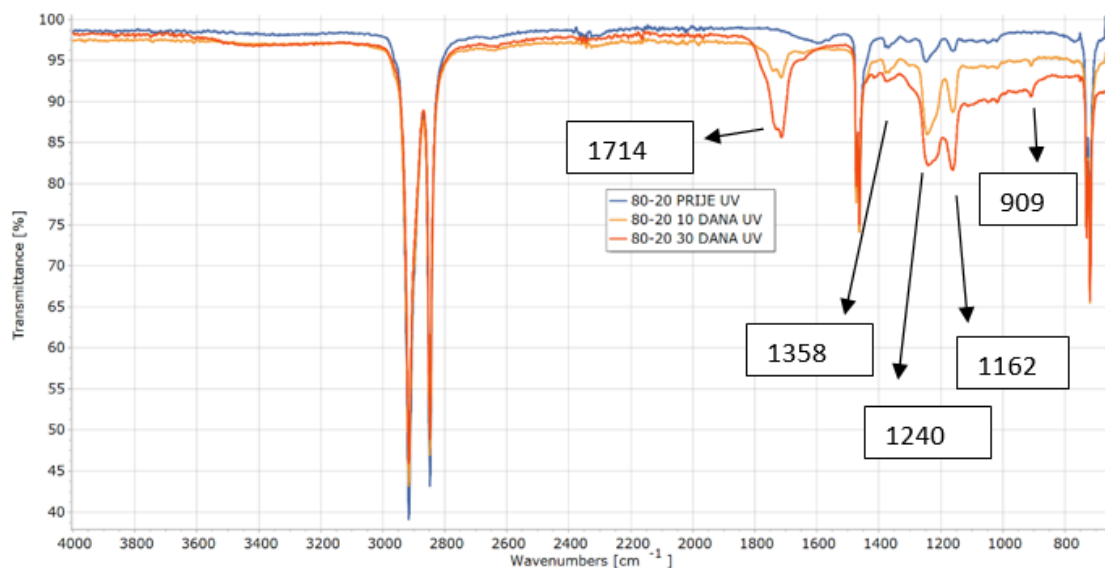


Slika 47. FTIR spektri biokompozita LLDPE/RLJ s udjelom od 30 mas. % RLJ prije te nakon 10 i 30 dana UV zračenja

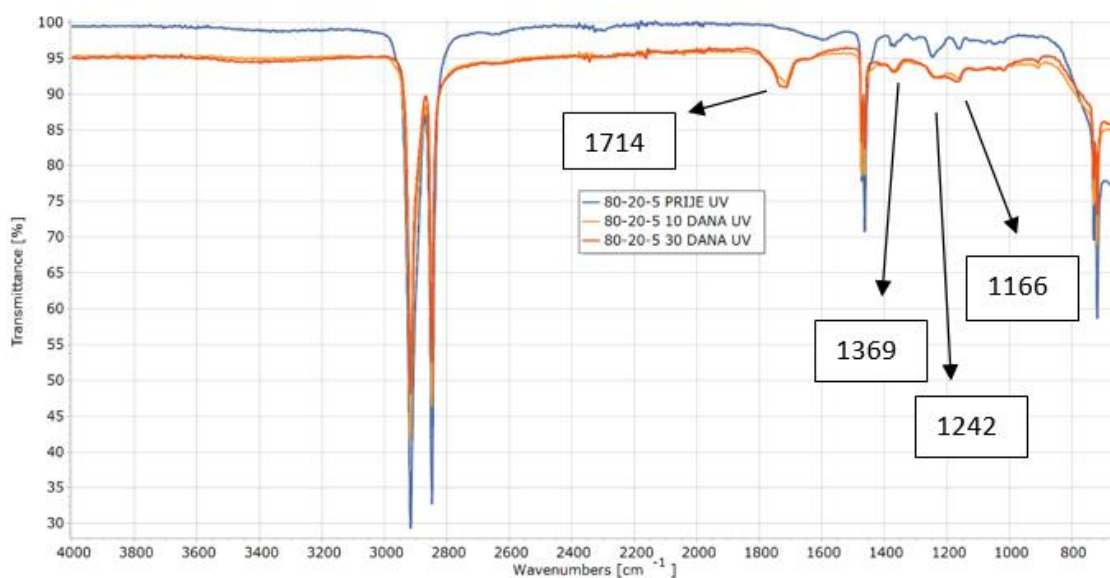


Slika 48. FTIR spektri biokompozita LLDPE/RLJ/mTiO₂ s udjelom od 30 mas. % RLJ prije te nakon 10 i 30 dana UV zračenja

Na slikama 47. i 48. vidimo djelovanje UV zračenja kod biokompozita s 30 mas. % RLJ. Na FTIR spektrima vidljiv je mali utjecaj TiO₂ kao zaštite od UV zračenja zbog promjena apsorpcijskih vrpca koje nastaju u području valnih brojeva 1000-1400 cm⁻¹. Iz FTIR spektara vidljivo je da nakon UV zračenja dolazi do smanjenja intenziteta apsorpcijskih vrpca na 1161 cm⁻¹, 1243 cm⁻¹ i 1367 cm⁻¹. Ove promjene više su izražene u LLDPE/RLJ biokompozitu u koji je dodan mTiO₂ (slika 48). Prije UV zračenja u oba LLDPE/RLJ biokompozita, bez i s mTiO₂, javlja se apsorpcijska vrpca na 1599 cm⁻¹ koja nakon UV zračenja nestaje. Ova apsorpcijska vrpca odgovara vibracijama C-C veze.



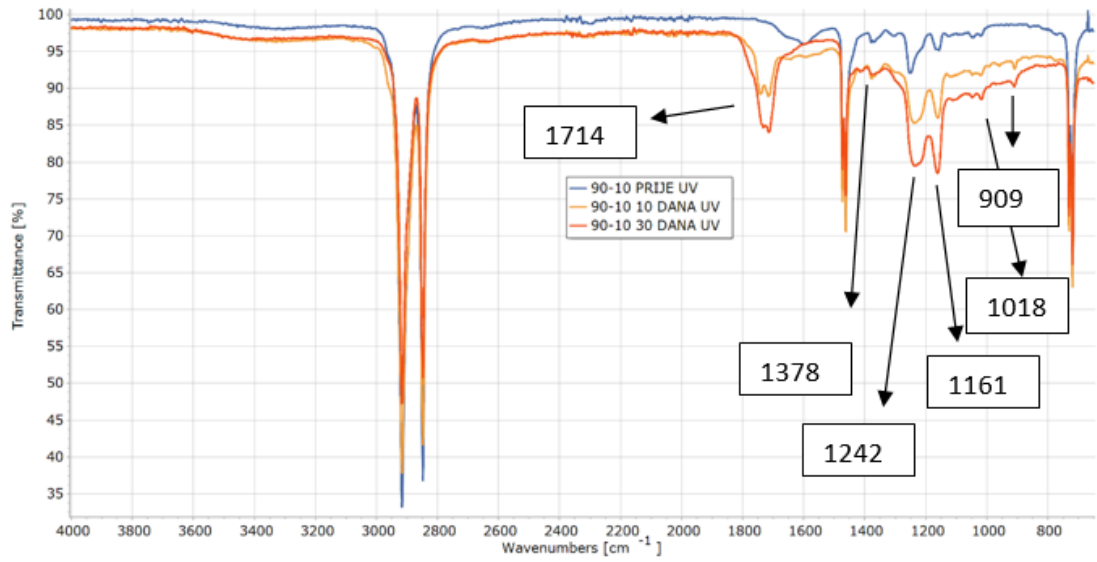
Slika 49. FTIR spektri biokompozita LLDPE/RLJ s udjelom od 20 mas. % RLJ prije te nakon 10 i 30 dana UV zračenja



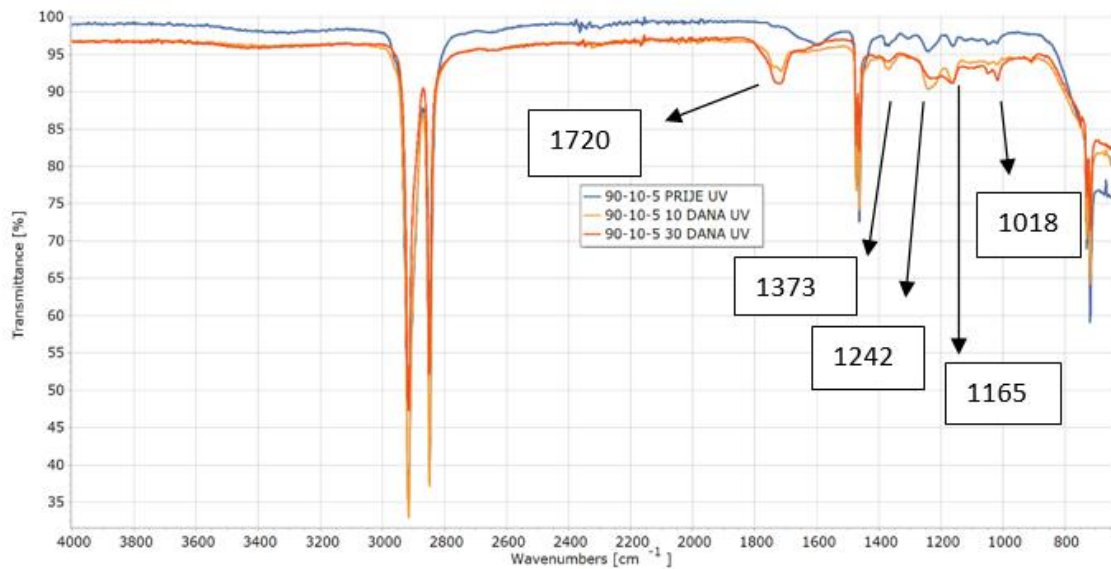
Slika 50. FTIR spektri biokompozita LLDPE/RLJ/mTiO₂ s udjelom od 20 mas. % RLJ prije te nakon 10 i 30 dana UV zračenja

Na slikama 49 i 50 prikazani su FTIR spektri LLDPE/RLJ biokompozita s udjelom od 20 mas. % RLJ. Vidimo znatan utjecaj UV zračenja na biokompozite LLDPE/RLJ bez dodatka mTiO₂ u odnosu na LLDPE/RLJ biokompozite sa mTiO₂. Intenzitet karakterističnih apsorpcijskih vrpca ne mijenja se nakon 10 dana kao ni nakon 30 dana UV zračenja kod LLDPE/RLJ biokompozita u koje je dodan mTiO₂. Ovo ukazuje na utjecaj mTiO₂ kao UV

stabilizatora. Pojava apsorpcijske vrpce na 1714 cm^{-1} koja je vezana za karbonilne skupine vidljiva je na obje slike, no intenzitet apsorpcijske vrpce je veći kod LLDPE/RLJ biokompozita bez mTiO_2 .



Slika 51. FTIR spektri biokompozita LLDPE/RLJ s udjelom od 10 mas. % RLJ prije te nakon 10 i 30 dana UV zračenja



Slika 52. FTIR spektri biokompozita LLDPE/RLJ/ mTiO_2 s udjelom od 10 mas. % RLJ prije te nakon 10 i 30 dana UV zračenja

FTIR spektri za biokompozite LLDPE/RLJ s udjelom od 10 mas. % RLJ bez i s dodatkom mTiO₂ prikazani su na slikama 49. i 50. Apsorpcijske vrpce na valnim brojevima od 1161cm⁻¹ i 1242 cm⁻¹ vezane su za celulozu, hemiceloluzu i lignin. Nakon UV zračenja dolazi do promjena na ovim apsorpcijskim vrpcaama kod LLDPE/RLJ biokompozita. Apsorpcijska vrpca na 909 cm⁻¹ vezana je za vinilne skupine.

Na FTIR spektru LLDPE/RLJ/TiO₂ biokompozita s udjelom od 10 mas. % RLJ u području valnih brojeva od 1000-1400 cm⁻¹ ne dolazi do promjene intenziteta apsorpcijskih vrpca koje se javljaju u ovom području zbog dodanog mTiO₂ koji štiti LLDPE/RLJ/mTiO₂ 90/10/5 biokompozit od UV zračenja.

6. ZAKLJUČAK

DSC

Prije UV zračenja:

- Dodatkom RLJ u LLDPE dolazi do pomaka T_m na neznatno više temperature, dok povećanjem udjela T_m ostaje gotovo nepromijenjena
- Nema znatne promjene unutar kristalne strukture LLDPE
- Dodatkom $mTiO_2$ u LLDPE/RLJ imamo neznatne promjene u T_m , dok značajno raste stupanj kristalnosti
- Dodatkom RLJ raste stupanj kristalnosti u svim biokompozitima
- Uz veći udio RLJ dobiva se krk i lomljiv biokompozit, narušava se kristalna struktura
- Dodatak TiO_2 -nukleator

Nakon 10 dana UV zračenja:

- Neznatno veće T_m u odnosu na LLDPE/RLJ biokompozite prije UV zračenja
- T_c raste porastom udjela RLJ
- Stupanj kristalnosti značajno se smanjuje nakon UV zračenja
- Pozitivan učinak $mTiO_2$
- $mTiO_2$ - fotokatalitički čimbenik kod čistog LLDPE

Nakon 30 dana UV zračenja:

- Neznatno povišenje T_m za 2-3 °C
- Nisu uočene promjene u T_m uspoređujući rezultate nakon 10 i 30 dana UV zračenja
- Porast T_c kod LLDPE/RLJ biokompozita u odnosu na čisti LLDPE
- Dodatak $mTiO_2$ pomiče T_c na više temperature
- Vrijeme izlaganja UV zračenju nema utjecaj na T_c
- Manji stupanj uređenosti kod biokompozita LLDPE/RLJ

FTIR

- Nije moguće potvrditi postojanje mTiO₂ na FTIR spektrofotometru jer je radno područje od 650-4000 cm⁻¹, a nanočestice se javljaju pri otprilike 500 cm⁻¹
- Nakon zračenja vidljive promjene spektra u karbonilnoj i vinilnoj apsorpcijskoj vrpici
- S vremenom izlaganja raste intenzitet vrpce nastalih nakon zračenja, dok se intenzitet vrpce karakterističnih za LLDPE smanjuje
- Dodatkom RLJ nastaje apsorpcijska vrpca na 1051 cm⁻¹ odnosno 1080 cm⁻¹ karakteristična Si-O-Si skupini
- Apsorpcijske vrpce na 1246 cm⁻¹ i 1144-1056 cm⁻¹ odgovaraju celulozi, hemicelulozi i ligninu
- Kod manjeg udjela RLJ u LLDPE/RLJ/mTiO₂ biokompozitima mTiO₂ djeluje kao stabilizator spram UV zračenja

7. LITERATURA

1. K. Mohanty, M. Misra, G. Hinrichsen, Biofibres, biodegradable polymers and biocomposites: An overview, *Macromol. Mater. Eng.* 276/277 (2000) 1 – 24
2. URL:<https://www.grandviewresearch.com/industry-analysis/biocomposites-market> (pristup 6.siječanj.2023)
3. Filetin T., Kovačićek F., Indof, J.: Svojstva i primjena materijala: čelici i željezni ljevovi, laki i obojeni metali, konstrukcijska keramika, polimerni materijali, kompozitni materijali i drvo.; 2. izdanje, Fakultet strojarstva i brodogradnje, Zagreb 2013.
4. Matthews, F.L., Rawlings, R.D., *Composite materials: Engineering and Science*, Imperial College of Science, Technology and Medicine, London, 1994.
5. *Biocomposites: tehnology, enviromental credentials and market forces*, Paul A. Fowler, J. Mark Hughes, Robert M Elias, *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 2006
6. R. Gautam, A. S. Bassi, E. K. Yanful, A Review of Biodegradation of Synthetic Plastic and Foams, *Applied Biochemistry and Biotechnology*, 141(2007) 1, 85-108.
7. Kovačić T., *Struktura i svojstva polimera*, Sveučilišni udžbenik, Split, 2020.
8. Janović Z., *Polimerizacije i polimeri*, Hrvatsko društvo kemijskih inženjera i tehnologa, Zagreb. 1997.
9. Peacock, A. J., & Calhoun, A. Polyethylene. *Polymer Chemistry*, 267–283 (2006)
10. Y. V. Kissin, Polyethylene, Linear Low Density, *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*, 1 (2015) 1 – 33
11. Yanping Zou, Tiankui Yang : Rice Bran and Rice Bran Oil; *Chemistry, Processing and Utilization*, (2019) 207-246
12. Reza Arjmandi, Azman Hassan, Khaliq Majeed, and Zainoha Zakaria: Rice Husk Filled Polymer Composites; *International Journal of Polymer Science* (2015), Article ID 501471, 32 pages
13. Z. K.Saipov, E. V.Borodina, Kh. A.Abduazimov, A study of rice lignin. *Institute of Chemistry of Plant Substances, Academy of Sciences of the Uzbek SSR, Tashkent. Prevedeno iz: Khimiya Prirodnikh Soedinenii*, 3 (1983) 375-378.
14. Nabi, I., Bacha, A.-U.-R., Ahmad, F., & Zhang, L. Application of titanium dioxide for the photocatalytic degradation of macro- and micro-plastics: A review. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, (2021) 9(5), 105964.

15. I. Ali, M. Suhail, Z. A. Allothman, A. Alwarthan, Recent advances in syntheses, properties and applications of TiO₂ nanostructures, RSC Advance, 2018, 53, 30125 - 30147.
16. Zeljko, Martina. "Učinak titanijeva dioksida na UV-zaštitna svojstva poliakrilatnoga premaza." Disertacija, Sveučilište u Zagrebu, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, 2022.
17. G. Wypych, Handbook of UV Degradation and Stabilization, 2nd Edition. ChemTec Publishing, 2015
18. E. Yousif, R. Haddad, Photodegradation and photostabilization of polymers, especially polystyrene: a review, SpringerPlus, 2013, 2, 398.
19. UV DEGRADATION & STABILIZATION OF POLYMERS & RUBBERS. Handbook of UV Degradation and Stabilization, (2015). 177–292.
20. Mohamed, M.A. (2017). Membrane Characterization || Fourier Transform Infrared (FTIR) Spectroscopy. , (2017), 3–29.
21. Gunzler, H., Gremlich, H.U., Uvod u infracrvenu spektroskopiju, Školska knjiga, Zagreb (2006) 53-59
22. Pang Ai Ling, Hanafi Ismail* & Azhar Abu Bakar: Linear Low Density Polyethylene/Poly (Vinyl Alcohol)/Kenaf Composites: Effect of Natural Weathering on Functional Group, Weight Loss Characteristics, Tensile, Morphological and Thermal Properties , Sains Malaysiana 47(3)(2018): 571–580
23. Reza Jahanmardi, Homa Assempour : Study on the effect of galbanic acid on photo-oxidative degradation of linear low density polyethylene (LLDPE) films , e-Polymers 2008, no. 156

8. ŽIVOTOPIS

Zovem se Tea Lončarić Klobuk, [REDACTED] Osnovnu školu završila sam 2012. godine u Posavskim Bregima. Upisujem srednju školu Ivan Švear Ivanić Grad- smjer gimnazija. S položenom maturom upisujem Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije u Zagrebu- smjer Kemija i inženjerstvo materijala. Stručnu praksu prediplomskog studija obavila sam u tvrtki Kemo d.o.o. u Đurđenovcu. U slobodno vrijeme sviram flautu u Puhačkom orkestru „Posavac“ Ivanić-Grad, te u Limenoj glazbi DVD-a Križ.

