

Priprema biorazgradljivih kompozita na osnovi LLDPE i rižinih ljuskica

Cvetić, Martin

Undergraduate thesis / Završni rad

2018

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

Permanent link / Trajna poveznica: <https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:149:588557>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2024-12-27**



Repository / Repozitorij:

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



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE
SVEUČILIŠNI PREDDIPLOMSKI STUDIJ

Martin Cvetić

**PRIPREMA BIORAZGRADLJIVIH KOMPOZITA
NA OSNOVI LLDPE I RIŽINIH LJUSKICA**

ZAVRŠNI RAD

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

Članovi ispitnog povjerenstva:

Prof. dr. sc. Emi Govorčin Bajsić

Doc. dr. sc. Ljerka Kratofil Krehula

Prof. dr. sc. Veljko Filipan

Zagreb, rujan 2018.

ZAHVALA

Veliko hvala mojoj mentorici prof. dr. sc. Emi Govorčin Bajsić na pruženoj pomoći i savjetima koje mi je uputila tijekom izrade ovog završnog rada. Također veliko hvala mojim roditeljima na podršci.

Martin Cvetić

SAŽETAK

Sve se više dovodi u pitanje problem vezan uz odlaganje plastičnog otpada, a znanstvenici nastoje pronaći adekvatno rješenje s ciljem boljeg očuvanja i zaštite okoliša. U ovom eksperimentalnom radu pripremljeni su biokompoziti na osnovi LLDPE i rižinih ljuskica (RLJ) u svrhu dobivanja ambalažnog materijala.

Biokompoziti su pripremljeni u Brabender gnjetilici dodatkom rižinih ljuskica u LLDPE u različitom masenom postotku (10, 20, 30, 40, 50 mas %). Uzorcima je ispitana toplinska stabilnost TGA tehnikom s obzirom na dodatak RLJ i njihovog udjela u biokompozitu LLDPE / RLJ. DSC tehnikom određeni su fazni prijelazi, dok su dinamičko mehaničkom analizom (DMA) određene primarne viskoelastične funkcije (modul pohrane (E'), modul gubitka (E'')).

Na osnovi dobivenih rezultata može se zaključiti kako dodatkom i povećanjem udjela RLJ u biokompozitu stupanj kristalnosti raste kod manjeg udjela RLJ (10, 20 mas %) gdje RLJ djeluju kao nukleacijski agens, no povećanjem udjela RLJ (30, 40, 50 mas %) stupanj kristalnosti opada, a u tom slučaju sadržaj silike iz RLJ narušava kristalnu strukturu. Povećanjem udjela RLJ u biokompozitu bilježi se pad toplinske stabilnosti materijala što se očituje u temperaturi početka razgradnje (T_p) koja poprima niže vrijednosti što znači da do razgradnje dolazi pri nižim temperaturama. Rezultati dobiveni DMA analizom ukazuju na sniženje staklišta (T_g) dodatkom RLJ što znači da ne dolazi do uspostavljanja interakcija između LLDPE i RLJ.

Ključne riječi: biokompozit, zbrinjavanje otpada, linearni polietilen niske gustoće (LLDPE), rižine ljuskice (RLJ), svojstva biokompozita

ABSTRACT

The question of disposal of plastic waste is increasingly questioned, and scientists are trying to find an adequate solution for better conservation and environmental protection. In this experimental work biocomposites based on LLDPE and rice husk (RH) were prepared for the purpose of obtaining packaging material.

Biocomposites were prepared by laboratory Brabender mixer by adding rice husks in LLDPE with different content of rice husk (10, 20, 30, 40, 50 wt %). The samples was examined to the thermal stability with TGA technique with respect to the addition of RH and their proportion in LLDPE / RH biocomposite. By DSC techniques was obtained phase transitions, while by dynamic mechanical analysis (DMA) was determined primary viscoelastic functions (storage modulus (E'), loss modulus (E'')).

Based on the obtained results, it can be concluded that by adding and increasing the RH content in biocomposites, the degree of crystallinity increases for the biocomposites with a smaller content of rice flakes (10, 20 wt %) where RH acts as nucleation agents but if the content of rice husk become higher (30, 40, 50 wt %) , the crystallinity decreases, and in that case the silica from the rice husks disrupts the crystal structure. The results obtained by DMA analysis show a decrease of glass transition temperature by the addition of RH meaning that there is no interaction between LLDPE and RH.

Keywords: biocomposite, waste disposal, linear low density polyethylene (LLDPE), rice husks (RH), properties of biocomposites

SADRŽAJ

1. UVOD	1
2. TEORIJSKI DIO	3
2.1. Biorazgradnja	3
2.2. Biokompozitni materijali	3
2.3. Polietilen (PE)	4
2.3.1. Polietilenski kompoziti.....	5
2.3.2. Klasifikacija PE ovisno o gustoći.....	5
2.3.2.1. LDPE, MDPE i HDPE	6
2.3.2.2. LLDPE	7
2.4. Rižine ljuskice	8
2.5. Priprava PE kompozita	9
2.5.1. Postupci prerade PE kompozita.....	10
2.5.1.1. Ekstruzija.....	10
2.5.1.2. Injekcijsko prešanje.....	11
2.5.1.3. Rotacijsko oblikovanje	11
2.5.1.4. Lijevanje.....	11
2.6. Karakterizacija polimernih materijala	12
2.6.1. Tehnike za karakterizaciju	12
2.6.1.1. Diferencijalna pretražna kalorimetrija, DSC.....	12
2.6.1.2. Termogravimetrijska analiza, TGA.....	14
2.6.1.3. Dinamičko mehanička analiza, DMA	15
3. EKSPERIMENTALNI DIO	18
3.1. Materijali korišteni u radu	18
3.2. Priprava LLDPE / RLJ biokompozita	19
3.2.1. Priprava filmova	19
3.3. Eksperimentalne tehnike korištene za karakterizaciju	20
3.3.1. DSC analiza.....	20
3.3.2. DMA analiza	20
3.3.3. TGA analiza	21
4. REZULTATI I RASPRAVA	22
4.1. Rezultati diferencijalne pretražne kalorimetrije, DSC	22
4.2. Rezultati termogravimetrijske analize, TGA	24
4.3. Rezultati dinamičko mehaničke analize, DMA	27
5. ZAKLJUČAK	30
6. POPIS SIMBOLA	31
7. LITERATURA	32
8. ŽIVOTOPIS	35

1. UVOD

Uz rastuću ekološku svijest, ekološku zabrinutost i nova zakonodavstva, plastični kompoziti ojačani biovlaknima tijekom posljednjih desetljeća zauzimaju izuzetnu pozornost. Kompoziti imaju mnoge prednosti pred tradicionalnim staklenim vlaknima ili materijalima punjenim anorganskim mineralima, uključujući niže troškove, malu težinu, ekološku prihvatljivost i mogućnost recikliranja [1]. Budući da se rižine ljuskice i druga biološka vlakna lako podvrgavaju toplinskoj razgradnji iznad 200 °C, termoplastična matrica koja se koristi u kompozitima uglavnom je ograničena na termoplastične materijale s niskom temperaturom taljenja kao što su polietilen (PE) i polipropilen (PP) [2]. Jedan od najperspektivnijih bio-bazičnih polimera koji su privukli interes mnogih istraživača je linearni polietilen niske gustoće (LLDPE). LLDPE je važan komercijalni polimer koji se naširoko koristi za različite primjene u suvremenoj tehnologiji. Ima povećanu otpornost na vlačna i udarna opterećenja, a također i veću tvrdoću u usporedbi s polietilenom niske gustoće (LDPE), te je vrlo fleksibilan, produžuje se pod stresom i može se koristiti za izradu tankih filmova s povećanom otpornosti na naprezanje i razne utjecaje iz okoliša. Također ima dobru otpornost na kemikalije.

Trenutačno se u LLDPE ugrađuju različita organska punila kao što su riža, slama od riže, piljevina, ljuska jajeta i kenaf vlakna. Kao rezultat, uporaba prirodnih / bio-vlaknastih armiranih kompozita vrlo brzo je raširena zbog dostupnosti prirodnih / bioloških vlakana dobivenih iz obnovljivih izvora. Vlakna se koriste u svrhu ojačanja u termoplastičnim i termoizolacijskim kompozitima i predstavljaju ekološki prihvatljive materijale [3]. Celuloza kao organsko punilo utječe na mehanička svojstva kompozita. Osim toga, celuloza je jedno od najjačih i najvrjednijih vlakana koja ima visoku mogućnost djelovanja kao ojačavalo u biopolimerima. Polimerni kompoziti na bazi celuloze karakterizirani su niskim troškovima, poželjnim omjerom vlakana, malom gustoćom, visokom specifičnom krutošću i čvrstoćom, biorazgradivosti, fleksibilnosti tijekom obrade bez štete na opremi i dobrim mehaničkim svojstvima [4].

Rižine ljuskice (RLJ) su jedan od glavnih usjeva hrane u svijetu koji se može koristiti kao organsko punilo zbog svoje dostupnosti. Većina rižinih ljuskica se, nakon izdvajanja rižina zrna u procesu mljevenja ili spaljuje ili baca kao otpad na poljima, a mala količina se koristi kao gorivo, za proizvodnju električne energije i sl. Zbrinjavanje RLJ posebno je ozbiljan problem što zahtijeva veliku pažnju jer se radi o većoj količini otpada [5]. Taj se

problem može riješiti proizvodnjom određenih kompozitnih materijala u koje se, dakle, dodaju RLJ kao punilo. Korištenje RLJ u proizvodnji kompozitnih proizvoda privlači veliku pažnju zahvaljujući izuzetnom potencijalu za ogromnim dobitima u nekim važnim svojstvima takvih proizvoda [6]. Široka upotreba neobnovljivih sirovih polimera u mnogim industrijskim i domaćim poljima uzrokuje ekološke probleme vezane uz njihovo iskorištavanje. Neke sintetske plastike, uključujući polietilen, karakterizira relativno visoka stabilnost u uvjetima fotokemijskog djelovanja i djelovanja okoliša. Korištenje prirodnih ili sintetskih foto- i biorazgradljivih polimera je stoga obećavajuće [5].

Cilj ovog rada bio je priprava biokompozita umješavanjem cjelovitih RLJ u LLDPE u svrhu dobivanja biorazgradljivog polimernog materijala. Nakon priprave biokompozita ispitan je utjecaj rižinih ljuskica i njihovog udjela na dinamičko mehanička i toplinska svojstva.

2. TEORIJSKI DIO

2.1. Biorazgradnja

Kompostabilna je plastika ona koja se biološki razgrađuje tijekom kompostiranja (u vremenskom periodu od 2 do 3 mjeseca u kompostani) na ugljični dioksid, vodu, anorganske sastojke i biomasu te tijekom toga procesa ne stvara nikakvu otrovnu emisiju. Drugim riječima, biorazgradljiva je plastika ona plastika čija je razgradnja moguća tek s pomoću prirodnih mikroorganizama tijekom određenoga vremena (60 – 90 % otpadnoga materijala tijekom 60 do 180 dana). Razgradljiva je plastika skupina materijala načinjenih na osnovi nafte koja sadrži dodatke s pomoću kojih se njihova kemijska struktura razdvaja u malene čestice. Razgradnja se odvija samo ukoliko se materijal nalazi u određenim uvjetima kao što je ultraljubičasto zračenje, toplina i vlaga. Ostatci nisu hranjivi sastojci za mikroorganizme te nisu biorazgradljivi niti kompostabilni.

Postoji čitav niz polimernih materijala koji dolaze iz prirodnih izvora. To su prije svega prirodni polimeri, ali i oni koji su prošli brojne kemijske i fizikalne preinake kako bi ih se moglo nazvati biopolimerima [7].

2.2. Biokompozitni materijali

Ugrađivanje punila u termoplaste jedna je od metoda koja se naširoko koristi kako bi se poboljšala određena svojstva materijala. Stupanj poboljšanja svojstava ovisi o veličini i obliku čestica punila, sadržaju punila, površinskom tretmanu koji potiče interakciju između polimerne matrice i punila, a što je najvažnije o podrijetlu punila [1]. Prirodna vlakna se preferiraju više od sintetičkih vlakana zbog stroge politike zaštite okoliša koja promiče proizvodnju biorazgradivih materijala. Jedan od nedostataka korištenja prirodnih vlakana jest da oni nisu kompatibilni s hidrofobnim termoplastima.

Tijekom posljednjeg desetljeća ekološki prihvatljiva biorazgradljiva brašna i vlakna korištena su kao punila u komercijalnoj plastičnoj industriji za proizvodnju kompozitnih materijala [7-11]. Ta biopunila pokazuju niz atraktivnih prednosti uključujući niske troškove, nisku gustoću, niske zahtjeve za obradom, manju abraziju tijekom obrade, obnovljivost, ekološku prihvatljivost i biorazgradljivost [8-10]. Međutim, glavni problemi korištenja biopunila kao punila za ojačanje u kompozitnom sustavu su niski stupanj disperzije i slaba međufazna adhezija između hidrofilnog bio-punila i hidrofobnog polimera. Dokazano je da polarne hidroksilne skupine na površini bio-punila daju loše interakcije s nepolarnim polimerom [8,11,12].

Posljednjih nekoliko desetljeća polimerni kompoziti bili su od interesa za industriju i akademsku zajednicu, posebice u područjima automobilske industrije, zrakoplovstva, elektroničkih sustava, medicinskih proizvoda, civilne industrije, kemijske industrije i u drugim primjenama iz razloga što polimerni kompoziti posjeduju vrhunska svojstva kao što su dobra električna i mehanička svojstva te jednostavna i jeftina obrada. U polimernim kompozitima polimerna faza je primarna faza koja je više duktilna, a druga faza, punilo, je sekundarna faza. Punila poboljšavaju mehanička svojstva polimernog kompozita.

Kada je dizajniran na pravi način, novi kompozitni materijal pokazuje dobra svojstva koja mogu biti bolja od svojstava pojedine faze u materijalu. Polimerni kompoziti mogu se podijeliti na temelju materijala za ojačanje u dvije skupine. To su polimeri ojačani vlaknima (FRP) i polimerni materijali ojačani česticama (PRP).

Polimerni materijali ojačani vlaknima (FRP) sastoje se od vlakana koja imaju visoku čvrstoću i modul. Vlakna se mogu vezati na matricu, gdje je međufaza granica između vlakana i matrice koja ima različita fizikalna i kemijska svojstva. Polimerni kompoziti ojačani česticama (PRP) mogu sadržavati keramiku, male mineralne čestice, metalne praškove kao što su aluminijski materijali, polimeri i čađa. Čestice se koriste za povećanje modula i smanjenje duktilnosti matrice. Također smanjuju i troškove kompozita.

U posljednjem desetljeću u industrijskoj proizvodnji termoplastičnih kompozita sve se više primjenjuju različita vlakana [13-16].

2.3. Polietilen (PE)

PE je sintetski termoplastični polimer koji u svojoj strukturi sadrži monomer etilena. Najčešće je korišten polimer u svijetu i vodeći je zbog brojnih razloga kao što su dobra žilavost, visoko prekidno istezanje, dobra kemijska otpornost, izvrsna vodena i dobra barijerna svojstva na kisik, mali koeficijent trenja, jednostavnost obrade, niska električna vodljivost, lagan je i niske je cijene. PE se koristi za proizvodnju ambalažnih filmova, plastičnih vrećica za hranu te mnogih drugih proizvoda.

Važno je napomenuti da su njegova mehanička i barijerna svojstva u velikoj mjeri ovisna o njegovoj strukturi. Duge lančane molekule u kojima su atomi vodika vezani na ugljikov osnovni lanac mogu se proizvesti u ravnom ili razgranatom obliku. Razgranatu strukturu ima polietilen niske gustoće (LDPE) ili linearni polietilen niske gustoće (LLDPE),

dok linearnu strukturu ima polietilen visoke gustoće (HDPE) i polietilen ultravisokih molekulskih masa (UHMW-HDPE) [17].

Polietilen nalazi svoju primjenu i kod proizvodnje cijevi, ploča, spremnika i drugih proizvoda, a također i kao električni izolacijski materijal kod žica i kablova zbog visoke dielektrične čvrstoće i vrlo male električne vodljivosti. Mehanička i fizikalna svojstva PE značajno ovise o stupnju i vrsti grananja, kristalnoj strukturi i molekulskoj masi.

Polietilen se uvelike koristi i za injekcijsko oblikovanje materijala jer ima dobru toplinsku stabilnost i nije osjetljiv na vlagu te se koristi u proizvodnji igračaka, boca, spremnika, raznih kućnih potrepština i industrijskih dijelova [14].

2.3.1. Polietilenski kompoziti

Polietilenski kompoziti mogu sadržavati vlaknaste i / ili krute čestice punila. Polietilen se obično koristi kao matrica za pripremu kompozita s punilima u svrhu poboljšanja svojstava polimera. Mogu se koristiti prirodna ili sintetska vlakna. Dodavanjem punila mogu se smanjiti troškovi proizvodnje materijala, poboljšati krutost, trajnost i tvrdoća polimera [18].

Novi kompoziti koji uključuju PE kao matricu naširoko se koriste u mnogim materijalima gdje pružaju bolja mehanička i fizikalna svojstva u usporedbi sa samim polimerom. Polietilenski kompoziti mogu se koristiti za proizvodnju ambalaže, u automobilske industriji, u biomedicini itd. [14-16].

2.3.2. Klasifikacija PE ovisno o gustoći

Polietilen se može svrstati u nekoliko različitih kategorija ovisno o njegovoj gustoći i grananju. PE se, dakle, može podijeliti na polietilen niske gustoće (LDPE), polietilen visoke gustoće (HDPE), linearni polietilen niske gustoće (LLDPE), polietilen vrlo niske gustoće (ULDPE) i polietilen ultra niske gustoće (ULDPE) [14-16].

Općenito, najčešće korišteni PE su polietilen visoke gustoće (HDPE), polietilen niske gustoće (LDPE) i polietilen srednje gustoće (MDPE). Tablica 1 prikazuje vrijednosti gustoće za neke vrste PE.

Tablica 1. Vrijednosti gustoće i indeksa protoka taline za neke vrste PE

Vrsta PE	Gustoća (g cm ⁻³)	Indeks protoka taline (g/10 min)
HDPE	0,941 - 0,965	0,2 - 3,0
MDPE	0,926 - 0,940	1,0 - 2,0
LDPE	0,915 - 0,925	0,3 - 2,6
LLDPE	0,915 - 0,925	0,1 - 10,0
VLDPE	0,870 - 0,914	0,026 - 0,1

2.3.2.1. LDPE, MDPE i HDPE

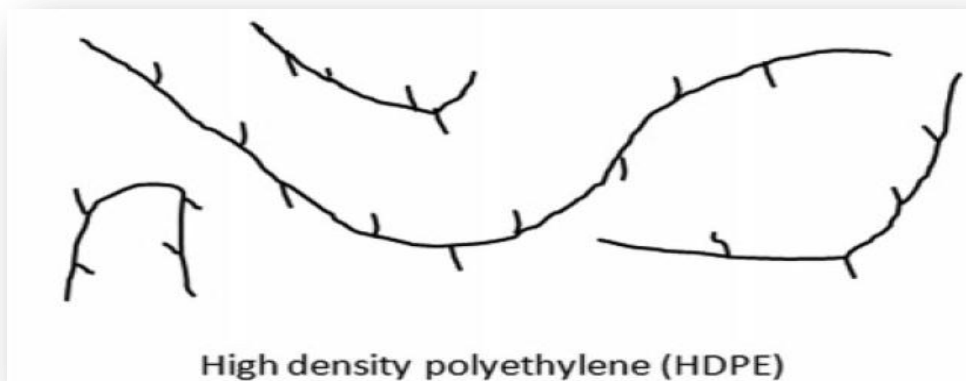
Polietilen niske gustoće (LDPE) je razgranat termoplastični polimer. Ima mnogo relativno dugih grupa na glavnom molekularnom lancu (slika 1). To sprječava da se molekule slažu i pakiraju usko jedna do druge. Nepravilno pakiranje uzrokuje nizak udio kristalichnosti. Polietilen niske gustoće je fleksibilan i ima malu rasteznu i tlačnu čvrstoću u odnosu na polietilen visoke gustoće (HDPE) zbog nepravilnog pakiranja polimernih lanaca. Općenito, LDPE se upotrebljava u materijalima za pakiranje hrane, proizvodnju raznih spremnika i u proizvodnji plastičnog filma kao što su plastične vrećice i folije.



Slika 1. Struktura LDPE

Polietilen srednje gustoće (MDPE) ima svojstava između LDPE i HDPE. Polietilen srednje gustoće ima dobru otpornost na udar, manju osjetljivost na ogrebotine i ima bolju otpornost na pucanje, ali nižu čvrstoću i tvrdoću od HDPE. Također je manje razgranat od LDPE, a više od HDPE. Obično se koristi u proizvodnji plinskih cijevi, vrećica, ambalaža itd.

Polietilen visoke gustoće (HDPE) sastoji se od dugih lanaca, bez velikih grananja, s manje od jednog bočnog lanca na 200 atoma ugljika u glavnom lancu. Dugi linearni lanci rezultiraju gustim slaganjem molekula i visokim stupnjem kristaličnosti zbog stereoregularnosti PE molekula. Polietilen visoke gustoće je krući od LDPE zbog većeg udjela kristaličnosti. Polietilen visoke gustoće koristi se za proizvodnju boca, raznih posuda, spremnika za smeće i vodovodnih cijevi [13,19-21].

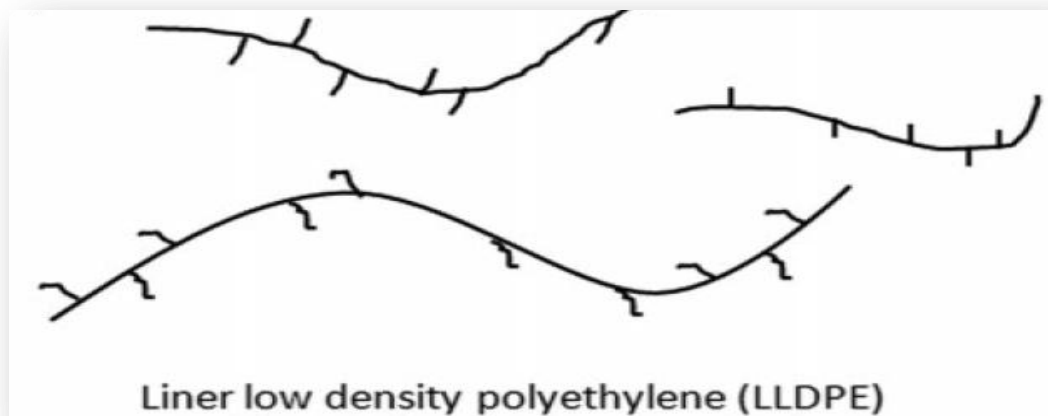


Slika 2. Struktura HDPE

2.3.2.2. LLDPE

Linearni polietilen niske gustoće (LLDPE) ima mnoga važna svojstva koja ga čine bitnom sirovinom u industriji polimera, a neka od njih su dobra mehanička svojstva, dobra električna i izolacijska svojstva, dobra otpornost na lom, otpornost na razne utjecaje okoliša i dobra svojstva kod oblikovanja filmova. Također ima dobru kompatibilnost s mnogim drugim polimerima. Jedan od nedostataka je što ima slabu udarnu otpornost.

Linearni polietilen niske gustoće dobiva se postupkom kopolimerizacije etilena i alfa olefina. LLDPE ima visok stupanj kristaličnosti i male je gustoće.



Slika 3. Struktura LLDPE

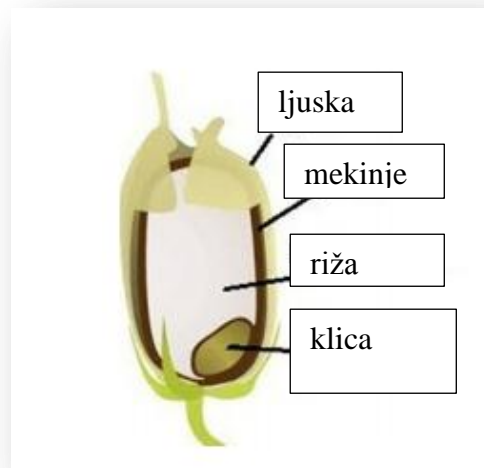
U posljednjem desetljeću linearni polietilen niske gustoće (LLDPE) postao je jedan od najraširenijih polimera u svijetu. U usporedbi s ostalim tipovima polietilena niske gustoće, kao što je radikalno proizveden visokotlačni polietilen niske gustoće (HPLDPE), LLDPE pokazuje bolja toplinska i mehanička svojstva.

LLDPE se koristi se u proizvodnji plastičnih vrećica i folija, igračaka, poklopaca, cijevi, kanti i spremnika, u oblaganju kablova, fleksibilnih cijevi itd. [22].

2.4. Rižine ljuskice

Rižine ljuskice (RLJ) su otpadni proizvod nakon obrade riže koji se sastoji od celuloze (25 do 35 %), hemiceluloze (18 do 21 %), lignina (26 do 31 %), silicijevog dioksida (15 do 17 %), otapala (2 do 5 %), a sadržaj vlage iznosi 5-10 % [23]. Silicijev dioksid (SiO_2) jedan je od sastavnih komponenata RLJ koji poboljšava mehanička svojstva kompozita.

Nedostatak kod korištenja rižinih ljuskica kao punila je relativno slaba kompatibilnost s hidrofobnim polimerom što dovodi do loših mehaničkih svojstava. Kao bi se poboljšala adhezija između matrice i vlakana dodaju se sredstva za modifikaciju površine [23].

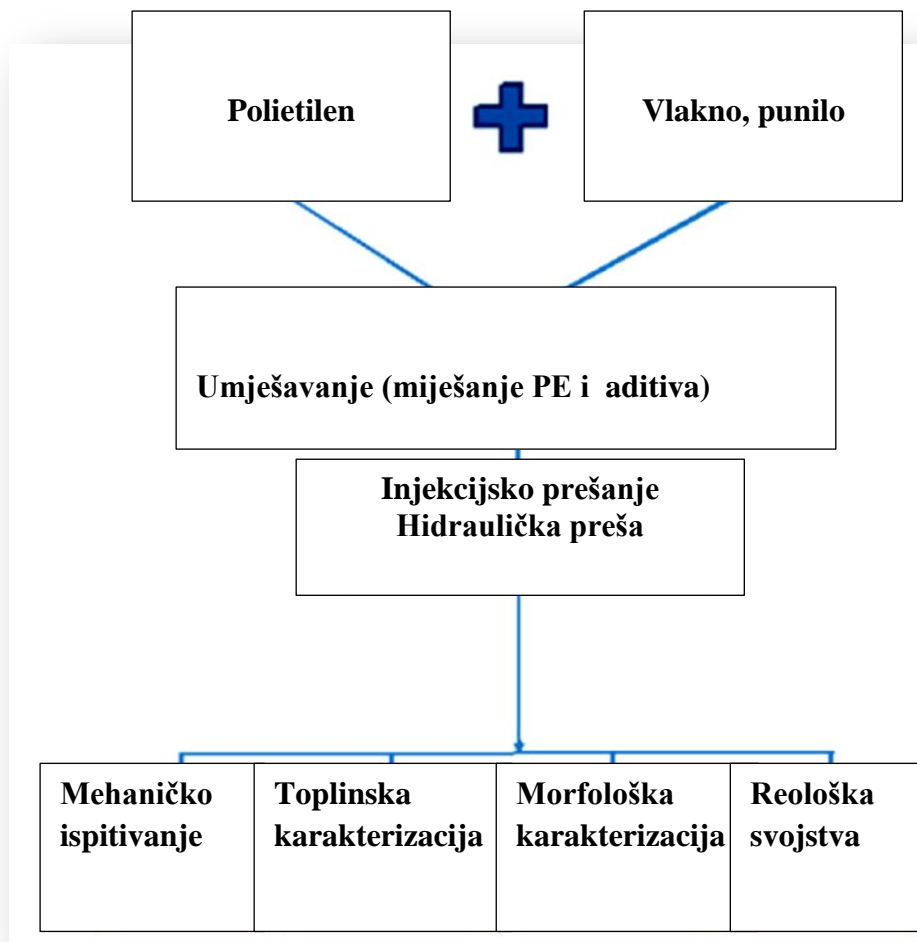


Slika 4. Struktura zrelog rižinog zrna

Zadnjih nekoliko desetljeća javlja se sve veći interes za eksploatacijom prirodnih vlakana kao ojačanja za polimerne materijale. Od raznih poljoprivrednih i agroindustrijskih otpada, RLJ su vrijedan agroindustrijski otpad koji ima potencijal za ojačavanje polimernih matrica za razvoj niza proizvoda [24-26]. One predstavljaju nejestivi zaštitni sloj jezgre i uvijek se uklanjaju i odvajaju od rižinog zrna. Dodatak RLJ u polimerne materijale ima prednost za okoliš, ali također je i sve veće zanimanje uporaba RLJ kao punila za ojačanje u svrhu razvoja novih kompozitnih proizvoda zahvaljujući njihovoj velikoj dostupnosti, niskoj cijeni i jedinstvenom sastavu. Međutim, jedno od glavnih ograničenja u pripremanju RLJ kompozita je, kao što je već rečeno, njihova slaba kompatibilnost s hidrofobnim polimerom zbog njihovog hidrofilnog karaktera i prisutnosti voskova i prirodnih masti. Loša kompatibilnost onemogućuje međufazno lijepljenje i vlaženje. Kako bi se poboljšala kompatibilnost između materijala za punjenje i matrice, predložena je upotreba kompatibilizatora ili sredstava za vezanje [24,27].

2.5. Priprava PE kompozita

Ekstruzija, injekcijsko prešanje i prerada u kalupu su najčešće korišteni postupci prerade termoplastičnih kompozita ojačanih prirodnim vlaknima (slika 5).



Slika 5. Shematski prikaz pripreme i karakterizacije PE kompozita

Nakon prerade uzorci se mogu izrezati u željenu veličinu i oblik prije početka karakterizacije, tj. ispitivanja uzoraka [28].

2.5.1. Postupci prerade PE kompozita

2.5.1.1. Ekstruzija

Ekstruzija je kontinuirani proces praoblikovanja protiskivanjem taljevine (taline) kroz mlaznicu (dizu). Istisnuti polimer očvršćuje u ekstrudat. Ovisno o vrsti polimera - kod plastomera istisnuti ekstrudat očvršćuje geliranjem i / ili hlađenjem. Kod duromera ekstrudat očvršćuje kemijskim reakcijama polimerizacije i umreživanja, dok ekstrudat od kaučukove smjese treba umrežiti. Ekstrudiranjem se prerađuju plastomeri i termoplasti, a dobivaju se razni proizvodi kao što su cijevi, štapovi, filmovi, folije i ploče, puni i šuplji profili, vlakna itd. Ekstrudiranje se također koristi za izolaciju kablova [28].

2.5.1.2. Injekcijsko prešanje

Injekcijsko prešanje je najvažniji i najsavršeniji ciklički (diskontinuirani) postupak prerade polimera prešanjem. Ovim postupkom prerađuju se plastomeri, elastomeri i duromeri. Polimerni materijal ubrizgava se iz jedinice za pripremu u temperiranu kalupnu šupljinu. Gotovi proizvod (otpresak) nastaje polireakcijom i / ili umreživanjem, geliranjem i / ili hlađenjem, nakon čega se vadi iz kalupne šupljine. Pri preradi polimernog materijala dolazi do promjene stanja materijala čvrsto-kapljevito-čvrsto. Uređaj za injekcijsko prešanje (injektor) s pužnim vijkom za ubrizgavanje sastoji se od lijevka kroz koji se dodaje polimerni materijal za prešanje u obliku granula u cilindar za taljenje, koji je opskrbljen grijačima i unutar kojeg se nalazi pužni vijak koji rotira i tali materijal, homogenizira ga i transportira do mlaznice - pomiče se naprijed-nazad pod odgovarajućim pritiskom. Na izlazu injektora nalazi se mlaznica (diza) na koju se nastavlja nepomični i pomični dio kalupa. Ubrižgavanjem pod pritiskom makromolekule se usmjeravaju prema mlaznici i iz mlaznice u kalup [28].

2.5.1.3. Rotacijsko oblikovanje

Rotacijsko kalupljenje ili rotacijsko oblikovanje jedno je od najvažnijih procesa proizvodnje šupljih plastičnih materijala. U tom procesu kalup se puni do polovice polietilenom u prahu, zatim se zatvori i podvrgne rotaciji u vertikalnom ili horizontalnom smjeru u komori za zagrijavanje na temperaturi od 200-400 °C. Prah u kalupu se počinje taliti zagrijavanjem na stjenkama kalupa te se potpuno centrifugalno rasprši i jednoliko prione uz stjenke kalupa nakon čega gelira. Kalup se zatim hladi, zaustavlja se rotacija i vadi se proizvod. Za hlađenje kalupa može se koristiti ventilator ili voda. Prednosti proizvodnje šupljih proizvoda rotacijskim oblikovanjem su kratko vrijeme i niski troškovi proizvodnje. Nedostak je ograničeni izbor kalupa. Polietilen je pogodan za rotacijsko oblikovanje zbog niskog tališta, niske cijene i dobre toplinske stabilnosti [28].

2.5.1.4. Lijevanje

Lijevanje je ciklički postupak praoblikovanja koji se provodi ulijevanjem niskoviskoznih tvari u temperirani kalup. Odljevak poprima oblik kalupne šupljine, a nastaje u kalupu isparavanjem otapala, geliranjem, kemijskim reakcijama, polireakcijama i / ili umreživanjem. Lijevaju se kapljeviti monomeri, disperzije, paste ili niskoviskozne taljevine. Proces lijevanja može se podijeliti na običan lijev i rotacijsko kalupljenje (lijevanje). Kod lijevanja kapljevutih monomera polimerni odljevak nastaje lančanom polimerizacijom. Postupkom običnog lijeva praoblikuju se plastomeri: PS, PA, PMMA, elastomeri: PU i silikoni i duromeri: epoksidi,

duromerni silikonski kaučuk. Kod elastomera i duromera dolazi do umreživanja [28].

2.6. Karakterizacija polimernih materijala

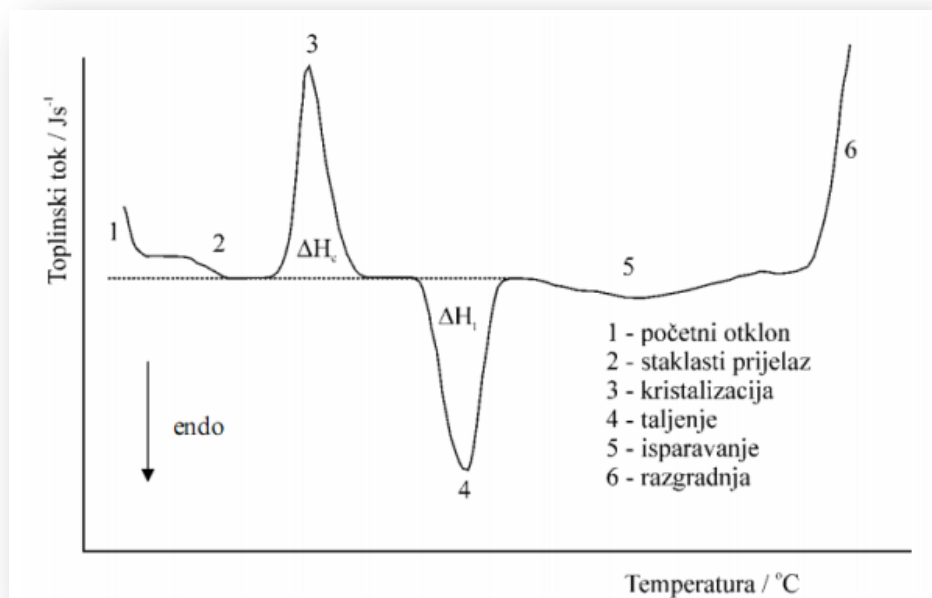
Karakterizacija materijala obično ima za cilj poboljšanje strukture materijala s ciljem postizanja što boljih svojstava [29,30]. Tehnike karakterizacije obično se koriste za određivanje molekulske mase, strukture, morfologije kao i toplinskih i mehanička svojstava.

2.6.1. Tehnike za karakterizaciju

2.6.1.1. Diferencijalna pretražna kalorimetrija, DSC

Kalorimetrija se sastoji u mjerenju emitirane i / ili apsorbirane topline tijekom termodinamičkih prijelaza ili kemijske reakcije. Diferencijalna pretražna kalorimetrija (DSC) mjeri, dakle, količinu apsorbirane ili emitirane topline između dva uzorka koji prolaze kroz ciklus grijanja i / ili hlađenja, odnosno mjeri se razlika toplinskog toka ispitivanog i referentnog materijala tijekom izlaganja materijala kontroliranom temperaturnom programu i atmosferi. Razlika u toplinskom toku predstavlja DSC signal. Mjereni i referentni uzorci moraju ostati na istoj temperaturi [31].

Za vrijeme DSC mjerenja nema, dakle, temperaturne razlike između ispitivanog i referentnog uzorka ($\Delta T = 0$), a da bi se to ostvarilo, uzorku treba dovesti ili odvesti određenu količinu topline. Zagrijavanjem ili hlađenjem uzorka javljaju se toplinski prijelazi kao npr. taljenje i kristalizacija što rezultira endotermnom ili egzotermnom promjenom. Količina topline (energije) koju je potrebno uzorku dovesti ili odvesti da bi se održala konstantna razlika temperatura između ispitivanog i referentnog uzorka registrira se kao pik na DSC krivulji, a ta vrijednost je u svakom trenutku ekvivalentna brzini apsorpcije ili oslobađanja energije u uzorku. Metodom diferencijalne pretražne kalorimetrije mogu se odrediti specifični toplinski kapacitet (C_p), promjena specifičnog toplinskog kapaciteta (ΔC_p), temperature faznih prijelaza (talište (T_t); staklište, (T_g); kristalište, (T_c)), topline faznih prijelaza (toplina kristalizacije (ΔH_c); toplina taljenja, (ΔH_t)), kao i podatci o kemijskim reakcijama (polimerizaciji, oksidaciji, razgradnji) [32].



Slika 6. Općenita DSC krivulja

Staklište (T_g) je temperatura karakteristična za amorfne ili djelomično 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 (ΔC_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.

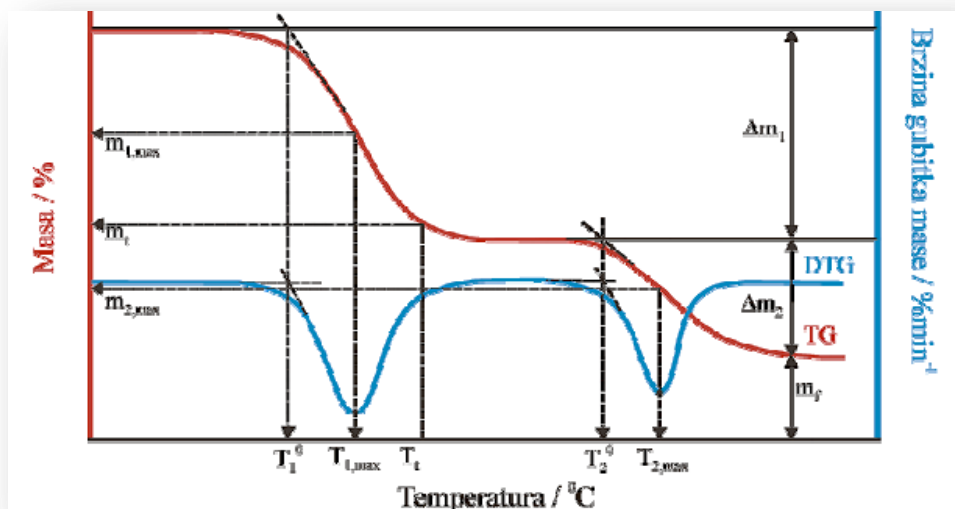
Talište (T_t) je karakteristika kristalinih polimera. To je fazni prijelaz prvog reda pri kojem se apsorbira toplina (porast entalpije). Talište čistih tvari je izotermno svojstvo, što znači da temperatura uzorka ne raste tijekom taljenja. Stoga se talište definira kao prva temperatura pri kojoj se javlja 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 (onset), ali ima na temperaturu maksimuma i površinu endoterme koja predstavlja toplinu taljenja, ΔH_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 (1 g) tzv. postupkom normalizacije, pri čemu se dobiju tzv. normalizirane krivulje [32].

2.6.1.2. Termogravimetrijska analiza, TGA

Termogravimetrijska analiza (TGA) je najčešće korištena tehnika za procjenu toplinske stabilnosti polimera koja podrazumijeva kontinuirano mjerenje promjene mase uzorka u funkciji vremena ili temperature. Ukoliko pratimo promjenu (gubitak) mase uzorka pri konstantnoj temperaturi u ovisnosti o vremenu govorimo o izotermnoj termogravimetriji, dok se promjena mase uzorka u funkciji temperature prati neizotermnom (dinamičkom) termogravimetrijom. Ova tehnika se može koristiti i za identifikaciju razgradnih produkata ukoliko se termogravimetrijski instrument poveže s masenim, plinskim ili infracrvenim spektrofotometrom. Toplinska stabilnost polimera i polimernih materijala najčešće se definira kao temperatura početka razgradnje uzorka pri određenoj programiranoj brzini zagrijavanja, ali kao karakteristične vrijednosti mogu se uzeti i temperature npr. 5% - tnog ili 10% - tnog gubitka mase.

Krivulja dobivena neizotermnom termogravimetrijskom analizom, termogravimetrijska (TG) krivulja, pokazuje niz manje ili više oštih gubitaka mase međusobno odvojenih platoima konstantne mase, a predstavlja promjenu mase uzorka u ovisnosti o temperaturi (slika 6). Deriviranjem TG krivulje dobije se tzv. DTG krivulja koja predstavlja ovisnost brzine promjene mase o temperaturi, a pokazuje seriju pikova koji odgovaraju pojedinim stupnjevima razgradnje uzorka.



Slika 7. Općenita TG i DTG krivulja

Najvažnije značajke TG i DTG krivulja (slika 7) su:

T° - temperatura početka razgradnje (onset) - određuje se kao sjecište tangenti povučenih uz baznu liniju i uz silazni dio DTG krivulje u točki minimuma / °C

T_{\max} – temperatura pri maksimalnoj brzini razgradnje - određuje se kao temperatura minimuma DTG krivulje / °C

α_m - konverzija pri maksimalnoj brzini razgradnje

m_f - konačna masa uzorka / g

R_{\max} – brzina gubitka mase uzorka / %

Δ_m – gubitak mase uzorka / g

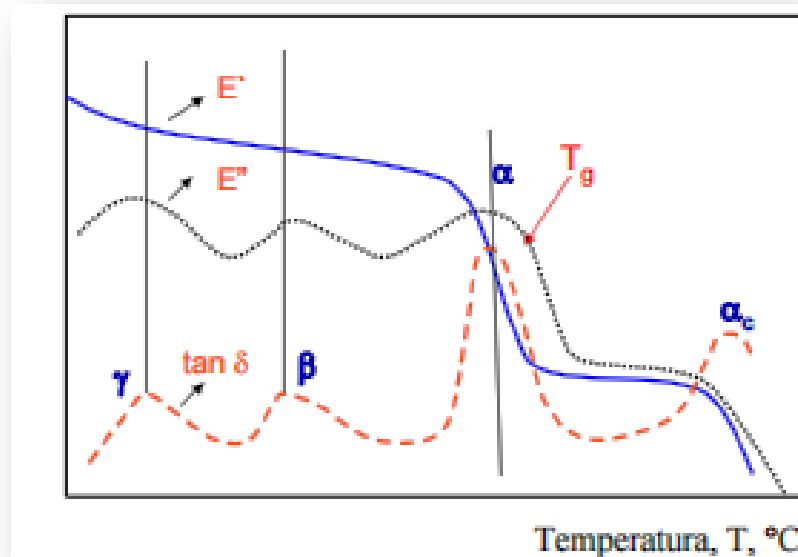
2.6.1.3. Dinamičko mehanička analiza, DMA

DMA je naziv instrumenta kod kojeg se uzorak mehanički deformira i mjeri se odziv (“odgovor”) materijala. Deformacija može biti u funkciji temperature ili vremena [33].

DMA je važna tehnika za mjerenje mehaničkih i viskoelastičnih svojstava materijala kao što su termoplastika, duromeri, elastomeri, keramika i metali. Tijekom DMA analize uzorak se podvrgava periodičnom naprežanju u jednom od nekoliko različitih načina deformacije (savijanje, zatezanje, smicanje i kompresija). Mjeri se modul kao funkcija vremena i temperature te se dobivaju informacije o faznim prijelazima. Tehnologija DMA savršeno je rješenje kada je potrebna maksimalna točnost i kada se moraju odrediti karakteristike materijala u širokom području krutosti i / ili frekvencijskom rasponu. Osim toga, tehnologija DMA iznimno je svestrana i stoga se primjenom DMA mogu odrediti karakteristike materijala čak i za tekućine ili pri specifičnim razinama relativne vlažnosti [33].

Pod pojmom dinamičko mehanička analiza podrazumijeva se određivanje dinamičko mehaničkih svojstava materijala. Dinamičko mehaničkom analizom materijala moguće je odrediti ovisnost njihovih dinamičko mehaničkih i strukturnih svojstava (kristaliničnost, orijentacija molekula, molekulna masa, umreženost, omekšavanje i sl.) o vanjskim parametrima, odnosno temperaturi, vremenu i frekvenciji deformacije, atmosferskim uvjetima i sl. Veliki je broj metoda koje se koriste za određivanje dinamičko mehaničkih svojstava materijala (modul pohrane (E'); modul gubitka (E''); tangens gubitka ($\tan\delta=E''/E'$)), no sve se one baziraju na mjerenju odziva (deformacije) materijala na primijenjeno cikličko naprežanje. Osim toga, treba naglasiti da su vrijednosti vibracijskih parametara kao što su amplituda,

frekvencija te način deformacije kod ovog tipa analize od velike važnosti. Za ispitivanje viskoelastičnih svojstava polimernih materijala vrlo je korisna metoda dinamičko mehaničke analize kod koje se deformacija i naprezanje mijenjaju sinusoidalno s vremenom.



Slika 8. Općeniti DMA spektar

Maksimumi na krivuljama E''/T i $\text{tg}\delta/T$ odgovaraju pokretanju kinetičkih jedinica u polimernom sustavu, tj. pokretanju segmenata makromolekule (kad se frekvencija instrumenta poklopi s frekvencijom kinetičke jedinice nastaje maksimum na krivulji. α maksimum najveće je intenzivnosti i odgovara pokretanju cijelog sustava, dok su β i γ maksimumi vezani za pokretanje manjih, kraćih kinetičkih jedinica (4-6 atoma i pokrajnjih skupina na glavnom lancu)) [33].

Komponenta naprezanja koja je u fazi s deformacijom naziva se modul pohrane (E'), a povezana je sa svojstvom elastične komponente u polimernom viskoelastičnom materijalu.

Komponenta naprezanja, vezana za viskoznu komponentu naziva se modul gubitka (E''). Modul gubitka je proporcionalan izgubljenoj mehaničkoj energiji, odnosno energiji koja se pri deformaciji zbog unutrašnjeg trenja u materijalu pretvara u toplinu.

Kut faznog pomaka ($\text{tan}\delta$) predstavlja energiju utrošenu na savladavanje trenja unutar kinetičkih jedinica, a definiran je omjerom modula gubitka i modula pohrane prema izrazu:

$\tan\delta = E''/E'$. Očito je da je kut faznog pomaka ili tangens gubitka ($\tan\delta$) jednak omjeru izgubljene energije uslijed trenja i maksimalne potencijalne energije očuvane u ispitivanom materijalu [33].

3. EKSPERIMENTALNI DIO

Eksperimentalni dio rada uključuje pripremu biokompozita na osnovi linearnog polietilena niske gustoće (LLDPE) i rižinih ljuskica (RLJ) te karakterizaciju priređenih biokompozita.

3.1. Materijali korišteni u radu

Priređeni su biokompoziti na osnovi linearnog polietilena niske gustoće (slika 9), LLDPE-EFDA 7047, proizvođač Equate Petrochemical Company, Kuwait, MFR=1,0 g / 10 min , gustoće $0,918 \text{ g/cm}^3$.

Kao punilo korištene su cijelovite rižine ljuskice, dakle neusitnjene (slika 10), porijeklo/mjesto: Kočani, Makedonija, tip riže: SANT ANDREA, Italija.



Slika 9. Granule LLDPE- EFDA 7047



Slika 10. Rižine ljuskice

3.2. Priprava LLDPE / RLJ biokompozita

Biokompoziti LLDPE / RLJ pripremljeni su umješavanjem RLJ u čisti LLDPE i to u udjelu RLJ od 10, 20, 30, 40 i 50 mas %. Rižine ljuskice pritom prethodno nisu bile usitnjavane, nego su umješane cijelovite. Umješavanje je provedeno u laboratorijskoj Brabender gnjetilici (slika 11) pri temperaturi od 170 °C u trajanju od 5 minuta.



Slika 11. Brabender gnjetilica

3.2.1. Priprava filmova

Filmovi LLDPE / RLJ biokompozita pripremljeni su prešanjem u hidrauličkoj preši Fontune, Holland (SRB 140, EC 320x320NB) (slika 12) pri temperaturi od 160 °C u trajanju od 5 minuta.



Slika 12. Hidraulička preša Fontune, Holland

3.3. Eksperimentalne tehnike korištene za karakterizaciju

3.3.1. DSC analiza

Fazni prijelazi (T_m), kristalište (T_c) te stupanj kristalnosti (χ_c) određeni su na diferencijalnom pretražnom kalorimetru Mettler Toledo DSC 822e (slika 13).



Slika 13. Mettler Toledo DSC 822e

Približno 10 mg uzorka zagrijano je od 25 °C do 150 °C brzinom zagrijavanja od 10 °C/min te je uzorak držan na toj temperaturi 10 minuta kako bi se "zaboravila" toplinska povijest uzorka u postupku 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. Kao inertni plin korišten je dušik (40 ml / min), a hlađenje na niske temperature provedeno je tekućim dušikom.

3.3.2. DMA analiza

Za mjerenje primarnih viskoelastičnih funkcija, modula pohrane (E') i modula gubitka (E''), korišten je dinamičko – mehanički analizator DMA 983, proizvođača TA instruments (slika 14).

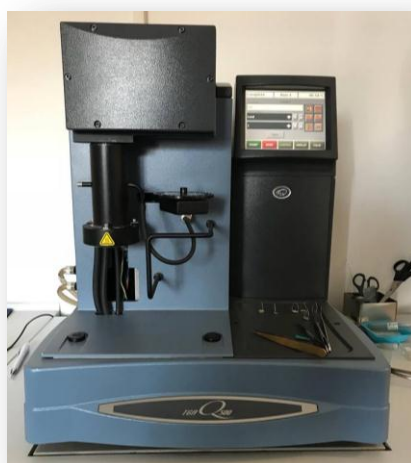
Mjerenja su provedena pri konstantnoj frekvenciji od 1 Hz, amplitudi od 0,3 mm i brzini zagrijavanja od 3 °C/min u temperaturnom području od -100 do 150 °C. Za hlađenje na niske temperature korišten je tekući dušik.



Slika 14. Dinamičko mehanički analizator DMA 983, TA instruments

3.3.3. TGA analiza

Ispitivanje toplinske stabilnosti čistog LLDPE i LLDPE / RLJ biokompozita provedeno je na TGA analizatoru Q500 proizvođača TA Instruments (slika 15). Približno 10 mg svakog uzorka analizirano je u struji dušika uz brzinu zagrijavanja od 10 °C/min. Mjerenje je provedeno u temperaturnom području od 25 do 600 °C.



Slika 15. Termogravimetar, Q500, TA Instruments

4. REZULTATI I RASPRAVA

4.1. Rezultati diferencijalne pretražne kalorimetrije, DSC

U cilju određivanja utjecaja dodatka RLJ i njihovog udjela na taljenje i kristalizaciju LLDPE provedena su DSC mjerenja. Ispitivani uzorci snimani su dvostrukim ciklusom zagrijavanja i hlađenja te su iz dobivenih mjerenja određeni fazni prijelazi (staklište (T_g), talište (T_m), kristalište (T_c) i toplina taljenja (ΔH_m). Stupanj kristalnosti (χ_c) čistog LLDPE i LLDPE / RLJ biokompozita s različitim udjelom RLJ izračunat je prema izrazu (1):

$$\chi = \left(\frac{\Delta H_m}{\Delta H^0_m * \left(1 - \frac{\%w(RLJ)}{100}\right)} \right) * 100 \quad (1)$$

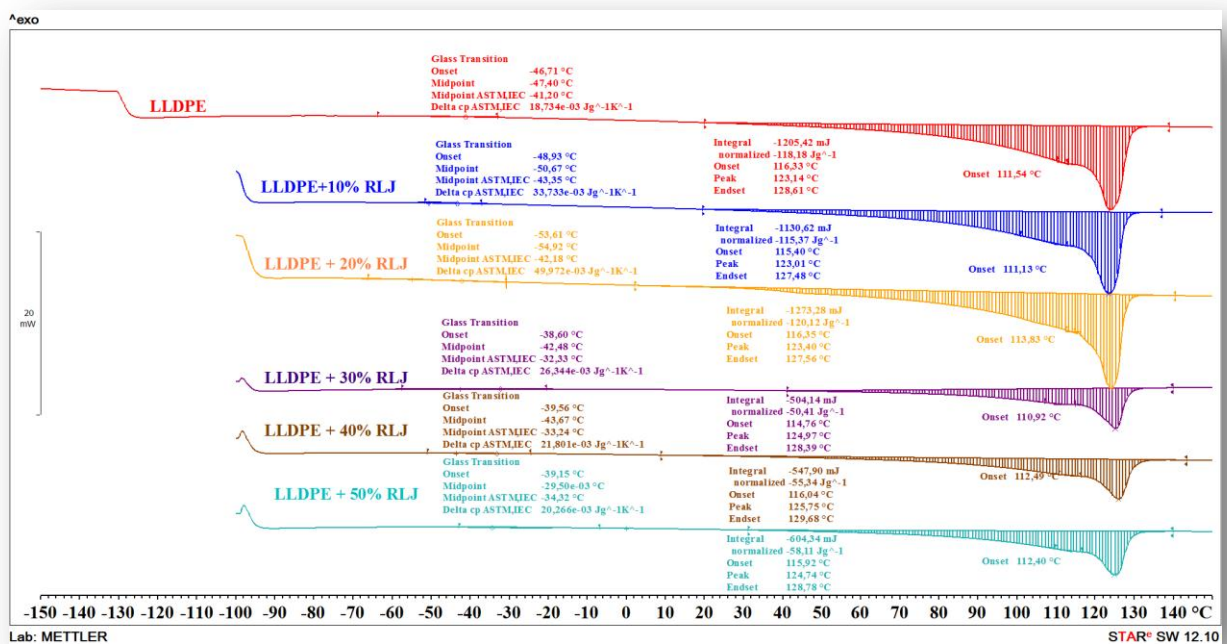
gdje je:

ΔH_m = entalpija taljenja očitana iz DSC krivulje zagrijavanja

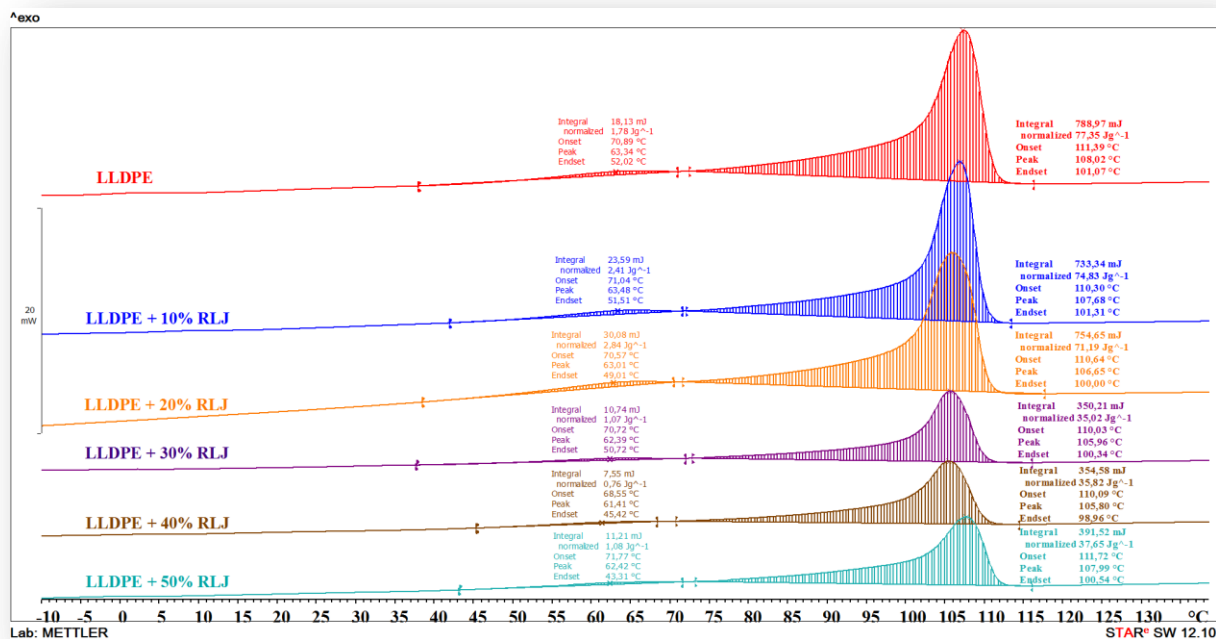
ΔH^0_m = entalpija taljenja za 100% kristalan LLDPE i iznosi $293,0 \text{ Jg}^{-1}$

$\%w$ (RLJ) = maseni udio rižinih ljuskica

Na slici 16 prikazane su DSC krivulje zagrijavanja, a na slici 17 DSC krivulje hlađenja čistog LLDPE i LLDPE / RLJ biokompozita s različitim udjelom rižinih ljuskica (RLJ). Vrijednosti staklišta, tališta, kristališta, entalpije taljenja te izračunati stupanj kristalnosti za sve uzorke navedene su u tablici 2.



Slika 16. DSC krivulja zagrijavanja čistog LLDPE i LLDPE / RLJ biokompozita



Slika 17. DSC krivulja hlađenja čistog LLDPE i LLDPE / RLJ biokompozita

Na slici 16 iz krivulja zagrijavanja čistog LLDPE i LLDPE / RLJ biokompozita s različitim udjelom rižinih ljuskica vidljivo je kako čisti LLDPE i biokompoziti imaju jedan endoterman pik koji odgovara taljenju kristalne faze LLDPE. Iz DSC krivulja i vrijednosti temperatura taljenja (T_m) navedenih u tablici 2 vidljivo je kako se temperatura taljenja s povećanjem udjela RLJ neznatno pomiče prema višim vrijednostima te se prema tome može zaključiti kako dodatak RLJ ne uzrokuje značajne promjene unutar kristalne faze LLDPE vezano za veličinu kristala i njihovu uređenost.

Povećanjem udjela RLJ u biokompozitu LLDPE / RLJ (10, 20 mas %), staklište (T_g) pomiče se prema nižim vrijednostima, pa se dolazi do zaključka kako rižine ljuskice ne stupaju u interakciju s LLDPE, dok povećanjem sadržaja RLJ (30, 40, 50 mas %) staklište raste, dakle uspostavljaju se interakcije, a upravo te interakcije između čestica punila i polimera smanjuju pokretljivost segmenata polimernog lanca.

Stupanj kristalnosti (χ_c) raste pri manjim udjelima RLJ u biokompozitima (10, 20 mas %) što znači da rižine ljuskice djeluju kao nukleacijski agens. Porastom sadržaja RLJ u biokompozitu (30, 40, 50 mas %) stupanj kristalnosti opada što se može povezati sa sadržajem silike u RLJ koja zbog svoje amorfne strukture može narušavati kristalnu strukturu

LLDPE. U tom slučaju ne djeluje kao centar nukleacije te dolazi do stvaranja nepravilnih i nesavršenih kristala s manjim stupnjem uređenosti.

Na slici 17 na krivuljama hlađenja uočava se egzotermni prijelaz vezan za kristalizaciju LLDPE. Kristalište (T_c) čistog LLDPE iznosi 108,02 °C. Povećanjem udjela RLJ u biokompozitu kristalište se pomiče prema nešto nižim temperaturama, a razlog tome je što prisutnost RLJ dovodi do kasnijeg početka kristalizacije LLDPE. Na DSC krivuljama hlađenja također se može uočiti još jedan egzotermni prijelaz koji se za čisti LLDPE nalazi na temperaturi od 63,34 °C, a koji se dovodi u vezu s umreženjima u LLDPE. Povećanjem udjela RLJ temperatura tog egzoternog prijelaza pomiče se prema nižim vrijednostima iz razloga što veći sadržaj RLJ u biokompozitu umanjuje mogućnost umreženja polimera.

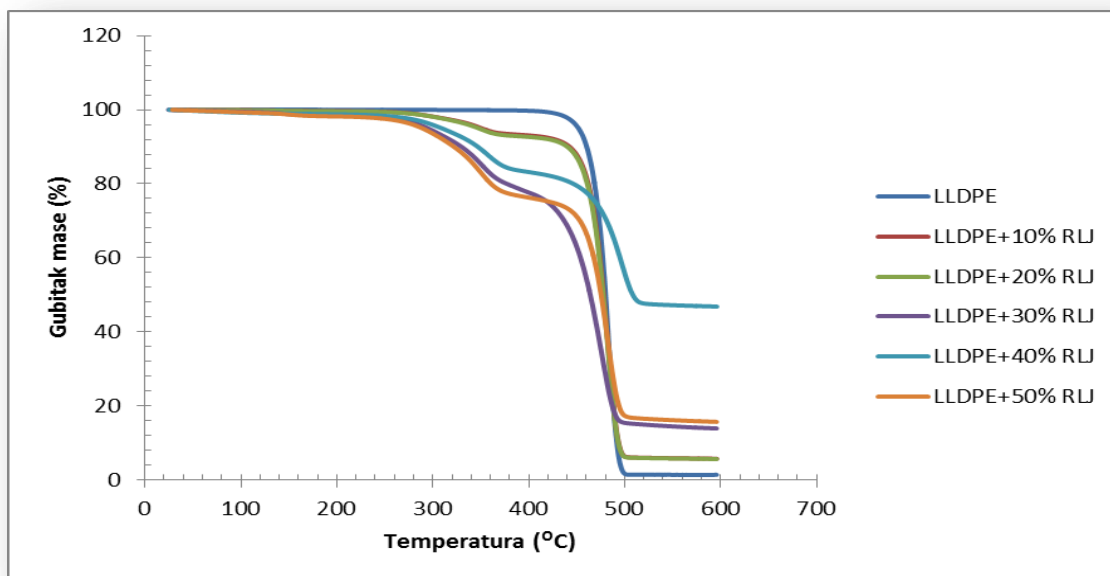
Tablica 2. Prikaz rezultata dobivenih DSC mjerenjem

Uzorak	Tg (°C)	Tm (°C)	Tc (°C)	ΔH_m (Jg ⁻¹)	χ_c (%)
LLDPE	-41,20	123,14	108,02	118,18	40,33
LLDPE + 10% RLJ	-43,35	123,01	107,68	115,37	43,75
LLDPE + 20% RLJ	-42,18	123,40	106,65	120,12	51,25
LLDPE + 30% RLJ	-32,33	124,97	105,96	50,41	24,58
LLDPE + 40% RLJ	-33,24	125,75	105,80	55,34	31,48
LLDPE + 50% RLJ	-34,32	124,74	107,99	58,11	39,67

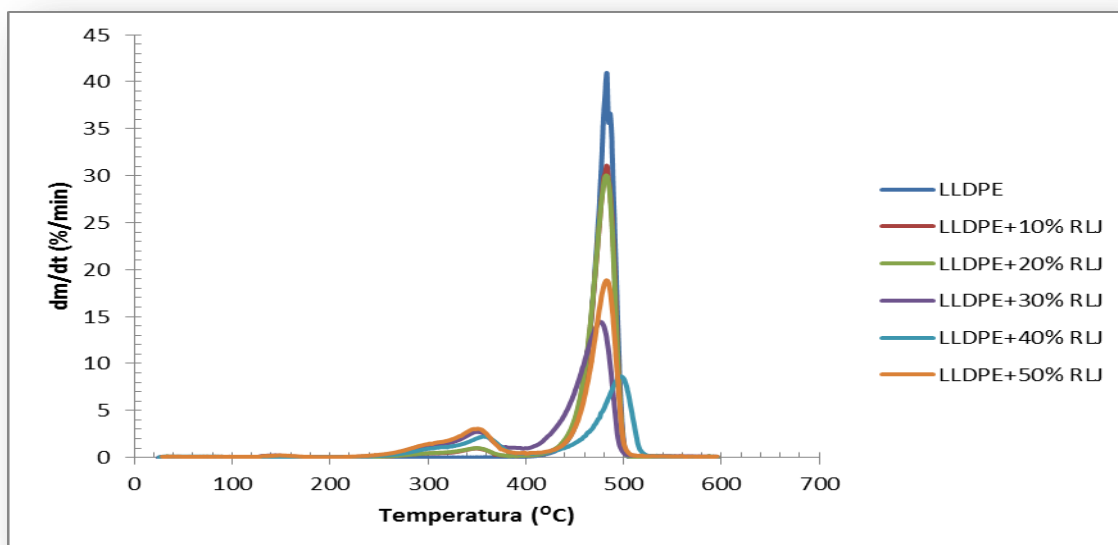
4.2. Rezultati termogravimetrijske analize, TGA

Termogravimetrijska analiza (TGA) je najčešće korištena tehnika za procjenu toplinske stabilnosti polimera koja podrazumijeva kontinuirano mjerenje promjene mase uzorka u funkciji vremena ili temperature. Ova tehnika uvelike je važna za određivanje maksimalne temperature kojoj se određeni polimerni materijal ili biokompozit može podvrgnuti, a da pritom ne dođe do razgradnje materijala. Upravo taj podatak ima veliku važnost u preradi i primjeni materijala.

Na slici 18 prikazane su TG krivulje za čisti LLDPE i LLDPE / RLJ biokompozite s različitim udjelom RLJ u biokompozitu dobivene u inertnoj atmosferi dušika, a na slici 19 DTG krivulje za iste uzorke.



Slika 18. TG krivulja čistog LLDPE i LLDPE / RLJ biokompozita



Slika 19. DTG krivulja čistog LLDPE i LLDPE / RLJ biokompozita

Na slici 18 može se uočiti kako se čisti LLDPE razgrađuje u jednom stupnju razgradnje i to u relativno malom temperaturnom intervalu. Naime, temperatura početka razgradnje (T_p) čistog LLDPE iznosi 451,5 °C, temperatura maksimalne brzine razgradnje (T_{max}) 482,9 °C,

dok je kraj razgradnje na temperaturi od 494,5 °C. Također, vidljivo je kako se čisti LLDPE razgrađuje gotovo u potpunosti gdje se bilježi gubitak mase od 98,54 %.

U tablici 3 navedene su dobivene vrijednosti za čisti LLDPE kao i za biokompozite LLDPE / RLJ s različitim udjelom RLJ. Biokompoziti LLDPE / RLJ razgrađuju se u dva stupnja razgradnje gdje se u prvom stupnju razgradnje na nižoj temperaturi odvija razgradnja rižinih ljuskica (T_{max1}), dok se u drugom stupnju razgrađuje polimerna matrica LLDPE (T_{max2}).

Povećanjem udjela RLJ u biokompozitu bilježi se pad toplinske stabilnosti materijala što se očituje u temperaturi početka razgradnje (T_p) koja poprima niže vrijednosti što dakle znači da do razgradnje dolazi pri nižim temperaturama.

Što je veći udio RLJ u biokompozitu, to je veći gubitak mase (Δ_{m1}) vezan za razgradnju rižinih ljuskica. Kako se povećava udio RLJ u biokompozitu, to je udio polimerne matrice LLDPE manji te se iz tog razloga bilježi manji gubitak mase (Δ_{m2}) vezan za razgradnju LLDPE.

Na slici 19 može se uočiti kako DTG krivulja za čisti LLDPE pokazuje jedan maksimum vezan za razgradnju LLDPE, dok DTG krivulje biokompozita LLDPE / RLJ pokazuju dva maksimuma od kojih je prvi, manji, vezan za razgradnju rižinih ljuskica, dok je drugi, najviši pik, vezan za razgradnju LLDPE, a nalazi se na višim temperaturama.

Biokompoziti se ne razgrađuju u potpunosti, a to nam govori podatak o ostatku na 600 °C izražen u postotcima (%) koji je vezan za siliku (SiO_2) prisutnu u rižinim ljuskicama. Povećanjem udjela RLJ u biokompozitu LLDPE / RLJ, ostatak na 600 °C bilježi porast zbog većeg sadržaja rižinih ljuskica, odnosno SiO_2 .

Tablica 3. Prikaz rezultata dobivenih TG analizom

Uzorak	T _p (°C)	T _k (°C)	Δm1 (%)	Δm2 (%)	T _{max1} (°C)	T _{max2} (°C)	Ostatak na 600 °C
LLDPE	451,5	494,5	/	98,54	/	482,9	1,410
LLDPE+10% RLJ	350,4	495,6	4,463	87,30	349,3	482,8	5,774
LLDPE+20% RLJ	347,3	494,4	5,279	86,68	350,9	482,3	5,679
LLDPE+30% RLJ	293,9	490,3	19,730	64,05	351,6	475,9	13,960
LLDPE+40% RLJ	309,0	510,3	15,400	36,30	357,0	497,3	46,880
LLDPE+50% RLJ	288,2	494,0	22,250	59,68	349,9	482,6	15,760

4.3. Rezultati dinamičko mehaničke analize, DMA

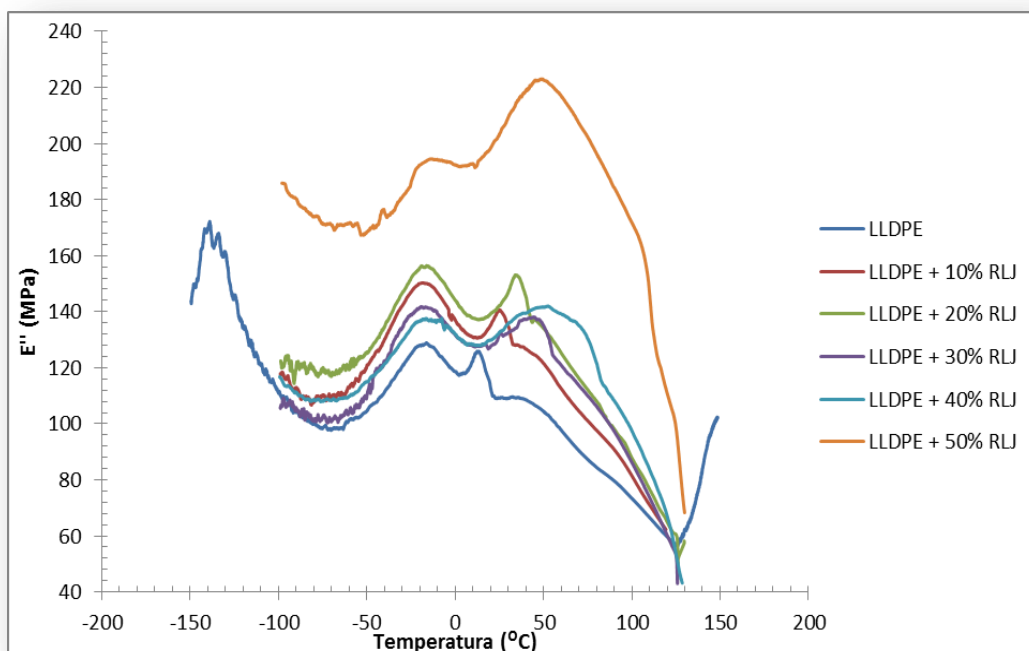
Dinamičko mehaničkoj analizi podvrgnut je uzorak čistog LLDPE kao i LLDPE / RLJ biokompoziti gdje dinamičko mehanička svojstva ovise o prirodi polimera i interakcijama između punila (RLJ) i polimerne matrice (LLDPE) te disperziji i orijentaciji punila. Komponenta naprezanja koja je u fazi s deformacijom naziva se modul pohrane (E'), a povezana je sa svojstvom elastične komponente u polimernom viskoelastičnom materijalu, dok se komponenta naprezanja vezana za viskoznu komponentu naziva modulom gubitka (E''). Modul gubitka je proporcionalan izgubljenoj mehaničkoj energiji, odnosno energiji koja se pri deformaciji zbog unutrašnjeg trenja u materijalu pretvara u toplinu.

Dinamičkom mehaničkom analizom materijala određuje se ovisnost njihovih dinamičko mehaničkih i strukturnih svojstava (kristaliničnost, orijentacija molekula, molekulska masa, umreženost, omekšavanje i sl.) o vanjskim parametrima, odnosno temperaturi, vremenu i frekvenciji deformacije, atmosferskim uvjetima i sl. što se uočava na dobivenom staklištu (T_g) te visini i širini pika modula gubitka (E'') u području staklastog prijelaza.

Na slici 20 te iz vrijednosti navedenih u tablici 4 može se uočiti kako se dodatkom rižinih ljuskica staklišta (T_g) pomiče prema nižim vrijednostima što dovodi do zaključka da ne dolazi do uspostavljanja interakcija između rižinih ljuskica i polimerne matrice LLDPE koje bi smanjile pokretljivost segmenata polimernog lanca, već se sniženje staklišta može povezati sa sadržajem silike u RLJ koja ima amorfnu strukturu i povećava pokretljivost amorfne faze. Dodatkom većeg sadržaja RLJ (50 mas %) staklišta se povećava iz čega se može zaključiti kako

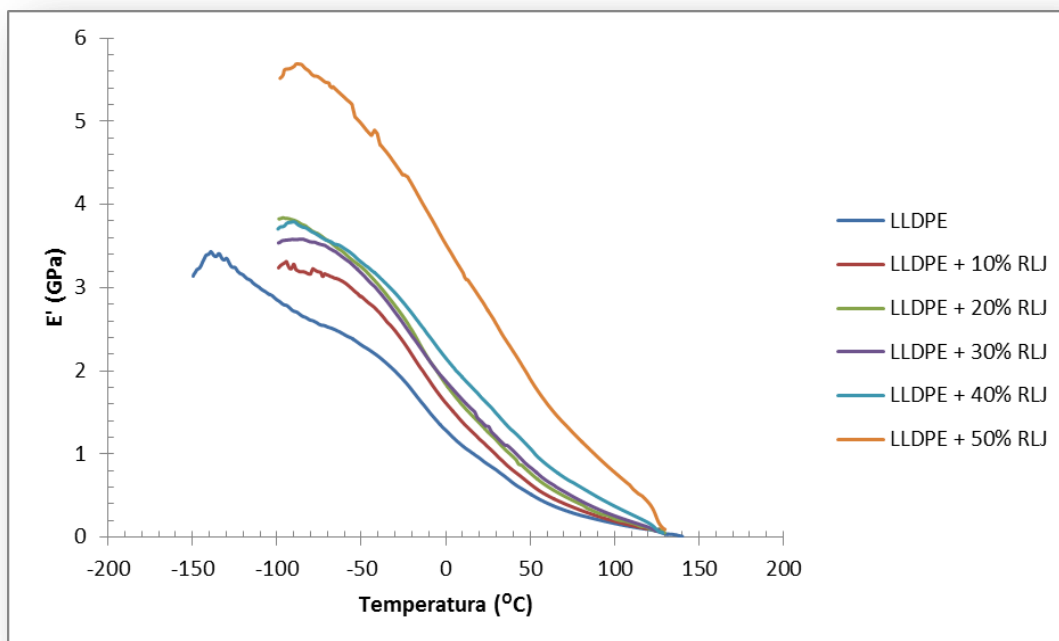
tek pri većem udjelu RLJ u biokompozitu dolazi do uspostavljanja interakcija između rižinih ljuskica i polimerne matrice LLDPE. Upravo te interakcije smanjuju pokretljivost segmenata polimernog lanca.

Na DMA krivuljama gubitka na slici 20 također se javlja još jedan pik koji je vezan za kristalnu fazu LLDPE u amorfnj fazi. Povećanjem udjela rižinih ljuskica u biokompozitu temperatura tog maksimuma ($T_{1 E''}$) pomiče se prema višim vrijednostima te se povećava i intenzitet relaksacijskog maksimuma.



Slika 20. Krivulje modula gubitka u ovisnosti o temperaturi

Na slici 21 prikazane su krivulje modula pohrane u ovisnosti o temperaturi te se može uočiti kako modul pohrane (E') pada porastom temperature za sve uzorke. Dodatkom i povećanjem udjela rižinih ljuskica u biokompozitu modul pohrane raste na gotovo cijelom temperaturnom području. U tablici 4 navedene su vrijednosti modula pohrane ($E'_{25^{\circ}\text{C}}$) pri 25 °C za čisti LLDPE kao i biokompozite LLDPE / RLJ. Dobivene vrijednosti pokazuju kako povećanjem udjela RLJ u biokompozitu modul pohrane raste, odnosno raste krutost materijala.



Slika 21. Krivulje modula pohrane u ovisnosti o temperaturi

Tablica 4. Prikaz rezultata dobivenih DMA analizom

Uzorak	$T_{g(E')}$ (°C)	$T_{1(E')}$ (°C)	$E'_{25^{\circ}C}$ (Gpa)
LLDPE	-16,6	12,6	0,8730
LLDPE + 10% RLJ	-17,2	25,4	1,086
LLDPE + 20% RLJ	-17,2	35,2	1,265
LLDPE + 30% RLJ	-18,0	44,4	1,327
LLDPE + 40% RLJ	-17,2	50,2	1,600
LLDPE + 50% RLJ	-14,6	48,2	2,727

5. ZAKLJUČAK

Povećanjem udjela RLJ u biokompozitu LLDPE / RLJ, temperatura taljenja (T_m) neznatno se pomiče prema višim vrijednostima te se prema tome može zaključiti kako dodatak RLJ ne uzrokuje značajne promjene unutar kristalne faze LLDPE.

Povećanjem udjela RLJ u biokompozitu LLDPE / RLJ kristalište (T_c) se pomiče prema nešto nižim temperaturama, a razlog tome je što prisutnost RLJ dovodi do kasnijeg početka kristalizacije LLDPE.

Stupanj kristalnosti (χ_c) raste pri manjim udjelima RLJ u biokompozitu (10, 20 mas %) što znači da rižine ljuskice djeluju kao nukleacijski agens. Porastom sadržaja RLJ u biokompozitu (30, 40, 50 mas %) stupanj kristalnosti opada što se može povezati sa sadržajem silike u RLJ koja zbog svoje amorfne strukture može narušavati kristalnu strukturu LLDPE.

Čisti LLDPE razgrađuje se u jednom stupnju razgradnje, dok se biokompoziti LLDPE / RLJ razgrađuju u dva stupnja razgradnje gdje se u prvom stupnju razgradnje na nižoj temperaturi odvija razgradnja rižinih ljuskica, dok se u drugom stupnju razgrađuje polimerna matrica LLDPE.

Povećanjem udjela RLJ u biokompozitu bilježi se pad toplinske stabilnosti materijala što se očituje u temperaturi početka razgradnje (T_p) koja poprima niže vrijednosti što znači da do razgradnje dolazi pri nižim temperaturama.

DMA analizom dobiveno je kako se dodatkom rižinih ljuskica staklište (T_g) pomiče prema nižim vrijednostima. Dodatkom većeg sadržaja RLJ (50 mas %) staklište se povećava iz čega se može zaključiti kako tek pri većem udjelu RLJ u biokompozitu dolazi do uspostavljanja interakcija između rižinih ljuskica i polimerne matrice LLDPE.

Povećanjem udjela RLJ u biokompozitu modul pohrane raste, odnosno raste krutost materijala.

6. POPIS SIMBOLA

ΔT – temperaturna razlika između ispitivanog i referentnog materijala, °C

C_p – specifični toplinski kapacitet, J kg⁻¹ K⁻¹

ΔC_p – promjena specifičnog toplinskog kapaciteta, J kg⁻¹ K⁻¹

T_m – talište, °C

T_g – staklište, °C

T_c – kristalište, °C

ΔH_c – entalpija kristalizacije, J mol⁻¹

ΔH_m – entalpija taljenja, J mol⁻¹

ΔH_m^0 – entalpija taljenja potpuno kristalnog polimera, J mol⁻¹

T_p – temperatura početka razgradnje, °C

T_k – temperatura završetka razgradnje, °C

T_{max} – temperatura maksimalne brzine razgradnje, °C

T_{max1} – temperatura maksimalne brzine razgradnje prvog segmenta, °C

T_{max2} – temperatura maksimalne brzine razgradnje drugog segmenta, °C

Δm_1 – gubitak mase prvog segmenta, %

Δm_2 – gubitak mase drugog segmenta, %

E' – modul pohrane, GPa

E'' – modul gubitka, MPa

$\tan\delta$ – tangens kuta gubitka

$T_{1 E''}$ – temperatura pika koji je vezan za kristalnu fazu unutar amorfne, °C

$E'_{25\text{ °C}}$ – modul pohrane pri 25 °C, GPa

7. LITERATURA

- [1] Tewari M., Singh V. K., Gope P. C., Chaudhary A.K., *Journal of Materials and Environmental Science* , 3(1),2012, p.171-184.
- [2] Lee S.T., Park C.B., Ramesh N.S., *Polymeric Foam in Science and Technology*, CRC Press.; 2006.
- [3] Shumigin D., Tarasova E., Krumme A., Meier P., *Materials Science*, 17 (1),2011, p. 32-37.
- [4] Huda M.S., Mohanty A.K., Drzal L.T.,*Journal of Material Science*, 40,2005, p. 4221 – 4229.
- [5] Prachayawarakorn J., Yaembunying N., *Journal of Science and Technology*, 27(2),2005, p. 343-352.
- [6] Ismail H., Mega L., *Polymer Plastic Technology Engineering*,2001, p. 463.
- [7] P.W. Balasuriya, L. Ye, Y.W. Mai, J. Wu, *J. Appl. Polym. Sci.* 83 (2002) 2505.
- [8] H. Demir, U. Atikler, D. Balkose, F. Tihminlioglu, *Compos. Part A* 37 (2006) 447.
- [9] H.S. Kim, H.S. Yang, H.J. Kim, B.J. Lee, T.S. Hwang, *J. Therm. Anal. Cal.* 81 (2005) 299.
- [10] A. Arbelaiz, B. Fernandez, J.A. Ramos, I. Mondragon, *Thermochim. Acta* 440 (2005) 103.
- [11] J. Son, H.J. Kim, P.W. Lee, *J. Appl. Polym. Sci.* 82 (2001) 2709.
- [12] V. Tserki, P. Matzinos, S. Kokkou, C. Panayiotou, *Compos. Part A* 36 (2005) 965.
- [13] 13. E. P. Ayswarya, K. F. Vidya Francis, V. S. Renju and E. T. Thachil: *Mater. Des.*, 2012, 41, 1-7.
- [14]X. Huang, Q. Ke, C. Kim, H. Zhong, P. Wei, G. Wang, F. Liu and P. Jiang: *Polym. Eng. Sci.*, 2007, 47, (7), 1052-1061.
- [15] K. M. Manu, S. Soni, V. R. K. Murthy and M. T. Sebastian: *J. Mater. Sci. Mater. Electron.*, 2013, 24, (6), 2098–2105.
- [16] L. Fang, Y. Leng and P. Gao: *Biomaterials*, 2005, 26, (17), 3471-3478.
- [17] S. Kayaisang, S. Saikrasun, and T. Amornsakchai, "Potential use of recycled PET in comparison with liquid crystalline polyester as a dual functional additive for enhancing heat stability and reinforcement for high density polyethylene composite fibers," *Journal of Polymers and the Environment*, vol. 21, no. 1, pp. 191– 206, 2013.

- [18] Q. Yuan, S. A. Bateman, S. Shen, C. Gloria-Esparza and K. Xia: *J. Thermoplast. Compos. Mater.*, 2013, 26, 130–143.
- [19] M. Polanen, M. Suvanto and T. T. Pakkanen: *Compos. Sci. Technol.*, 2013, 76, (4), 21-28.
- [20] K. Lozano, S. Yang and Q. Zeng: *J. Appl. Polym. Sci.*, 2004, 93, (1), 155-162.
- [21] S. Kanagaraj, R. Fatima Varanda, V. Tatiana Zhiltsova, S. A. Monica Oliveira and A. O. Jose: *Compos. Sci. Technol.*, 2007, 67, 3071-3077.
- [22] Nwanonenyi S.C., Obidiegwu M.U., Onuchukwu T.S., Egbuna I.C., *The International Journal Of Engineering and Science*, 2013, p. 2319-1813.
- [23] Siriwardena, S., Ismail, H., Ishiaku, U.S. and Perera, M.C.S. (2002). Mechanical and Morphological Properties of White Rice Husk Ash Filled Polypropylene/Ethylene-propylene-diene Terpolymer Thermoplastic Elastomer Composites, *Journal of Applied Polymer Science*, 85(2): 438-453.
- [24] Ndazi BS, Karlsson S, Tesha JV, Nyahumwa CW. Chemical and physical modifications of rice husks for use as composite panels. *Compos A Appl Sci Manuf* 2007;38(3):925–35
- [25] Arjmandi R, Hassan A, Majeed K, Zakaria Z. Rice husk filled polymer composites. *Int J Polym Sci* 2015. Article ID 501471.
- [26] Choi N-W, Mori I, Ohama Y. Development of rice husks–plastics composites for building materials. *Waste Manage (Oxford)* 2006;26(2):189–94.
- [27] Mohanty AK, Misra M, Drzal LT. Surface modifications of natural fibers and performance of the resulting biocomposites: an overview. *Compos Interfaces* 2001;8(5):313–43.
- [28] Govorčin Bajsić E., Skripta „Prerada polimera.
- [29] Mukherjee S, Gowen A A Review a recent trends in polymer characterization using non-destructive vibrational spectroscopic. modalities and chemical imaging. *Analytica Chimica Acta*. 2015; 895: 12-34.
- [30] Pethrick RA, Dawkins JW *Modern technique for polymer characterization* , Wiley 1999.
- [31] Manfred S *Polymer Surface and Interface Characterization Techniques; Polymer surfaces and interfaces Characterization, modification and applications*, Springer 2008; 1-6.

[32] Paić. A., Određivanje toplinskih karakteristika mješavina poli(3-hidroksibutirat) / poli(etilen-oksida), Kemijsko tehnološki fakultet, Split, 2010.

[33] Govorčin Bajsić E., Materijali za predavanje iz kolegija „Karakterizacija materijala“, DMA analiza, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb, 2015.

[34] Barić G., Iz svijeta plastike i gume, „Biorazgradljivi polimerni materijali“, Zagreb 2004

