

# Priprava i karakterizacija biokompozita na osnovi LDPE-a i lignoceluloze

---

**Kos, Anabela**

**Master's thesis / Diplomski rad**

**2016**

*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:149:964986>

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

*Download date / Datum preuzimanja:* **2025-04-02**



*Repository / Repozitorij:*

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



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU  
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE  
SVEUČILIŠNI DIPLOMSKI STUDIJ

Anabela Kos

**PRIPRAVA I KARAKTERIZACIJA BOKOMPOZITA**

**NA OSNOVI LDPE-a I LIGNOCELULOZE**

DIPLOMSKI RAD

Voditelj rada: Prof. dr. sc. Emi Govorčin Bajsić

Članovi ispitnog povjerenstva:

Prof. dr.sc. Emi Govorčin Bajsić, FKIT

Dr. sc. Vesna Očelić Bulatović, FKIT

Izv. prof. dr. sc. Nevenka Vrbos, FKIT

Zagreb, srpanj 2016.

*Diplomski rad napravljen je na zavodu za polimerno inženjerstvo i organsku kemijsku tehnologiju Fakulteta kemijskog inženjerstva i tehnologije.*

*Zahvaljujem se svojoj mentorici prof. dr. sc. Emi Govorčin Bajsić na predloženoj temi, stručnom vodstvu i savjetima tijekom izrade ovog diplomskog rada.*

*Anabela Kos*

## SAŽETAK

Upotreba nerazgradivih polimera kao ambalažnih materijala smatra se velikim ekološkim problemom današnjice zbog lošeg utjecaja na biljni i životinjski svijet. Folije polietilena niske gustoće (LDPE) primjenjuju se u pakiranju hrane zbog dobrih mehaničkih svojstava, dobre prerade te fleksibilnosti. Međutim nedostatak LDPE-a kao nerazgradivog ambalažnog materijala je veliki utjecaj na onečišćenje okoliša. Biljke uzgojene kao sirovine za proizvodnju prirodnih vlakana predstavljaju izvor sirovina neovisan o naftnim derivatima, pa su osobito zanimljive zbog svoje dostupnosti, obnovljivosti te prihvatljivosti s stajališta zaštite okoliša.

Cilj ovog rada bio je priprava biokompozita umješavanjem prirodne lignoceluloze, rižine ljuskice (RLJ) u LDPE u svrhu dobivanja biorazgradivog polimernog materijala. Nakon priprave biokompozita s različitim udjelom rižinih ljuskica (5, 10, 15, 20, 25 i 30 mas%) ispitan je utjecaj rižinih ljuskica i njihovog udjela na toplinska svojstva LDPE/RLJ biokompozita.

Toplinska stabilnost čistog LDPE-a, te LDPE/RLJ biokompozita ispitana je primjenom termogravimetrijske analize (TGA) u atmosferi dušika. Dinamičko mehaničkom analizom (DMA) određene su primarne viskoelastične funkcije, modul pohrane ( $E'$ ) i modul gubitka ( $E''$ ) u funkciji temperature za čisti LDPE i LDPE/RLJ biokompozite, a za određivanje faznih prijelaza primijenjena je diferencijalna pretražna kalorimetrija (DSC).

Na osnovi dobivenih rezultata može se zaključiti da dodatkom i povećanjem udjela RLJ stupanj kristalnosti neznatno raste što znači da RLJ djeluju kao nukleacijski agensi. Temperatura početka razgradnje čistog LDPE-a pomiče se na više vrijednosti dodatkom RLJ što ukazuje na povećanje toplinske stabilnosti LDPE-a dodatkom RLJ. DMA mjerenjem dobiven je porast  $T_g$ -a dodatkom RLJ uslijed interakcija između LDPE-a i RLJ.

**Ključne riječi:** polietilen niske gustoće (LDPE), rižine ljuskice (RLJ), biokompoziti, toplinska svojstva, toplinska stabilnost



## **ABSTRACT**

Non-degradable polymers as a packaging materials has bad influence on the environment, cause damage to plants and animals, it's being consider as one of the greatest environmental problem today. Low density polyethylene (LDPE) sheets are used in food packaging because of their good mechanical properties, easy processing and flexibility. However the lack of LDPE as non-degradable packaging material has a major impact on environmental pollution. Plants grown as a raw material for the production of natural fibers are a source of raw material independent of petroleum products, however, are particularly interesting because of its availability, reproducibility and acceptability in terms of environmental protection.

The aim of this study was to prepare biocomposites with melt mixing (compounding) of natural lignocellulose, rice husk (RH) and LDPE in order to obtain biodegradable polymer material. After preparation of LDPE/RH biocomposites with different content of rice husk (5, 10, 15, 20, 25 and 30 wt%) the influence of the rice husk and their content on thermal properties of LDPE/RH biocomposites was investigated.

Thermal stability of the neat LDPE and LDPE/RH biocomposites was studied using thermogravimetric analysis (TGA) in nitrogen atmosphere. The viscoelastic properties, the storage modulus ( $E'$ ) and loss modulus ( $E''$ ) as a function of temperature for the neat LDPE and LDPE/RH biocomposites were obtained by dynamic mechanical analysis (DMA). The phase transitions were obtained using the differential scanning calorimetry (DSC).

Results confirmed that the incorporation of the RH into the LDPE and increase of the content of the RH slightly increased the crystallinity which means that RH act as a nucleating agent. The initial degradation temperature of the neat LDPE is shifted to higher temperature by addition of RH which means that the thermal stability of the LDPE increased by the addition of RH. The DMA measurements showed that the glass transition temperature  $T_g$  of the LDPE in the blends were increased with the addition of RH. This behaviour is due to the interaction between RH and LDPE.

**Keywords:** low density polyethylene (LDPE), rice husk (RH), biocomposites, thermal properties, thermal stability

# SADRŽAJ

|  |           |
|--|-----------|
| <b><u>1. UVOD</u></b> .....  | <b>1</b>  |
| <b><u>2. OPĆI DIO</u></b> .....  | <b>2</b>  |
| 2.1. <b>KOMPOZITNI MATERIJALI</b> .....                                  | <b>2</b>  |
| 2.2. <b>BIORAZGRADNJA</b> .....  | <b>3</b>  |
| 2.2.1. <b>BIOKOMPOZITI</b> .....   | <b>3</b>  |
| 2.3. <b>PAKIRANJE PREHRAMBENIH PROIZVODA</b> .....                       | <b>5</b>  |
| 2.4. <b>POLIETILEN, PE</b> .....   | <b>6</b>  |
| 2.4.1. <b>SVOJSTVA POLIETILENA</b> .....                                 | <b>7</b>  |
| 2.4.2. <b>PRERADBA POLIETILENA</b> .....                                 | <b>9</b>  |
| 2.4.3. <b>POLIETILEN NISKE GUSTOĆE (LOW DENSITY POLYETHYLENE)</b> .....  | <b>9</b>  |
| 2.5. <b>LIGNOCELULOZA</b> .....  | <b>10</b> |
| 2.6. <b>RIŽINE LJUSKICE (RICE HUSK)</b> .....                            | <b>11</b> |
| 2.6.1. <b>SVOJSTVA RIŽINIH LJUSKICA</b> .....                            | <b>12</b> |
| 2.6.2. <b>PROIZVODNJA RIŽINIH LJUSKICA</b> .....                         | <b>12</b> |
| 2.7. <b>KARAKTERIZACIJA POLIMERNIH MATERIJALA</b> .....                  | <b>13</b> |
| 2.7.1. <b>TEHNIKE ZA KARAKTERIZACIJU</b> .....                           | <b>13</b> |
| <b><u>3. EKSPERIMENTALNI DIO</u></b> .....                               | <b>17</b> |
| 3.1. <b>MATERIJALI</b> .....   | <b>17</b> |
| 3.2. <b>PRIPRAVA BOKOMPOZITA</b> .....                                   | <b>18</b> |
| 3.3. <b>EKSPERIMENTALNE TEHNIKE KORIŠTENE ZA KARAKTERIZACIJU</b> .....   | <b>20</b> |
| 3.3.1. <b>DSC ANALIZA</b> .....  | <b>20</b> |
| 3.3.2. <b>TG ANALIZA</b> .....   | <b>21</b> |
| 3.3.3. <b>DMA ANALIZA</b> .....  | <b>22</b> |
| <b><u>4. REZULTATI I RASPRAVA</u></b> .....                              | <b>23</b> |
| 4.1. <b>REZULTATI DIFERENCIJALNE PRETRAŽNE KALORIMETRIJE (DSC)</b> ..... | <b>23</b> |
| 4.2. <b>REZULTATI TERMOGRAVIMETRIJSKE ANALIZE (TGA)</b> .....            | <b>26</b> |
| 4.3. <b>REZULTATI DINAMIČKE MEHANIČKE ANALIZE (DMA)</b> .....            | <b>29</b> |
| <b><u>5. ZAKLJUČAK</u></b> .....   | <b>32</b> |
| <b><u>6. LITERATURA</u></b> .....  | <b>33</b> |
| <b><u>7. ŽIVOTOPIS</u></b> .....   | <b>36</b> |

## 1. UVOD

Proizvodnja sirovina, materijala i proizvoda, njihova uporaba i odlaganje imaju značajan gospodarski i ekološki utjecaj. Iskoristivost sirovina i ekološka prihvatljivost može se povezati zatvaranjem kruga, tj. stvaranjem oporabljivoga i trajnoga proizvoda, ali isto tako i korištenjem obnovljivih izvora sirovina kao što su prirodna vlakna. [1]

Cijene polimernih materijala su u porastu, a dodavanje prirodnih vlakana snižava cijenu proizvoda, u nekim slučajevima i poboljšava svojstva. Poljoprivredno uzgojene biljke kao sirovine za proizvodnju prirodnih vlakana predstavljaju izvor sirovina neovisan o naftnim derivatima, pa su osobito zanimljive zbog svoje dostupnosti, obnovljivosti i prihvatljivosti s stajališta zaštite okoliša. Novija istraživanja na području polimernih materijala usmjerena su na pronalaženje novih tipova kompozita, a posebno onih s prirodnim vlaknima.

Usprkos multifunkcionalnosti i mnogim dobrim svojstvima, nedostatak polimerne ambalaže je propusnost na kisik, ugljikov dioksid, organske pare i vodenu paru. Glavni čimbenik koji utječe na kvarenje hrane prisutnost je kisika koja dovodi do tamnjenja hrane uslijed izravne oksidacije te do pojave užeglih okusa i/ili indirektna oksidacije koja uzrokuje kvarenje hrane uslijed pojave mikroorganizama.

Povećana potražnja za novim materijalima za pakiranje hrane, unaprijeđenih svojstva i povećane zdravstvene sigurnosti, uvjetovala je značajan napredak znanosti o materijalima i nanomaterijalima. S ekonomskog stajališta vrlo je zanimljivo modificirati svojstva jednostavnih polimernih materijala koji su na tržištu prisutni u velikim količinama kao što je to polietilen (PE). [39-40]

Cilj ovog istraživanja bio je priprava biokompozita umješavanjem fino samljevenih rižinih ljuskica (RLJ) u PE niske gustoće (LDPE) u svrhu dobivanja biorazgradivog polimernog materijala. Nakon pripreme biokompozita ispitan je utjecaj rižinih ljuskica i njihovog udjela na toplinska svojstva LDPE/RLJ biokompozita.

## 2. OPĆI DIO

### 2.1. KOMPOZITNI MATERIJALI

Kompoziti su materijali dobiveni iz dva ili više materijala različitih svojstava s jasno izraženom granicom faza. Dobiveni materijal posjeduje svojstva kakva ne posjeduje niti jedna komponenta sama za sebe. [2] Kompozitni materijali sastoje se od dvije faze, kontinuirane faze - matrice i diskontinuirane faze – punila ili ojačavala.

Svojstva samog kompozita ovise o:

- svojstvima komponenata tj. matrice i ojačavala
- veličini i raspodijeli komponenata
- volumnom udjelu komponenata
- obliku komponenata
- prirodi i jakosti veza između komponenata

Neke od prednosti kompozitnih materijala pred konvencionalnim materijalima jesu mogućnost izrade kompleksnih sustava, smanjenje troškova naknadne obrade, mogućnost modifikacije u postupku proizvodnje, otpornost na koroziju, dimenzijska stabilnost pri radnim uvjetima te dizajniranje svojstava.

Jedan od velikih nedostataka sadašnjih kompozitnih materijala jest nemogućnost njihova recikliranja. Nakon isteka vijeka trajanja proizvoda, iz kompozitnih materijala trenutno nije moguće razdvojiti vlakna i matricu, niti ih reciklirati drugim metodama osim deponiranjem ili usitnjavanjem i odlaganjem. Bio-polimerni kompoziti imaju sve veću primjenu zbog mogućnosti recikliranja. [3]

## 2.2. BIORAZGRADNJA

Biorazgradiv je onaj polimerni materijal koji se razgrađuje s pomoću mikroorganizama kao što su određene vrste bakterija, gljivica ili algi. Brzina razgradnje ovisi o temperaturi (50-70°C), vlažnosti, broju i vrsti mikroorganizama.

Kompostiranje je kontrolirani proces biološke razgradnje proizvoda i njegovo pretvaranje u kompost, proizvod sličan humusu. Sam proces za posljedicu ima mineralizaciju do CO<sub>2</sub> i H<sub>2</sub>O u aerobnim uvjetima, pri čemu nastaju stabilizirani organski ostaci, dok u anaerobnim uvjetima (biometanizacija) nastaju ugljični dioksid i metan. [4-5]

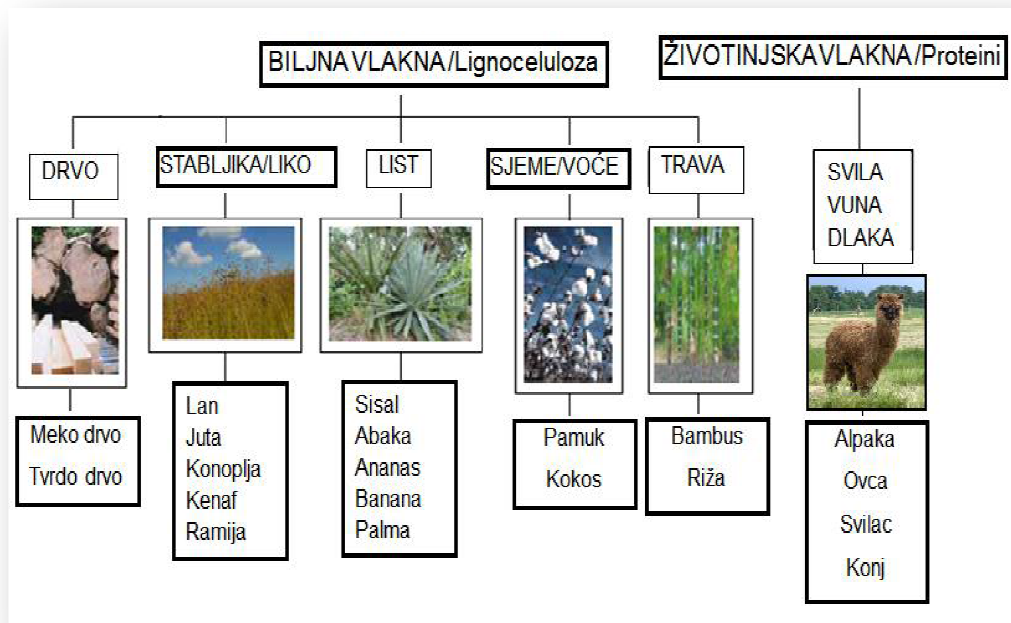
Najvažniji čimbenik koji utječe na biorazgradnju polimernih materijala je kemijski sastav polimernog materijala o kojem ovisi stabilnost funkcionalnih skupina, reaktivnost, proces bubrenja i hidrofilnost. Ostali važni čimbenici koji utječu na biorazgradnju su mehanička te fizikalna svojstva polimera kao što su molekulska masa, elastičnost, čvrstoća itd. Postoje mnogi standardi za mjerenje biorazgradivosti, pri čemu svaka država ima svoje standarde. Zahtjevi variraju od 90 do 60% razgradnje supstance u vremenskom periodu od 60 do 180 dana od stavljanja tvari u sredinu pogodnu za kompostiranje. Pri tumačenju biorazgradnje važno je naglasiti da je proces biorazgradnje u potpunosti moguć u kompostirajućim uvjetima tj. uz vlagu, mikroorganizme te odgovarajuće temperaturne uvjete. U navedenim uvjetima, do potpune biorazgradnje proizvoda dolazi već unutar nekoliko mjeseci. [6]

### 2.2.1. Biokompoziti

Biokompoziti su kompozitni materijali načinjeni od:

- prirodnih vlakana (biljnog ili životinjskog podrijetla) i biološki nerazgradivih polimera nastalih derivacijama nafte (duromera - npr. epoksidna smola, fenolna smola i plastomera: PE, PP, PVC, PS).
- sintetskih (umjetnih) vlakana i biopolimera (nastalih preradom biljaka)
- prirodnih vlakana i biopolimera (često se nazivaju zeleni kompoziti). [7]

Prirodna vlakna mogu biti biljnog ili životinjskog podrijetla (slika 1).



Slika 1. Prirodna vlakna koja se koriste kao punila/ojačavala [7]

Prednosti upotrebe prirodnih vlakana:

- laka dostupnost,
- niska cijena i mali udio utroška energije tijekom proizvodnje,
- obnovljivi izvori,
- mala gustoća (specifična težina) osigurava visoku specifičnu čvrstoću i krutost u usporedbi sa staklenim vlaknima,
- visoka električna izolacija,
- uštede zbog manjeg trošenja opreme jer su prirodna vlakna ne abrazivna u odnosu prema sintetskim vlaknima,
- sigurnije za rukovanje i proizvodnju u odnosu prema sintetičkim vlaknima,
- dobra zvučna izolacija.

Nedostatci prirodnih vlakana:

- prirodna vlakna su higroskopna-upijaju vlagu, što ima za posljedicu stvaranje pora, slabljenje veza a time i lošijih mehaničkih svojstava kompozita,
- vlakna se toplinski razgrađuju u rasponu od 90 do 200 °C, pa su temperatura obrade i izbor materijala matrice ograničeni,
- osjetljiva su na truljenje/razgradnju iz okruženja (mikroorganizmi, gljivice, itd.)
- slaba dispergiranost unutar matrice,
- dimenzije vlakana i mehanička svojstva variraju od biljke do biljke.

### 2.3. PAKIRANJE PREHRAMBENIH PROIZVODA

U prehrambenoj industriji polimeri se najviše primjenjuju za pakiranje prehrambenih proizvoda. Svrha im je da održe hranu što duže svježom stvaranjem kontrolirane atmosfere, te da spriječe njeno kvarenje.

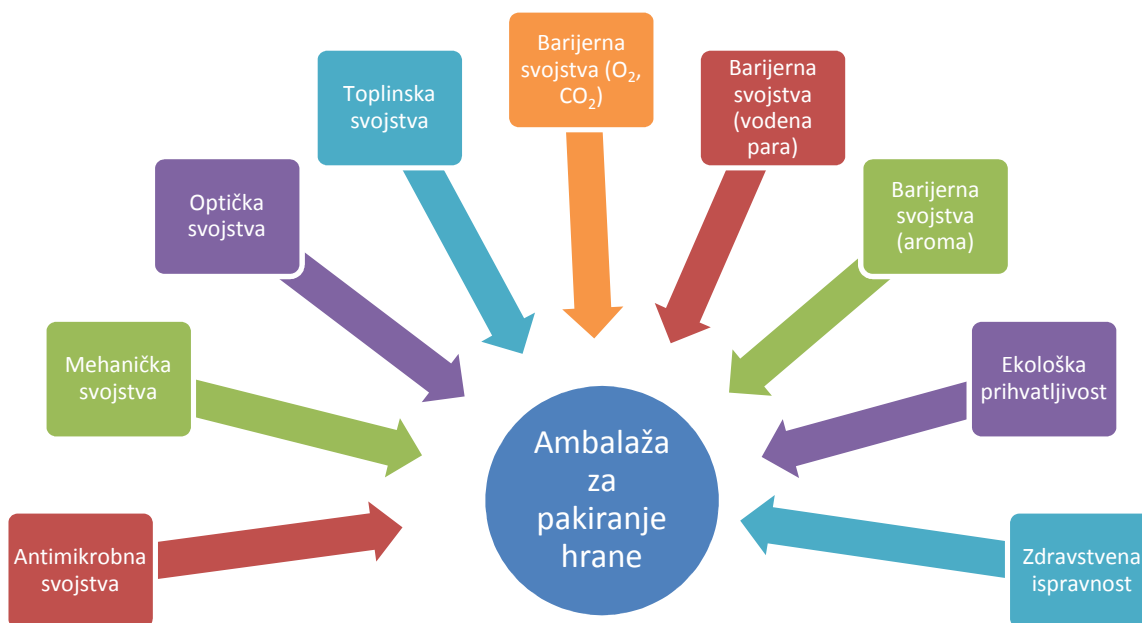
Ambalaža je važna komponenta u pakiranju hrane, jer ne samo da štiti hranu od vanjske kontaminacije, ona ima i cijeli niz drugih funkcija. Pakiranje hrane je bitno za očuvanje kvalitete hrane, na taj način smanjujemo troškove njenog očuvanja i skladištenja te dolazi do smanjenja uporabe sredstava za konzerviranje i stabilnost tijekom roka trajnosti. Vrlo važan čimbenik je zaštita od kemijskih i fizičkih oštećenja, a pruža određenu pogodnost u informiranju potrošača (deklaracija).

Primjene nanotehnologije u području pakiranja hrane odnose se na poboljšanje svojstva ambalaže i to: mehanička, toplinska, barijerna i bidegradabilna svojstva. Pametna i inteligentna ambalaža povećava higijensku sigurnost i ispravnost upakirane hrane u tijeku lanca snabdijevanja, smanjuje stvaranje otpada hrane produžavanjem trajnosti upakiranog proizvoda

Izbor ambalažnog materijala ovisi o samom sadržaju tj. vrsti namirnice koja se pakira te preporučenim uvjetima skladištenja kao što su temperatura, relativna vlažnost i djelovanje svjetla, pa se tome prilagođava i ambalaža, kombinacijom materijala.

Vakuumsko pakiranje i MAP korisni su za hranu koja ima veći udio masti te se na taj način sprječava kvarenje namirnica. Isti učinak ima kontrolirana atmosfera koja se odnosi na čuvanje namirnica u velikim rashladnim uređajima kao i prilikom samog transporta kod npr. voća i povrća. [39-40]

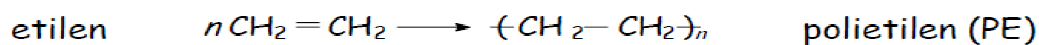
Osnovna svojstva materijala koji se koriste za pakiranje prehrambenih proizvoda prikazana su na slici 2.



Slika 2. Osnovna svojstva materijala za pakiranje prehrambenih proizvoda

#### 2.4. POLIETILEN, PE

Polietilen je najjednostavniji poliugljikovodik, a ujedno i jedan od najpoznatijih i najvažnijih polimera današnjice. Industrijski se proizvodi polimerizacijom etena (slika 3), a laboratorijski se može dobiti i od diazometana,  $\text{CH}_2\text{N}_2$ .



Slika 3. Shematski prikaz polimerizacije etilena.



### 2.4.1. Svojstva polietilena

Najvažniji strukturni parametri koji izravno utječu na svojstva polietilena su stupanj kristalnosti, prosječna molekulska masa i raspodjela molekulskih masa. Ponavljane jedinice polietilena su  $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$  koje vrlo lako omogućuju njegovu kristalizaciju. Polietilen kristalizira u izduženoj cik-cak, odnosno, trans - konformaciji, a o stupnju kristalnosti, odnosno omjeru kristalne i amorfne faze ovise i njegova svojstva. U komercijalnom polietilenu izmjenjuju se kristalna i amorfna područja (slika 4). [8]



Slika 4. Shematski prikaz kristalnih i amornih područja u polietilenu [8]

Stupanj kristalnosti kao posljedica sredene, pravilne strukture, ovisi prije svega o građi samih makromolekula. Linearne polietilenske makromolekule sadrže određen broj bočnih skupina koje mogu biti kratkolančane i dugolančane, a koje onemogućuju gusto slaganje lančanih segmenata i potpunu kristalizaciju, pa se s povećanjem granatosti smanjuje stupanj kristalnosti.

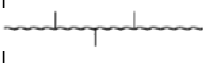
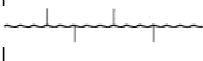
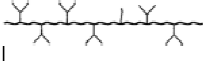
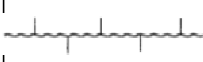
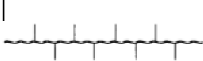

Kratkolančana granatost kod polietilena sastoji se od butilnih, metilnih, etilnih i vinilnih skupina. Njihova zastupljenost, odnosno općenita mjera za granatost polietilenskih makromolekula određena je brojem metilnih skupina na 1000 C-atoma temeljnog lanca i iznosi do 80. Dugolančana granatost kod polietilena iznosi samo do dvije skupine po makromolekuli temeljnog lanca, ali ipak bitno utječe na njegova svojstva i raspodjelu molekulskih masa. Stupanj kristalnosti izravno je proporcionalan gustoći polietilena.

Kako se gustoća može jednostavno mjeriti, svojstva polietilena se upravo prema njegovoj gustoći i ocjenjuju. S porastom gustoće povećava se talište i poboljšava većina mehaničkih svojstava, među njima tvrdoća, vlačna čvrstoća, prekidno istežanje, otpor prema puzanju, krutost, a također i kemijska postojanost.

Osim toga, smanjuje se i propusnost kapljevina i plinova. S druge strane, s porastom gustoće smanjuje se savitljivost, prozirnost, žilavost i otpornost prema nastajanju napuklina od naprežanja. O prosječnoj molekulskoj masi polietilena ovisi sposobnost prerade polietilena pa se polietilen s većom molekulskom masom teže prerađuje. [8]

Na temelju razlika u gustoći, odnosno prosječnoj molekulskoj masi, polietilen se svrstava u nekoliko tipova (slika 5):

- Polietilen visoke gustoće (engl. high density polyethylene, PE-HD)
- Polietilen srednje gustoće (engl. medium density polyethylene, PE-MD)
- Polietilen niske gustoće (engl. low density polyethylene, PE-LD)
- Linearni polietilen niske gustoće (engl. linear low density polyethylene, PE-LLD)
- Polietilen vrlo niske gustoće (engl. very low density polyethylene, PE-VLD)
- Umreženi polietilen (engl. crosslinked polyethylene, PE-X). [8]

| Kratice | Struktura   | Svojstva  | Primjena   |
|---------|---|---|--|
| PE-HD   |  | 0,941-0,960 gcm <sup>-3</sup> ; dobra mehanička svojstva, velika žilavost/plastičnost, UV stabilnost i kemijska otpornost | ambalaža (kozmetika), cijevi za vodu i kemikalije, kontejneri  |
| PE-MD   |  | 0,926-0,940 gcm <sup>-3</sup> ; otporniji na udar i stvaranje napuklina, ali manje tvrdoće i krutosti od PE-HD            | cijevi i instalacije za plin, vreće, stezljivi filmovi, folije |
| PE-LD   |  | 0,910-0,940 gcm <sup>-3</sup> ; niža rastezna čvrstoća, dobra preradljivost, velika razvlačivost                          | kruti spremnici, vrećice, folije (ambalaža)                    |
| PE-LLD  |  | 0,915-0,925 gcm <sup>-3</sup> ; veća rastezna čvrstoća, udarna i savojna žilavost od PE-LD, prozirnost                    | igračke, cijevi, prevlake za električne kablove, filmovi       |
| PE-VLD  |  | 0,880-0,915 gcm <sup>-3</sup> ; velika žilavost   | cijevi, vrećice za led i smrznutu hranu, ambalaža za hranu     |
| PE-X    |  | srednje do visoke gustoće, poboljšana toplinska svojstva i kemijska postojanost   | cijevi za centralno grijanje, industrijske cijevi              |

Slika 5. Usporedba PE različite gustoće [9]

PE-LD, PE-LLD, i PE-HD su komercijalno vrlo važni materijali i proizvode se u velikim količinama, dok se PE-MD, PE-VLD i PE-X proizvode u manjim količinama.

Zahvaljujući dobrim mehaničkim svojstvima, kemijskoj postojanosti, nepropusnosti za vodu i druge neagresivne kapljevine i relativno niskoj cijeni, polietilen je danas vrlo cijenjen tehnički materijal velike i raznolike primjene.

#### 2.4.2. Preradba polietilena

Polietilen se može prerađivati svim glavnim postupcima prerade plastomera. Najviše se primjenjuje ekstrudiranje, puhanje, injekcijsko prešanje i rotacijsko lijevanje. Temperatura prerade polietilena obično je u rasponu od 180 do 280 °C. Kad je izložen ultraljubičastom zračenju, polietilen je podložan procesima razgradnje, kemijskoj ili toplinskoj oksidaciji, posebice pri povišenim temperaturama. Postojanost prema ultraljubičastom zračenju postiže se dodatkom UV-stabilizatora, derivata hidroksibenzotriazola ili posebne vrste čađe u količini od 2 %. Toplinska razgradnja se gotovo potpuno sprječava dodavanjem do 1 % antioksidansa kao što su supstituirani fenoli i aromatski amini. [8]

#### 2.4.3. Polietilen niske gustoće (low density polyethylene)

Osnovni lanac polietilena niske gustoće (PE-LD) je u velikoj mjeri razgranat. To je žilav materijal, visokog modula elastičnosti, masnog opipa i nepotpune smanjene prozirnosti. Viskoznost mase polietilena niske gustoće je mala i pri velikim brzinama smicanja, pa se lako prerađuje svim postupcima prerade, a naročito ekstrudiranjem i injektiranjem. Fizikalna svojstva polietilena ovise o: molekulskoj masi, distribuciji molekulske mase ili dugolančanom grananju, te načinu grananja. Kratkolančano grananje ima dominantan utjecaj na stupanj kristalnosti, te tako i na gustoću polietilena.

Ovisno o kristalnosti mijenjaju se svojstva PE kao što su krutost, čvrstoća, tvrdoća, kemijska otpornost, temperatura mekšanja i granica popuštanja, a povećavaju se povišenjem gustoće odnosno smanjenjem broja kratkolančanog grananja u polimeru, dok se propusnost na tekućine i plinove, žilavost i svojstva čvrstoća smanjuju.

PE-LD je djelomično kristalasta krutina, kemijski inertan. Ne otapa se ni u jednom otapalu pri sobnoj temperaturi, dok bubri u otapalima kao što su benzen i ugljikov tetraklorid. Pod utjecajem svjetla i kisika stari, gubeći čvrstoću, sposobnost istezanja i čvrstoću.

Veliku primjenu PE-LD nalazi u izradi vrećica namijenjenih čuvanju hrane. Koristi se za pakiranje prehrambenih proizvoda te zamjenjuju papirnatu ambalažu. Iz PE-LD filmova izrađuju se vreće i vrećice različitih oblika i veličina, za pakiranje i nošenje artikala. [10]

## 2.5. LIGNOCELULOZA

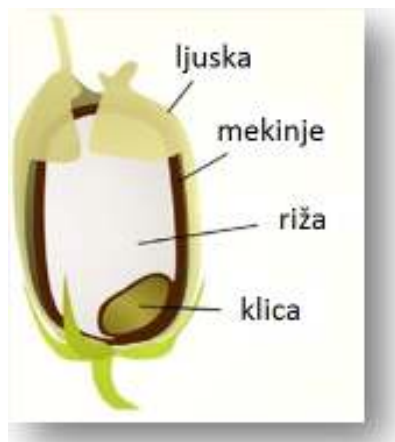
Lignoceluloza je jedan od najčešćih biopolimera u prirodi. Za razliku od zrna žitarica, u kojima je škrob najznačajniji ugljikohidrat, lignocelulozna biomasa sastoji se od celuloze (40-50%), hemiceluloze (25-35%) i lignina (15-20%).

Vlakna s većim udjelom lignina bolje reagiraju pri kemijskoj obradi, što izravno utječe na njihovu uporabu. [11] Iako je drvo bez sumnje najveći izvor vlakana, osim iz drva, vlakna se mogu dobiti preradom odrvenjelih jednogodišnjih i višegodišnjih biljaka, palmi, raznih vrsta trava i dijelova žitarica. Nedrvna prirodna vlakna mogu biti i do 30 puta veće duljine, barem dvostruko čvršća i tri puta kruća od drvnih vlakana ali je nedostatak to što su takva vlakna veće higroskopnosti, toplinski su nestabilna i teža za preradu zbog stvaranja nepovoljnih nakupina (aglomerata) pri miješanju s polimerom. Njihova najveća prednost, uz gotovo neograničen izvor, laku nabavu i nisku cijenu, činjenica da uporaba tih vlakana rezultira kompozitima manje gustoće.

Uporaba agrootpada (vlakana stabljika većine žitarica, ljuskica riže, kokosovih vlakana, vlakana stabljike kukuruza, ljuski kikirikija i sl.) u proizvodnji biokompozita djelomično umanjuje nedostatak drvene sirovine i otvara mogućnosti pokretanja industrije vlakana u zemljama s izuzetno malom drvnom sirovinskom bazom. [12]

## 2.6. RIŽINE LJUSKICE (RICE HUSK)

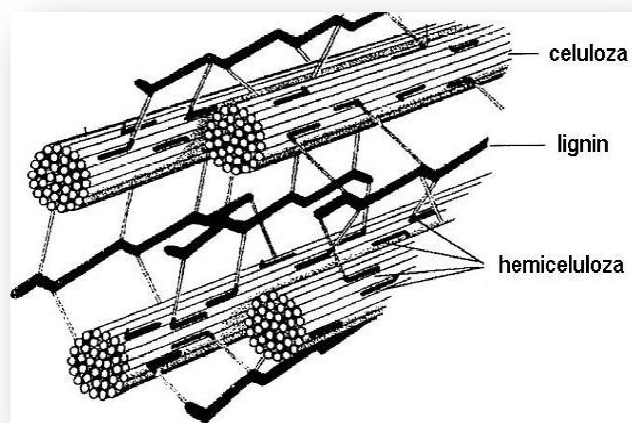
Rižine luskice (slika 6) nusprodukti su prerade i čišćenja rižina zrna nakon žetve.



Slika 6. Prikaz rižina zrna.

Svojstva rižinih luskica po mnogočemu su posebna, no ponajprije valja istaknuti njihov kemijski sastav, koji izravno uvjetuje ostala svojstva.

Kemijski sastav luskica riže donekle je sličan drvu, točnije, luskice se sastoje od 28 – 48 % celuloze, 12 – 16 % lignina, 23 – 28 % hemiceluloze i otprilike 19 % silicija, odnosno silicijeva dioksida,  $\text{SiO}_2$ . (slika 7). [13]



Slika 7. Kemijski sastav luskica riže [14]

### 2.6.1. Svojstva rižinih ljuskica

Rižine ljuskice imaju malu gustoću (manju od  $150 \text{ kg/m}^3$ ), nisku permeabilnost za vodu i vlagu, niski iznos ravnotežnog stanja vlage (niži od 10 % pri relativnoj vlazi zraka od 65 %), nisku vrijednost vodljivosti topline (nižu od  $0,036 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ ), veliku otpornost na djelovanje štetnih gljivica i dobra antikorozivna svojstva prema čeliku, aluminiju i bakru.

Lignin rižinih ljuskica bitno je drugačiji od lignina drva. Naime, lignin rižinih ljuskica i stabljike općenito ima jednake vrijednosti glavnih funkcionalnih skupina, sadrže veće količine nekondenziranih gvajacilnih jedinica u odnosu prema nekondenziranim siringilnim jedinicama te male količine p-hidroksifenilnih jedinica. Upravo takav sastav, uz velik udio mineralnih tvari i silicijeva dioksida, čini tu vrstu punila mnogo otpornijom na mikrobiološku razgradnju u usporedbi s drvom. Valja napomenuti da silicijev dioksid djeluje abrazivno na metalne površine pri preradi. [15-16]

Kontrolirano spaljivanje rižinih ljuskica uz prisutnost zraka rezultira nastankom tzv. bijelog pepela, koji je gotovo u potpunosti ( $> 95 \%$ ) silicijev dioksid, donekle sličan silika-gelu, visoke poroznosti i reaktivnosti.

Takav spoj može se iskoristiti kao izvrsna osnovna sirovina za sintezu naprednih materijala poput silikon-tetraklorida, magnezijeva silicida, natrijeva silikata, zeolita i dr. Taj je spoj također izuzetno dobar izvor silicija za proizvodnju solarnih ćelija za fotonaponske strujne generatore i poluvodiče. [17]

### 2.6.2. Proizvodnja rižinih ljuskica

Godišnja proizvodnja rižinih ljuskica veća je od 8 milijuna tona, što iznosi  $\approx 3,2$  milijuna tona bijelog pepela i stoga se rižine ljuskice češće iskorištavaju za tu namjenu. Bijeli pepeo po svojstvima je sličan mineralnim punilima za plastomerne matice i sve se više koristi kao punilo za plastične materijale. Pepeo rižinih ljuskica kao punilo pridonosi toplinskoj stabilnosti i mehaničkim svojstvima polimernih materijala. Osnovni nedostatak kompozita sa rižinim ljuskicama je njihova neotpornost na cikličke promjene temperature i vlage zraka.

Povišena temperatura ubrzava upijanje vode i povećava ravnotežno stanje vlage, zbog čega mogu nastati reverzibilne i ireverzibilne deformacije, osobito u smjeru duljine kompozita. [18-19]

## 2.7. KARAKTERIZACIJA POLIMERNIH MATERIJALA

Karakterizacija polimernih materijala podrazumijeva određivanje polimera i polimernih molekula prema kemijskom sastavu, strukturnoj građi molekula, veličini i raspodjeli molekulskih masa, amorfности, kristalnosti, topljivosti te određivanje morfologije pojedinih faza. Većina metoda koje se primjenjuju u identifikaciji polimernih materijala, zahtijevaju točno određenu pripravu uzorka za analizu. Uzorci moraju biti određenog oblika i točno zadanih dimenzija.

Kruti uzorci mogu se identificirati sljedećim tehnikama: termogravimetrijom (TGA), diferencijalnom pretražnom kalorimetrijom (DSC), pretražnom elektronskom mikroskopijom (SEM), određivanjem masenog protoka taljevine (MFR) i FTIR spektrometrijom. Na molekulskom nivou polimeri se karakteriziraju određivanjem: molekulske mase, kemijskog sastava i strukturne građe. [20]

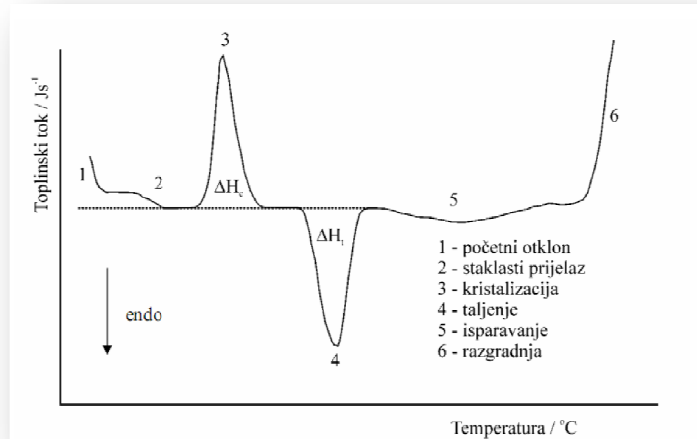
### 2.7.1. Tehnike za karakterizaciju

#### *DIFERENCIJALNA PRETRAŽNA KALORIMETRIJA (DSC)*

Diferencijalna pretražna kalorimetrija (DSC) je tehnika toplinske analize kod koje se mjeri razlika toplinskog toka ispitivanog i referentnog materijala tijekom izlaganja materijala kontroliranom temperaturnom programu i atmosferi. Razlika toplinskog toka nastaje kao posljedica promjene specifičnog toplinskog kapaciteta materijala ili topline tijekom transformacija kroz koje materijal prolazi tijekom zagrijavanja/hlađenja u kontroliranoj atmosferi.

Mjerenje omogućuje kvantitativne i kvalitativne informacije o fizikalnim i kemijskim promjenama koje uključuju endotermne i egzotermne procese ili promjene toplinskog kapaciteta. Prednost tehnike je u tome što je potrebna mala količina uzorka (oko 10 mg) te jednostavna interpretacija rezultata.

DSC analizom dobije se DSC krivulja (slika 8) iz koje se može odrediti staklište ( $T_g$ ), talište ( $T_m$ ), kristalište ( $T_c$ ), postotak kristalnosti ( $\chi_c$ ), toplina taljenja ( $\Delta H_m$ ), specifični toplinski kapacitet ( $c_p$ ), oksidativna/toplinska stabilnost, brzina i stupanj umreživanja, kinetika reakcije te čistoća uzorka. [21]



Slika 8. Primjer DSC krivulje [22]

Staklište ( $T_g$ ) je temperatura karakteristična za amorfne polimere koji zagrijavanjem pri toj temperaturi prelaze iz staklastog u viskoelastično stanje. Staklište je fazni prijelaz drugog reda. Očituje se kao postupno odstupanje od bazne linije, a prema dogovoru staklište se definira kao sjecište produžetaka pravaca (tangenta) sa obje strane intervala prijelaza ili kao temperatura pri kojoj je promjena toplinskog kapaciteta,  $\Delta C_p$ , jednaka polovini njegove ukupne promjene u području staklastog prijelaza. Kod prvog zagrijavanja uzorka dolazi do relaksacije naprezanja nastalog prethodnom obradom uzorka. Stoga se, zbog otklanjanja entalpijske relaksacije, staklište određuje iz ponovnog mjerenja nakon hlađenja uzorka.

Talište ( $T_t$ ) je karakteristika kristalinih polimera. To je fazni prijelaz prvog reda pri kojem se apsorbira toplina (porast entalpije). Talište čistih tvari je izotermno svojstvo, što znači da temperatura uzorka ne raste tijekom taljenja. Stoga se talište definira kao prva temperatura pri kojoj se javlja prijelaz. Talište polimera se dobije kao sjecište tangenti povučenih uz baznu liniju i silazni dio endoterme na DSC krivulji te je to prva temperatura (onset) pri kojoj počinje naglo taljenje kristala.

Količina uzorka nema utjecaja na talište određeno kao  $T_t(\text{onset})$ , ali ima na temperaturu maksimuma i površinu endoterme koja predstavlja toplinu taljenja,  $\Delta H_t$ .

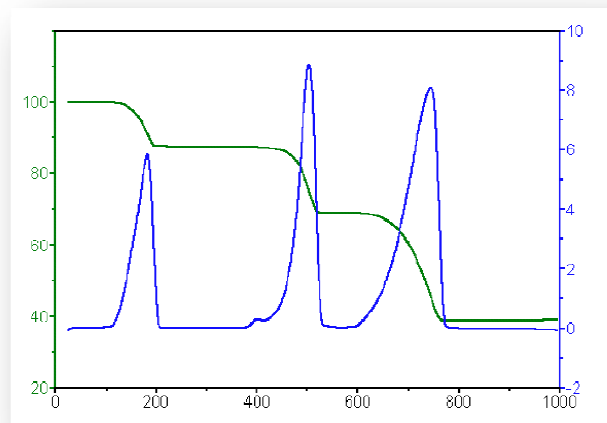


Povećanjem mase uzorka temperatura maksimuma  $T_{max}$  se pomiče prema višim vrijednostima. Stoga se u svrhu usporedbe dobivene DSC krivulje svode na jediničnu masu (1g) tzv. postupkom normalizacije, pri čemu se dobiju tzv. normalizirane krivulje. [22]

S obzirom na princip rada razlikuju se dva osnovna tipa DSC instrumenta: Kompenzacijski diferencijalni pretražni kalorimetar i Diferencijalni pretražni kalorimetar s toplinskim tokom.

### *TERMOGRAVIMETRIJSKA ANALIZA (TGA)*

Termogravimetrijska analiza (TGA) mjeri promjenu mase materijala u funkciji temperature ili vremena pri kontroliranoj atmosferi. Koristi se pri određivanju sastava materijala, za predviđanje toplinske i oksidativne stabilnosti materijala na temperaturama do 1000°C i karakterizaciju te za identifikaciju materijala. Iz derivatne termogravimetrijske krivulje (DTG) određuje se temperatura pri maksimalnoj brzini razgradnje, svaki maksimum na krivulji odgovara točki infleksije na TG krivulji (slika 9).



*Slika 9.* Primjer TG i DTG krivulje.

Iz dobivenih termogravimetrijskih krivulja (TG krivulje) i derivatno termogravimetrijskih krivulja (DTG krivulje) mogu se očitati vrijednosti temperature početka razgradnje ( $T_5$ ), temperatura pri maksimalnoj brzini razgradnje ( $T_{max}$ ), konačnu temperaturu razgradnje ( $T_{kon}$ ) i kruti ostatak (pepeo). Promjena mase mjeri se termovagom. Princip rada termovage je jednostavan; posudica na koju se stavlja uzorak, stavlja se u „peć“ gdje se uzorak kontrolirano zagrijava. Termovage su vrlo precizne, i redovito imaju osjetljivost od 0,1 mg ili manje.

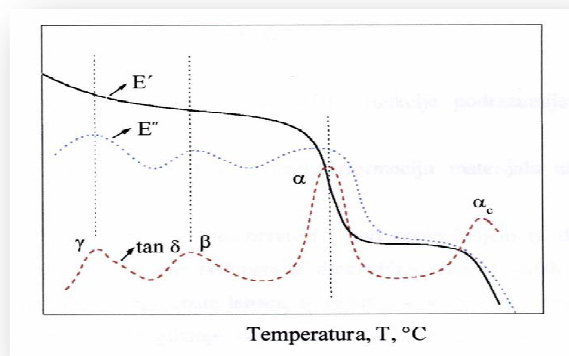
Da bi se ta preciznost održala u svim uvjetima mjerenja, vaga je zaštićena toplinskim štitovima i propuhivanjem inertnog plina kroz kućište, a stalna temperatura se održava termostatanjem. Može se regulirati i atmosfera u peći, tako da se reakcije provode u inertnoj atmosferi, reaktivnoj atmosferi, ili čak u vakuumu.

### *DINAMIČKO MEHANIČKA ANALIZA (DMA)*

Dinamičko mehanička analiza je tehnika kojom se prati deformacija materijala ovisno o temperaturi ili vremenu. DMA daje uvid u reološko ponašanje krutih polimernih materijala te opisuje njihovo dinamičko-mehaničko ponašanje. Instrument kojim provodimo ovu analizu zove se dinamičko mehanički analizator. Na njemu se uzorak mehanički deformira i mjeri odziv, tj. odgovor materijala. Deformacija je sinusoidalna i može biti u funkciji temperature ili vremena. Primjena ove tehnike je u određivanju viskoelastičnih svojstava, tj. modula, pokretljivosti makromolekula te u dobivanju odnosa struktura-morfologija. Često su, zbog primjene, mehanička svojstva važnija od fizikalnih i kemijskih svojstava polimera.

Krivulja modula gubitka,  $E''/T$  pokazuje maksimume različite intenzivnosti, vezane uz relaksacije kinetičkih jedinica u polimeru. Maksimalnu intenzivnost pokazuje prijelaz vezan uz staklište. Sekundarni relaksacijski prijelazi vezani uz gibanje manjih kinetičkih jedinica ( $\delta$ ,  $\gamma$ ,  $\beta$ ) manjih su intenziteta i javljaju se pri nižim temperaturama od staklišta.

Kod kristalnih polimera, u području temperatura između staklišta i tališta, javlja se relaksacijski prijelaz vezan uz molekulska gibanja amorfnih lanaca unutar kristalnih struktura. [23] Na slici 10 prikazan je primjer DMA spektra.



Slika 10. Primjer DMA spektra [23]

Primarne viskoelastične funkcije su:

Modul pohrane  $E'$  – vezan uz svojstva elastične komponente i proporcionalan pohranjenoj energiji koja se pri periodičkoj deformaciji pohranjuje kao mehanička energija.

Modul gubitka  $E''$  – komponenta naprezanja vezana uz viskoznu komponentu, proporcionalan je izgubljenoj mehaničkoj energiji u obliku topline.

$\text{tg}\delta$  – kut faznog pomaka, omjer je modula gubitka i modula pohrane

Sekundarne viskoelastične funkcije su puzanje (creep) i oporavak (recovery).

### 3. EKSPERIMENTALNI DIO

#### 3.1. MATERIJALI

Priredeni su biokompoziti na osnovi polietilena niske gustoće (LDPE) Okiten 245A, proizvođač Dioki, MFR=2,3g/10 min, gustoće  $0,924 \text{ g/cm}^3$ . Kao punilo korištene su rižine ljuskice. Na slici 11 prikazane su rižine ljuskice prije usitnjavanja, a na slici 12 nakon usitnjavanja.



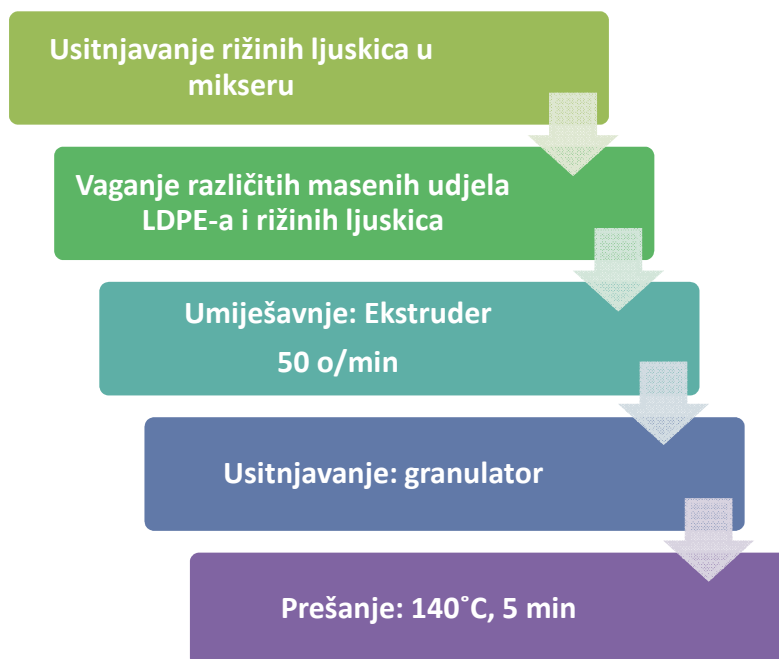
*Slika 11.* Rižine ljuskice prije usitnjavanja.



*Slika 12.* Rižine ljuskice nakon usitnjavanja.

### 3.2. PRIPRAVA BIOKOMPOZITA

Tijek pripreme LDPE/RLJ biokompozita s udjelom rižinih ljuskica od 5, 10, 15, 20, 25 i 30 mas% prikazan je na slici 13.



*Slika 13.* Dijagram tijeka pripreve biokompozita

Prije vaganja, rižine ljuskice usitnjene su u mikseru IKA-WERKE M20 (slika 14).



*Slika 14.* Mikser IKA-WERKE M20.

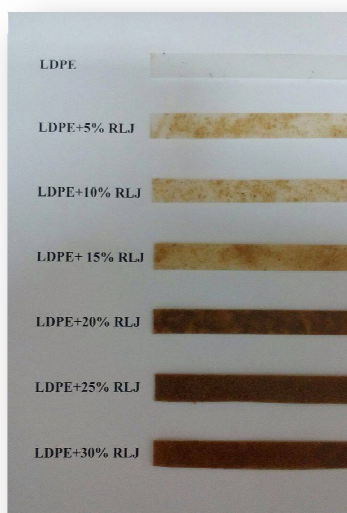
Nakon što su svi sastojci izvagani dodani su u ekstruder Rondol 21mm LAB TWIN sa dva pužna vijka koji je prikazan na slici 15.



*Slika 15.* Rondol 21mm LAB TWIN ekstruder.

Temperatura na ulazu, u zoni 1 iznosila je 150°C, u zonama 2 i 3 iznosila je 160°C, a u zonama 4 i 5 i na izlazu 180°C, brzina miješanja bila je 50 o/min.

Biokompoziti kao i čisti LDPE (slika 16) dobiveni su prešanjem granula u kalupu pri temperaturi od 140°C, na preši Dake Model 44-226 (slika 17). Nakon pripreme uzoraka provedena je karakterizacija.



*Slika 16.* Ispitna tijela čistog LDPE-a i biokompozita LDPE-a i RLJ s različitim udjelom RLJ



*Slika 17.* Hidraulička preša Dake Model 44-226.

### 3.3. EKSPERIMENTALNE TEHNIKE KORIŠTENE ZA KARAKTERIZACIJU

#### 3.3.1. DSC analiza

Fazni prijelazi (talište  $T_m$ , kristalište  $T_c$ ) te stupanj kristalnosti  $\chi_c$  određeni su na diferencijalnom pretražnom kalorimetru Mettler Toledo DSC 822e prikazanom na slici 18.



*Slika 18.* DSC instrument Mettler Toledo DSC 822<sup>e</sup>.

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 pripreve. Uzorci su zatim ohlađeni na -100°C pri čemu je brzina hlađenja također bila 10°C/min.

Nakon hlađenja uslijedio je ciklus zagrijavanja od -100 do 150 °C te ciklus hlađenja od 150°C do -100°C. Iz drugog ciklusa dobivene su vrijednosti faznih prijelaza i entalpija taljenja iz koje je izračunat stupanj kristalnosti. Kroz cijeli eksperiment kao inertni plin korišten je dušik (40ml/min), a hlađenje na niske temperature provedeno je tekućim dušikom.

### 3.3.2. TG analiza

Za određivanje toplinske stabilnosti uzoraka korišten je TGA analizator Q500 proizvođača TA Instruments prikazan na slici 19. Uzorci od oko 10 mg analizirani su u struji dušika uz brzinu zagrijavanja od 10°C/min. Mjerenje je provedeno u temperaturnom području od 25 do 700 °C.



*Slika 19.* Termogravimetar, Q500, TA Instruments.

### 3.3.3. DMA analiza

Za mjerenje primarnih viskoelastičnih funkcija, modula pohrane,  $E'$ , modula gubitka,  $E''$  korišten je dinamičko – mehanički analizator DMA 983, proizvođača TA instruments, prikazan na slici 20.

Mjerenja su provedena pri konstantnoj frekvenciji od 1Hz, pri amplitudi od 0,3 mm. Brzina zagrijavanja je bila 3°C/min, a temperaturno područje bilo je od -100 do 150°C. Za hlađenje na niske temperature korišten je tekući dušik.



*Slika 20.* Dinamičko mehanički analizator DMA 983, TA instruments.



## 4. REZULTATI I RASPRAVA

### 4.1. REZULTATI DIFERENCIJALNE PRETRAŽNE KALORIMETRIJE (DSC)

Za određivanje faznih prijelaza: tališta ( $T_m$ ), kristališta ( $T_c$ ) i topline taljenja ( $\Delta H_m$ ) primijenjena je DSC analiza. Ispitivani uzorci snimani su dvostrukim ciklusom zagrijavanja i hlađenja. Fazni prijelazi kao i entalpije zagrijavanja određeni su iz drugog ciklusa zagrijavanja. Stupanj kristalnosti ( $\chi_c$ ) čistog LDPE-a i LDPE/RLJ biokompozita s različitim udjelom rižinih ljuskica izračunat je prema izrazu (1):

$$\chi = \left( \frac{\Delta H_m}{\Delta H_m^0 \times \left(1 - \frac{\%W_{\text{rižine ljuskice}}}{100}\right)} \right) \times 100 \quad (1)$$

gdje je:

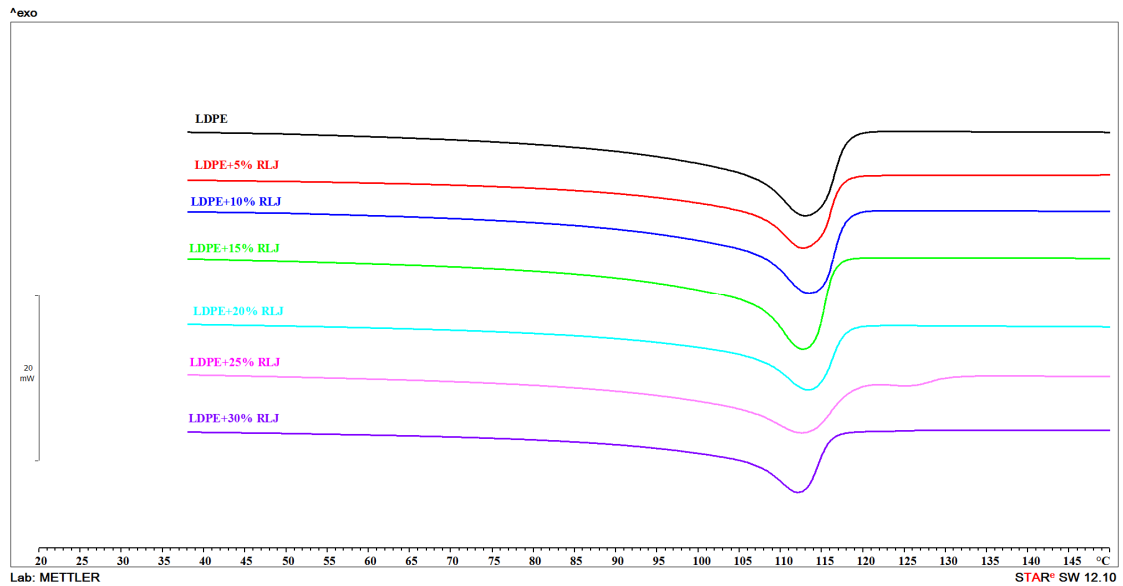
$\Delta H_m^0$  = entalpija taljenja očitana iz DSC krivulje zagrijavanja

$\Delta H_m^{100\%}$  = entalpija taljenja za 100% kristalan LDPE

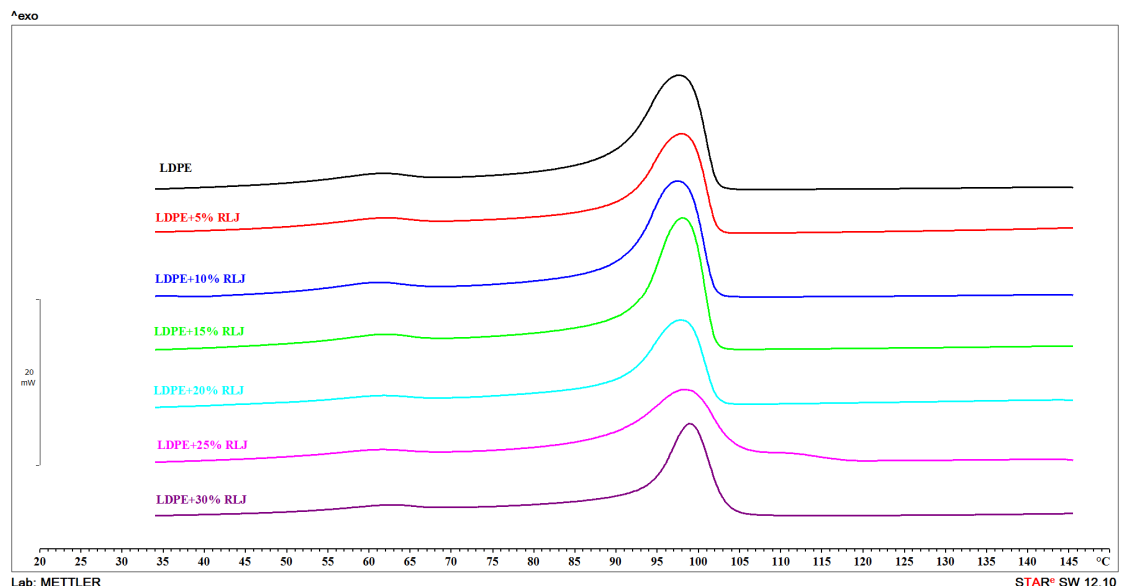
$\%W_{\text{rižinih ljuskica}}$  = maseni udio rižinih ljuskica

Entalpija taljenja za LDPE iznosi 290,0 J/g.

DSC krivulje čistog LDPE-a i LDPE biokompozita s raznim udjelima rižinih ljuskica (RLJ) prikazane su na slici 21 (krivulje zagrijavanja) i na slici 22 (krivulje hlađenja) te su vrijednosti tališta, kristališta i entalpije taljenja dobivene direktno iz ovih krivulja sumarno prikazane u tablici 1.



Slika 21. DSC krivulje zagrijavanja čistog LDPE-a i LDPE/RLJ biokompozita.



Slika 22. DSC krivulje hlađenja čistog LDPE-a i LDPE/RLJ biokompozita.

Vrijednosti tališta kristalne faze u polimeru ovise o morfologiji i termodinamičkom utjecaju, odnosno temperaturi, vremenu, sastavu i brzini zagrijavanja. Navedeni čimbenici mogu utjecati na povišenje ili sniženje tališta.

Kao što se vidi na slici 20 na DSC krivulji zagrijavanja čistog LDPE-a javlja se endoterm taljenja kristalne faze LDPE-a s talištem,  $T_m$ , na 112,5 °C. Iz vrijednosti tališta dobivenih za LDPE/RLJ biokompozite prikazanih u tablici 1 vidljivo je da dodatak i povećanje udjela rižinih ljuskica (RLJ) nema značajan utjecaj na  $T_m$ . Može se zaključiti da rižine ljuskice nemaju utjecaj na rast sferulita u LDPE-u.

Na DSC krivulji hlađenja čistog LDPE-a (slika 22) dobiven je egzotermni prijelaz vezan za kristalizaciju LDPE-a s kristalištem na 98,3 °C. Dodatak i povećanje udjela RLJ nema utjecaj na kristalište. Osim egzoterma kristalizacije na DSC krivulji hlađenja čistog LDPE-a uočava se mali egzotermni prijelaz na temperaturi od 65, 0 °C koji se dovodi u vezu s umreženjima u LDPE-u. Ovaj egzoterm prisutan je i u LDPE/RLJ biokompozitima.

Stupanj kristalnosti ( $\chi_c$ ) neznatno raste dodatkom RLJ i to kod njihovog većeg udjela (tablica 1) što znači da RLJ djeluju kao nukleacijski agens. Smanjenje stupnja kristalnosti može se povezati sa sadržajem silike u RLJ koja može zbog svoje amorfne strukture narušavati kristalnu strukturu LDPE-a. U tom slučaju ne djeluje kao centar nukleacije i dolazi do stvaranja nepravilnih i nesavršenih kristala s manjim stupnjem uređenosti.

Tablica 1. Prikaz rezultata dobivenih DSC tehnikom.

| Uzorak         | T <sub>m</sub> LDPE (°C) | T <sub>c</sub> LDPE (°C) | ΔH <sub>m</sub> LDPE (J/g) | χ <sub>c</sub> |
|----------------|--------------------------|--------------------------|----------------------------|----------------|
| LDPE           | 112,5                    | 98,3                     | 116,19                     | 40,07          |
| LDPE + 5% RLJ  | 112,3                    | 98,5                     | 89,25                      | 32,40          |
| LDPE + 10% RLJ | 113,0                    | 98,0                     | 106,54                     | 40,82          |
| LDPE + 15% RLJ | 112,1                    | 98,7                     | 109,65                     | 44,48          |
| LDPE + 20% RLJ | 112,8                    | 98,3                     | 81,25                      | 35,02          |
| LDPE + 25% RLJ | 112,1                    | 98,8                     | 89,81                      | 41,30          |
| LDPE + 30% RLJ | 111,8                    | 99,5                     | 83,55                      | 41,20          |

## 4.2. REZULTATI TERMOGRAVIMETRIJSKE ANALIZE (TGA)

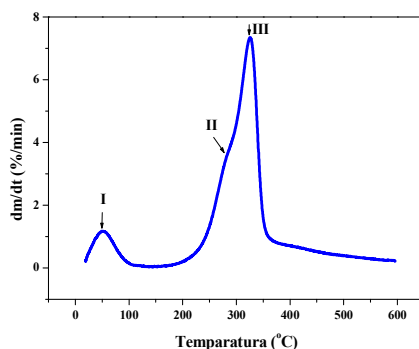
U cilju određivanja utjecaja rižinih ljuskica na toplinsku stabilnost čistog LDPE-a, provedena su termogravimetrijska mjerenja u atmosferi dušika.

Rižine ljuskice sadrže celulozu, lignin, hemicelulozu i pepeo (uglavnom siliku). U cilju dobivanja %-tka kemijskog sastava korištenih rižinih ljuskica provedena je TG analiza samljevenih rižinih ljuskica. Dobivena DTG krivulja prikazana je na slici 23.

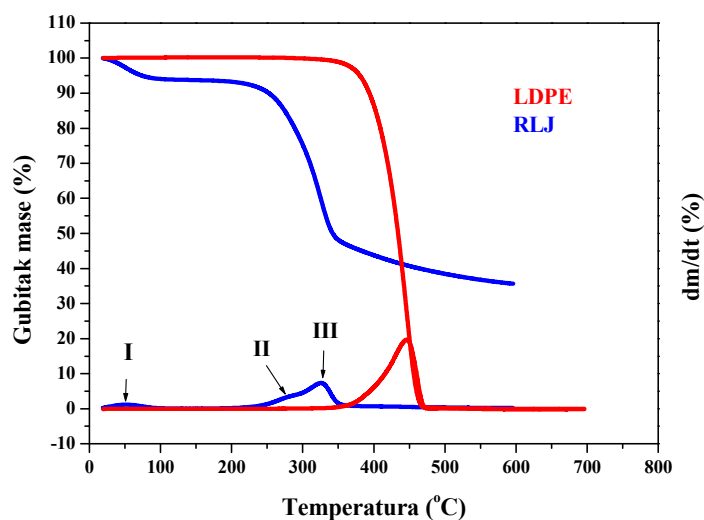
Na krivulji toplinske razgradnje RLJ javljaju se tri stupnja razgradnje, prvi stupanj razgradnje ispod  $100^{\circ}\text{C}$  (I) vezan je za udio vlage (6,17%), u temperaturnom području  $180,1 - 299,7^{\circ}\text{C}$  javlja se pik kao rame na glavnom pik (III) gdje dolazi do toplinske razgradnje hemiceluloze (19,44%). Treći proces dekompozicije vidljiv je u temperaturnom području  $299,7 - 388,8^{\circ}\text{C}$  u kojem dolazi do dekompozicije celuloze (38,70%). Udio pepela na  $700^{\circ}\text{C}$  iznosi 35,63% i vezan je za udio silike.

Na slici 24 prikazane su TG i DTG krivulje rižinih ljuskica i čistog LDPE-a. Promjene uočene na DTG krivulji RLJ prethodno su objašnjene, dok se iz DTG krivulje čistog LDPE-a vidi da se on razgrađuje u jednom stupnju razgradnje s  $T_{\text{max}}$  na  $446,0^{\circ}\text{C}$ . Početak razgradnje RLJ je na temperaturi od  $229,2^{\circ}\text{C}$ , a čistog LDPE-a na  $380,0^{\circ}\text{C}$ .

Kod čistog LDPE-a povećanjem temperature dolazi nasumičnog pucanja lanca i toplinska razgradnja i dekompozicija nastaju na bočnim skupinama polimernog lanca. Iznad  $480^{\circ}\text{C}$  količina čistog LDPE-a je vrlo mala zbog daljnjeg pucanja lanca i nastajanja plinovitih produkata te na višim temperaturama dolazi do potpune razgradnje LDPE-a (ostatak na  $700^{\circ}\text{C}$  iznosi 0,0%).



Slika 23. DTG krivulja rižinih ljuskica.



Slika 24. TG i DTG krivulje čistog LDPE-a i rižinih ljuskića.

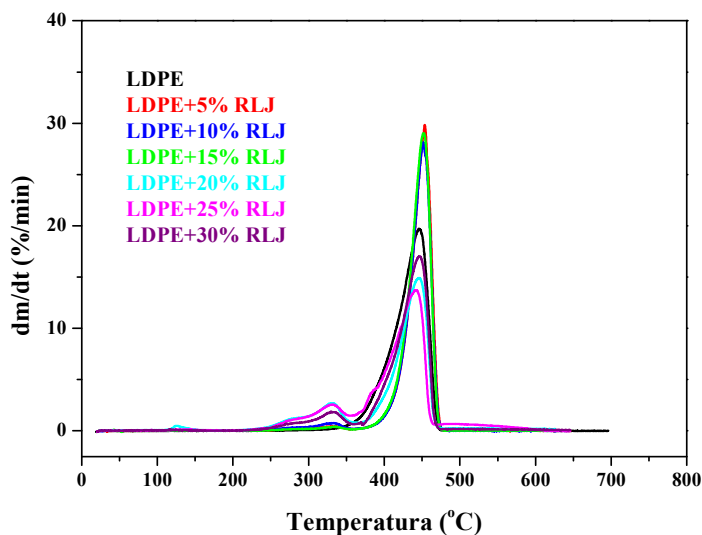
Na slici 23 i 24 dat je prikaz DTG krivulje odnosno TG krivulja u ovisnosti o temperaturi za čisti LDPE te biokompozite s različitim udjelima rižinih ljuskića (RLJ). Dobiveni rezultati TG analize prikazani su u tablici 2.

Na DTG krivuljama (slika 25) LDPE/RLJ biokompozita vidljiv je mali pik na nižim temperaturama ispod 100°C vezan za gubitak vlage, između 230 i 310°C javlja se pik kao rame vezan za razgradnju hemiceluloze. Sljedeći gubitak mase javlja se između 310 i 350 °C s  $T_{max}$  na približno 330 °C ovisno o udjelu RLJ koji odgovara razgradnji celuloze. Gubitak mase na višim temperaturama koji se manifestira kao najveći pik na DTG krivulji s  $T_{max}$  od 446,0 °C javlja se uslijed razgradnje LDPE-a.

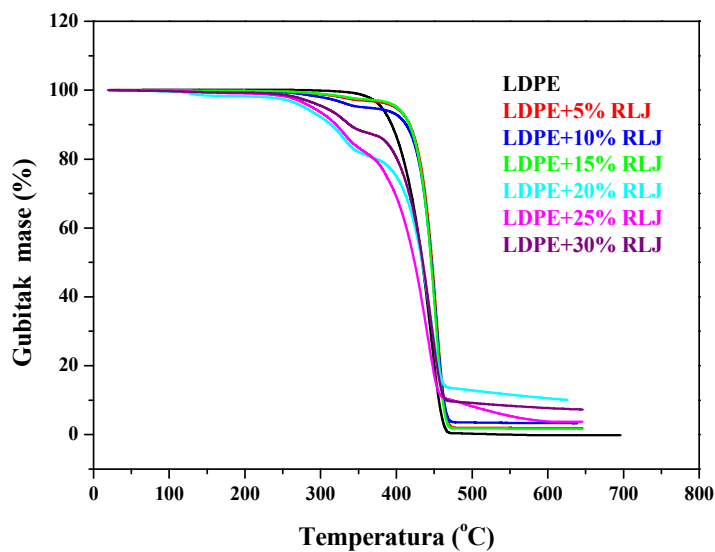
Iz tablice 2 vidljivo je da se ovaj pik u LDPE/RLJ biokompozitima pomiče prema višim temperaturama (s 446,0 na oko 450°C) u odnosu na čisti LDPE porastom udjela RLJ do 15% što se može dovesti u vezu s povećanjem toplinske stabilnosti dodatkom i povećanjem udjela RLJ od 5-15%. Kod udjela RLJ od 20-30% vrijednost  $T_{max}$  je približno ista kao kod čistog LDPE-a.

Iz TG krivulja (slika 26) i vrijednosti u tablici 2 vidljivo je da se temperatura početka razgradnje čistog LDPE-a pomiče na više vrijednosti dodatkom RLJ u svim biokompozitima osim onog s udjelom od 25% RLJ. Ovaj pomak na više temperature ukazuje na povećanje toplinske stabilnosti LDPE-a dodatkom RLJ.

Zagrijavanjem LDPE/RLJ biokompozita iznad temperature od 250°C dolazi do početka razgradnje RLJ i stvaranja razgradbenih nusprodukata uključujući i siliku. Ostatak nakon 700°C koji je vezan za nastajanje silike uglavnom se povećava porastom udjela RLJ, također dolazi i do povećanja udjela hemiceluloze i celuloze ( $\Delta m_1$ ) povećanjem udjela RLJ, osim kod biokompozita s udjelom RLJ od 15%.



Slika 25. DTG krivulje čistog LDPE-a i LDPE/RLJ biokompozita.



Slika 26. TG krivulje čistog LDPE-a i LDPE/RLJ biokompozita.

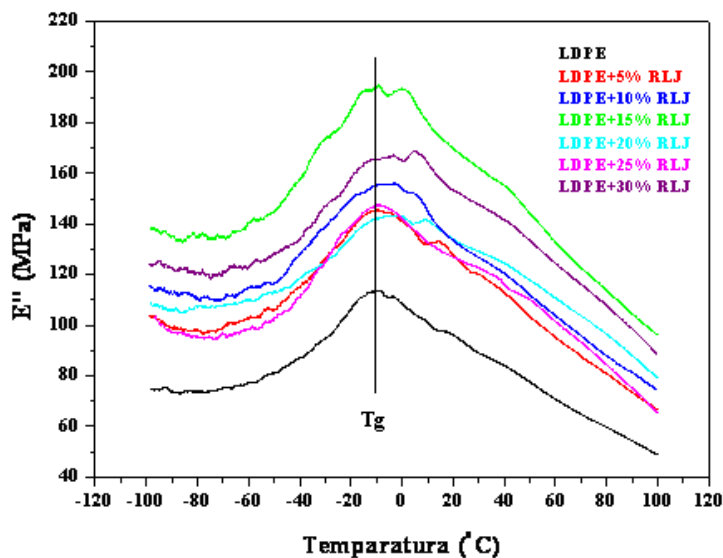
Tablica 2. Prikaz rezultata dobivenih TG analizom.

| Uzorak            | T <sub>i</sub><br>(°C) | T <sub>kon</sub><br>(°C) | T <sub>max1</sub><br>(°C) | T <sub>max2</sub><br>(°C) | Δm <sub>1</sub><br>(%) | Δm <sub>2</sub><br>(%) | Ostatak nakon 700°C<br>(%) |
|-------------------|------------------------|--------------------------|---------------------------|---------------------------|------------------------|------------------------|----------------------------|
| LDPE              | 380,0                  | 462,2                    | -                         | 446,0                     | -                      | 100,00                 | 0,00                       |
| LDPE + 5%<br>RLJ  | 393,9                  | 465,1                    | 330,6                     | 453,6                     | 2,77                   | 94,99                  | 1,84                       |
| LDPE + 10%<br>RLJ | 398,2                  | 463,3                    | 330,3                     | 451,7                     | 4,63                   | 91,58                  | 3,28                       |
| LDPE + 15%<br>RLJ | 400,8                  | 463,7                    | 334,3                     | 452,0                     | 2,43                   | 96,32                  | 1,65                       |
| LDPE + 20%<br>RLJ | 387,9                  | 458,9                    | 331,1                     | 446,0                     | 17,41                  | 71,51                  | 9,84                       |
| LDPE + 25%<br>RLJ | 288,6                  | 458,2                    | 331,4                     | 441,6                     | 16,68                  | 78,69                  | 3,75                       |
| LDPE + 30%<br>RLJ | 383,9                  | 459,9                    | 329,7                     | 447,0                     | 11,61                  | 80,28                  | 7,29                       |

#### 4.3. REZULTATI DINAMIČKE MEHANIČKE ANALIZE (DMA)

Dinamičko mehaničkom analizom (DMA) istražena je struktura i viskoelastično ponašanje čistog LDPE-a i LDPE/RLJ biokompozita. U biokompozitima kod kojih se kao punilo koriste vlakna dinamičko mehanička svojstva ovise o prirodi polimera i interakcijama između vlakna i polimerne matrice te disperziji i orijentaciji vlakna. Modul pohrane (E') vezan je za elastično ponašanje materijala dok je modul gubitka (E'') vezan za viskozno ponašanje.

Temperatura staklastog prijelaza, staklište (T<sub>g</sub>) te širina i visina pika modula gubitka u području staklastog prijelaza ovisni su o karakteristikama ispitivanog sustava: homogenosti, kristalnosti, pokretljivosti makromolekula, strukturi polimera, srednjoj molekulskoj masi, kompatibilnosti i dr. Slika 27 prikazuje utjecaj udjela RLJ i temperature na modul gubitka (E'') u LDPE/RLJ biokompozitima.



Slika 27. Krivulja modula gubitka u ovisnosti o temperaturi.

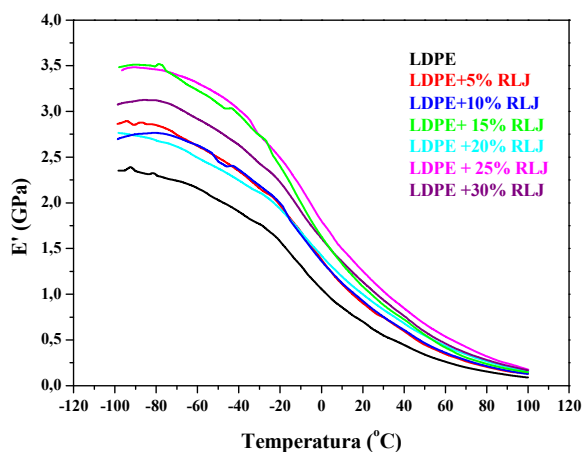
Porastom temperature vrijednosti  $E''$  čistog LDPE-a i biokompozita rastu zbog povećanja pokretljivosti polimernog lanca. Na  $E''$  krivulji čistog LDPE-a vidljiv je jedan relaksacijski maksimum na temperaturi od  $-8,9\text{ }^{\circ}\text{C}$  koji odgovara temperaturi staklastog prijelaza ( $T_g$ ) LDPE-a. Kao što je vidljivo na DMA krivuljama  $T_g$  se pomiče na više temperature nakon dodatka RLJ i povećanjem njihovog udjela. Ovo ponašanje može se objasniti ograničenom pokretljivošću polimernih molekula na temperaturi relaksacije.

Na osnovi porasta  $T_g$ -a može se zaključiti da dodatkom RLJ dolazi do interakcija između rižinih ljuskica i LDPE-a. Interakcije između čestica punila i polimera smanjuju pokretljivost segmenata polimernog lanca.

Na relaksacijskom maksimumu LDPE uočava se još jedan mali relaksacijski maksimum  $\alpha_h$  kao rame na krivulji na oko  $50,0^{\circ}\text{C}$  koji se pripisuje vibracijama ili pokretanju unutar kristalne faze LDPE-a. [37] Također prema istraživanjima Takayanagi-a ovaj  $\alpha_h$  prijelaz vezan je za relaksacije  $-\text{CH}_2-$  jedinica u kristalnoj fazi [38]

Ovisnost modula pohrane ( $E'$ ) o temperaturi za čisti LDPE i LDPE/RLJ biokompozite s različitim udjelom RLJ prikazana je na slici 28.





Slika 28. Krivulja modula pohrane u ovisnosti o temperaturi.

Vlakna općenito poboljšavaju modul pohrane odnosno krutost polimernih materijala. Povećanjem temperature dolazi do omekšavanja polimernih materijala i naglog pada modula pohrane. Na slici 28 i tablici 3 vidljivo je da dodatkom RLJ dolazi do porasta modula pohrane u cijelom temperaturnom području. Na sobnoj temperaturi modul pohrane raste dodatkom i povećanjem udjela RLJ. Ovakvo ponašanje može se objasniti porastom stupnja kristalnosti dodatkom RLJ.

Tablica 3. Prikaz rezultata dobivenih DMA tehnikom.

| Uzorak         | T <sub>g</sub> LDPE (°C) | E' <sub>25°C</sub> (GPa) |
|----------------|--------------------------|--------------------------|
| LDPE           | -8,9                     | 0,6177                   |
| LDPE + 5% RLJ  | -7,8                     | 0,8136                   |
| LDPE + 10% RLJ | -4,9                     | 0,8355                   |
| LDPE + 15% RLJ | -3,8                     | 0,8103                   |
| LDPE +20% RLJ  | -2,4                     | 0,913                    |
| LDPE + 25% RLJ | -6,8                     | 1,035                    |
| LDPE + 30% RLJ | 5,3                      | 1,141                    |

## 5. ZAKLJUČAK

Dodatak rižinih ljuskica i povećanje njihovog udjela nema značajan utjecaj na pomak tališta i kristališta u LDPE/RLJ biokompozitima.

Stupanj kristalizacije neznatno raste dodatkom RLJ i povećanjem njihovog udjela što znači da RLJ djeluju kao nukleacijski agens. Smanjenje stupnja kristalizacije može se povezati sa sadržajem silike u RLJ koja može zbog svoje amorfne strukture narušavati kristalnu strukturu LDPE-a.

Na krivulji toplinske razgradnje RLJ javljaju se tri stupnja razgradnje, dok se čisti LDPE-a razgrađuje u jednom stupnju razgradnje. Početak razgradnje RLJ je na temperaturi od 229,2°C, a čistog LDPE-a na 380,0°C. Gubitak mase na višim temperaturama javlja se uslijed razgradnje LDPE-a.

Temperatura početka razgradnje čistog LDPE-a pomiče se na više vrijednosti dodatkom RLJ što ukazuje na povećanje toplinske stabilnosti LDPE-a dodatkom i povećanjem udjela RLJ.

Na osnovi porasta  $T_g$ -a može se zaključiti da dodatkom RLJ dolazi do interakcija između rižinih ljuskica i LDPE-a. Interakcije između čestica punila i polimera smanjuju pokretljivost segmenata polimernog lanca.

## 6. LITERATURA

- [1] Gašparić K., Svojstva drveno polimernog kompozita, Sveučilište u Zagrebu, Fakultet strojarstva i brodogradnje, Zagreb, 2011.
- [2] Marić, G., Podloga za predavanje iz kolegija "Materijali II", Sveučilište u Zagrebu, Fakultet strojarstva i brodogradnje, Zagreb, 2011.
- [3] Krajinović, M., et. al., Design of Natural Fiber Reinforced Polymer Composite, *Strojarstvo* **53 (4)** (2011) 265-270.
- [4] Ahvenainen R., New approaches in improving the shelf life of minimally processed fruits and vegetables. *Trends Food Sci. Technol.* **7 (6)** (1996) 179-186.
- [5] Bhatt R., Shah D., Patel K. C., Trivedi V., PHA - rubber blends: Synthesis, characterization and biodegradation. *Bioresource Technol.*, **99 (11)** (2008) 4615- 4620.
- [6] Steinbuechel A., Biodegradable plastics. *Curr. Opin. Biotech.*, **3 (3)** (1992) 291-297.
- [7] Filetin, T., Marić, G., Postupci proizvodnje kompozita, Sveučilište u Zagrebu, Fakultet strojarstva i brodogradnje, Zagreb, 2013.
- [8] Janović, Z., Polimerizacije i polimeri, Hrvatsko društvo kemijskih inženjera i tehnologa, Zagreb, 1997.
- [9] Erceg, M., Prerada plastike i gume, Kemijsko tehnološki fakultet u Splitu, 2015.
- [10] Vujković, I.; Galić, K. & Vereš, M., Ambalaža za prehrambene namirnice, Tectus, Zagreb, 2007.
- [11] Robson, D., Hague, J., A Comparison of Wood and Plant Fiber Properties. Proceedings of: Woodfiber-Plastic Composites Conference. Caulfield, D. F.; Rowell, R. M.; Younquist, J. A. (ur.), Forest Products Society, **WI**, (1995) 41- 46.
- [12] Panthapulakkal, S., Sain, M., Agro-residue reinforced high-density polyethylene composites: fiber characterization and analysis of composite properties. *Composites: Part A*, **38 (6)** (2007) 1445-1454.
- [13] Klyosov, A. A., Wood-Plastic Composites, John Wiley & Sons, Inc., New York, 2007.
- [14] Španić, N., Jambrečković, V., Antonović, A., Basic Materials for Manufacturing Wood-Plastic Composites, Review paper, *Drvna industrija* **61 (4)** (2010) 259-269.
- [15] 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 Prirodnikh Soedinanii*, **3** (1983) 375-378.

- [16] Run, C. S., Sun, X-F., Fractional separation and structural characterization of lignins and hemicellulose by a two-stage treatment from rice straw. *Separation science and technology*, **37 (10)** (2002) 2433-2458.
- [17] Ganieva, S. D., Turmanova, S. Ch., Dimitrova, A. S., Vlaev, L. T., Characterization of rice husks and the products of its thermal degradation in air or nitrogen atmosphere. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, **93 (2)** (2008) 387-396.
- [18] Wang, W. H., Wang, Q. W., Xiao, H., Morell, J. J., Effects of moisture and freeze-thaw cycling on the quality of rice-hull-PE composite. *Pigment & Resin Technology*, **36 (6)** (2007) 344-349.
- [19] Wang, W., Sain, M., Cooper, P. A., Hygrothermal weathering of rice hull/HDPE composites under extreme, climatic conditions. *Polymer Degradation and Stability*, **90** (2005) 540-545.
- [20] Šuka, S., Razdvajanje i karakterizacija frakcija kazeina, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb, 2014.
- [21] Govorčin Bajsić, E., Materijali za predavanje iz kolegija "Karakterizacija materijala", Toplinska analiza, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb, 2015.
- [22] Paić, A., Određivanje toplinskih karakteristika mješavina poli(3-hidroksibutirat) /poli(etilen-oksidi), Kemijsko tehnološki fakultet, Split, 2010.
- [23] Govorčin Bajsić E., Materijali za predavanje iz kolegija "Karakterizacija materijala", DMA analiza, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb, 2015.
- [24] Macan, J., Interna skripta za studente iz kolegija "Kompozitni materijali", Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb, 2013.
- [25] Tokić, I., Fruk, G., Jemrić, T., Biodegradable packaging for storage of fruit and other horticultural products: materials, properties and its effect on fruit quality, *Journal of Central European Agriculture*, **12(1)** (2011) 226-238.
- [26] L. Andrady, *Plastics and the Environment*, John Wiley and Sons, Inc., Hoboken, New Jersey, 2003.
- [27] Mohanty, A. K., Misra, M., Drzal, L.T., Selke, S. E., Harte, B. R., Hinrichsen, G., *Natural Fibers, Biopolymers, and Biocomposites*.
- [28] Chaoudhary, D. S., Jollands, M. C., Cser, F., Understanding rice hull ash as fillers in polymers: A review, *Silicon Chemistry*, **1** (2002) 281-289.
- [29] HRN ISO 11357-3:2009 *Plastika-Diferencijalna pretražna kalorimetrija-3. dio: Određivanje tališta, kristališta i topline taljenja i kristalizacije*.

- [30] Haines, P. J., Thermal Methods of Analysis, Principles, Applications and Problems, Blackie Academics & Professional, Glasgow, 1995.
- [31] Cardona, C.A., Sánchez, Ó.J., Fuel ethanol production: Process design trends and integration opportunities. *Bioresour Technol.* **98** (2007) 2415-2457.
- [32] Julson, J. L., Subbarao, G., Stokke, D. D., Gieselman, H. H., Mechanical Properties of Biorenewable Fiber/ Plastic Composites. *Journal of Applied Polymer Science*, **93** (2004) 2484-2493.
- [33] Kržan, A., Biorazgradljivi polimeri i plastika, svibanj, 2012.
- [34] Hrnjak-Murčić, Z., Ptiček, A., Karakterizacija materijala, Interna skripta, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb, 2007.
- [35] Govorčin Bajsić E., Materijali za predavanje iz kolegija "Struktura i svojstva materijala", Dinamička struktura polimera, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb, 2015.
- [36] Kovačić, T., Struktura i svojstva polimera, Kemijsko-tehnološki fakultet, Split, 2010.
- [37] McCrum, N. G., Read, B. E., Williams, G., Anelastic and Dielectric Effects in Polymeric Solids, Wiley, London, 1967, str.358.
- [38] Takayanagi, M., Mem. Fac. Eng. Kyushu. Univ., **32** (1963) 1.
- [39] Rhim, J.W., Park, H.M., Ha C.S., Bio-nanocomposites for food packaging applications, *Progress in Polymer Science* 38 (2013) 1629-1652.
- [40] Hrnjak-Murčić, Z., Rešček, A., Ptiček Siročić A., Kratofil Krehula, L.J., Katančić Z., Polimerni nanokompozitni materijali za pakiranje hrane – zakonski aspekt, Institut za ambalažu i tiskarstvo Tectus, stručni časopis Ambalaža/REGprint, Zagreb 2014.

## 7. ŽIVOTOPIS

Rođena sam 03. srpnja 1989. godine u Sisku. U Sisku sam završila Osnovnu školu „22 lipnja“ a za nastavak školovanja, odabrala sam Tehničku školu Sisak. Maturirala sam 2008. godine i iste upisala Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije u Zagrebu. Stručnu praksu odradila sam u Rafineriji nafte Sisak na postrojenju za pročišćavanje otpadnih voda i muljeva. Završni rad naslova "Energetski aspekti razvoja rafinerija nafte" radila sam na zavodu za termodinamiku, strojarstvo i energetiku pod vodstvom Izv. prof. dr. sc. Igora Sutlovića. U srpnju 2013. godine završila sam tečaj u informatičkoj školi Algebra Sisak te stekla Europsku računalnu diplomu. U lipnju 2016. godine sudjelovala sam zajedno sa prof. dr.sc. Emi Govorčin Bajsić i dr. sc. Vesnom Očelić Bulatović na V. hrvatskom simpoziju o kemiji i tehnologiji makromolekula u funkciji pametne specijalizacije sa radom "Priprava i karakterizacija bikompozita na osnovi LDPE-a i rižinih ljuskica". Govorim engleski i njemački jezik.