

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

Brkić, Lana

Undergraduate thesis / Završni rad

2019

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://um.nsk.hr/um:nbn:hr:149:467468>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2024-07-23**



FKITMCMXIX

Repository / Repozitorij:

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



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE
SVEUČILIŠNI PREDDIPLOMSKI STUDIJ

Lana Brkić

ZAVRŠNI RAD

Zagreb, rujan 2019.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE
SVEUČILIŠNI PREDDIPLOMSKI STUDIJ

Lana Brkić

**UTJECAJ UDJELA RIŽINIH LJUSKICA NA MEHANIČKA SVOJSTVA
KOMPOZITA LINEARNI POLIETILEN NISKE GUSTOĆE
(LLDPE)/rižine ljuskice (RLJ)**

ZAVRŠNI RAD

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

Članovi ispitnog povjerenstva:

Prof. dr.sc. Emi Govorčin Bajsić, FKIT

Prof. dr. sc. Veljko Filipan, FKIT

Dr. sc. Vanja Gilja, FKIT

Zagreb, rujan 2019.

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

Također želim zahvaliti asistentici mag. ing. oecoing. Nikolini Mrkonjić na velikoj pomoći prilikom izrade ovog rada, uloženom vremenu i trudu i na svim korisnim savjetima.

Zahvaljujem se svojoj obitelji na neizmjernoj podršci i strpljenju tijekom studiranja.

SAŽETAK

Polietilen (PE) jedan je od najpoznatijih polimera današnjice s vrlo širokim spektrom primjene. Zbog dobrih mehaničkih svojstava, dobre prerade i fleksibilnosti primjenjuje se za izradu ambalažnoga materijala za prehrambene, farmaceutske, tekstilne i druge proizvode. Međutim, veliki nedostatak polietilena je nemogućnost njegove razgradnje u prirodi, što utječe na onečišćenje okoliša. Umiješavanje prirodnih punila i vlakana ne povećava samo biorazgradnju polietilena i time smanjuje njegov negativni utjecaj na okoliš, već ga čini i ekonomski isplativijim zbog lake dostupnosti i obnovljivosti prirodnih vlakana.

Cilj ovog rada bio je ispitati utjecaj udjela rižinih ljuskica i punila mikro TiO_2 na mehanička svojstva biokompozita linearni polietilen niske gustoće (LLDPE)/rižine ljuskice (RLJ). Pripremljeni uzorci biokompozita sadržavali su 10, 20, 30, 40 i 50 mas % rižinih ljuskica. Uzorci su pripremljeni umiješavanjem u Brabender gnjetilici, a mehanička svojstva ispitana su na univerzalnoj mehaničkoj kidalici.

Na osnovi dobivenih rezultata može se zaključiti da se dodatkom i povećanjem udjela RLJ smanjuju mehanička svojstva u odnosu na čisti LLDPE. Dodatakom 10 i 20 mas. % RLJ porastao je Young-ov modul u odnosu na čisti LLDPE, povećanje udjela RLJ dovodi do smanjenja Young-ovog modula. Prekidna čvrstoća i prekidno istezanje se smanjuju dodatkom RLJ. Dodatakom 5 mas % mikro TiO_2 dolazi do povećanja Young-ovog modula za čisti LLDPE i LLDPE/RH/ TiO_2 biokompozite dok su se vrijednosti prekidne čvrstoće i prekidnog istezanja smanjile.

Ključne riječi: biokompoziti, linearni polietilen niske gustoće (LLDPE), rižine ljuskice, TiO_2 , mehanička svojstva

ABSTRACT

Polyethylene (PE) is one of the best known polymers with a very wide range of applications. Due to its good mechanical properties, good processing and flexibility, it is used for the production of the packaging materials for food, pharmaceutical, textile and other products. However, a major drawback of polyethylene as synthetic polymer is its inability to decompose in nature, which greatly affects environmental pollution. Mixing PE with natural fillers and fibers increases the biodegradation of PE and reduces its negative impact on the environment, but also makes it economically viable because of the availability and reproducibility of natural fibers.

The aim of this work was to investigate the influence of the content of rice husk and filler micro TiO₂ on the mechanical properties of biocomposites linear low density polyethylene (LLDPE) / rice husk (RLJ). Prepared biocomposites contained 10, 20, 30, 40 and 50% wt. of rice husk. The samples were prepared by melt compounded in laboratory Brabender mixer and the mechanical properties were measured by universal mechanical machine.

Based on the results, it can be concluded that the incorporation of the RH into the LLDPE decreased the mechanical properties of the neat LLDPE. The results showed that the addition of 10 and 20 wt. % of RH increased the Young's modulus in the biocomposites. While increasing RH content in LLDPE biocomposites resulted in an decrease of the Young's modulus, as well as in the tensile strength and elongation at break. The addition of the TiO₂ increased Young's modulus of the neat LLDPE and LLDPE/RH/TiO₂ biocomposites and decreased tensile strength and elongation at break.

Keywords: biocomposite, linear low density polyethylene (LLDPE), rice husk, TiO₂, mechanical properties

SADRŽAJ

1.	UVOD	1
2.	TEORIJSKI DIO	2
2.1	BIORAZGRADNJA.....	2
2.2	KOMPOZITNI MATERIJALI.....	2
2.2.1.	BIOKOMPOZITI	3
2.3	LIGNOCELULOZA.....	5
2.3.1.	RIŽINE LJUSKICE (RICE HUSK).....	6
2.4	MATRICA KOD DRVNO-POLIMERNOG KOMPOZITA.....	7
2.4.1	POLIETILEN	8
2.5	TITANIJEV DIOKSID (TiO ₂).....	12
2.6	MEHANIČKA SVOJSTVA MATERIJALA.....	13
2.6.1	DEFORMACIJA NAPREZANJEM.....	13
3.	EKSPERIMENTALNI DIO.....	15
3.1.	MATERIJALI	15
3.2.	PRIPRAVA BIOKOMPOZITA.....	15
3.3.	ODREĐIVANJE MEHANIČKIH SVOJSTAVA.....	17
4.	REZULTATI I RASPRAVA	18
4.1.	MEHANIČKA SVOJSTVA KOMPOZITA.....	18
5.	ZAKLJUČAK	23
6.	LITERATURA.....	24
7.	ŽIVOTOPIS	26

1. UVOD

Posljedica današnjeg načina života i razvoja civilizacije je onečišćenje okoliša zbog odlaganja velikih količina otpada koji nastaje tijekom procesa proizvodnje, te nakon odlaganja plastičnog otpada nakon primjene. Važno je istaknuti da danas prevladala mišljenje kako je otpad najčešće važan izvor visokovrijednih sirovina iz kojih se različitim postupcima recikliranja dobiva novi proizvod, jer otpad čine različite vrste materijala kao što su metal, plastika, drvo i drvni proizvodi. U drvnoj industriji tijekom obrade u šumi i tijekom same prerade drva, nastaje drvni otpad koji je pogodan za recikliranje. Slično se može reći i za plastične materijale odnosno za plastični otpad. Plastični materijali su sintetski polimeri dobiveni različitim tehnološkim postupcima sinteze, a znatno se razlikuju po svojstvima od prirodnih polimera (celuloze, kože, svile, vune, prirodnog kaučuka...). Kako plastični materijali imaju široku primjenu kao ambalažni materijali, kao materijali u tekstilnoj industriji, graditeljstvu, medicini itd., pojavljuju se i velike količine otpada. Osnovni nedostatak plastičnih materijala je to što se nakon odlaganja ne uklapaju u prirodne tokove razgradnje, te dugo zaostaju nerazgrađeni u prirodi. Plastični otpad, jednako kao i drvni otpad, visoko je vrijedna sirovina za recikliranje. Jedan od pogodnih načina recikliranja je proizvodnja drvno-plastičnih kompozita.

Reciklirani drvni i polimerni materijali kao osnova za izradu biokompozita jeftiniji su i samim time je veća ekonomska isplativost korištenja takvih materijala. No valja napomenuti da su takvi materijali često drugačijih, nižih svojstava u odnosu prema izvornim (čistim) materijalima, pa je nužno daljnje istraživanje i pronalaženje novih područja primjene. [1]

Cilj ovog rada bio je izmjeriti mehanička svojstva biokompozita pripremljenih umješavanjem fino samljevenih rižinih ljuskica (RLJ) u linearni polietilen niske gustoće (LLDPE). Pripravljene su dvije skupine uzoraka, jedna bez, te jedna uz dodatak punila mikro TiO_2 . Prva skupina sastojala se od LLDPE i rižinih ljuskica u omjerima 90/10, 80/20, 70/30, 60/40 i 50/50, dok je u drugu skupinu uzoraka dodano i 5 mas.% mikro TiO_2 . Za ispitivanje mehaničkih svojstava korištena je univerzalna mehanička kidalica.

2. TEORIJSKI DIO

2.1 BIORAZGRADNJA

Biorazgradnja ili biodegradacija je proces tijekom kojeg se organske tvari razlažu uz pomoć mikroorganizama i njihovog enzimskog djelovanja prilikom čega im se bitno mijenja kemijska struktura. Produkti razgradnje su ugljični dioksid, voda, biomasa ili metan, te se takvi biopolimeri označavaju još kao kompostabilni. Najvažniji čimbenik koji utječe na biorazgradnju polimernih materijala je njihov kemijski sastav o kojem ovisi stabilnost funkcionalnih skupina, reaktivnost, proces bubrenja i hidrofilnost. Ostali važni čimbenici koji utječu na biorazgradnju su mehanička i fizikalna svojstva polimera kao što su molekulska masa, elastičnost, čvrstoća itd. Zahtjevi u standardima za mjerenje biorazgradljivosti variraju ovisno o državi i to od 60 do 90% razgrađene tvari u vremenu od 60 do 180 dana kompostiranja. Važno je napomenuti da je u odgovarajućim kompostirajućim uvjetima moguća potpuna razgradnja biodrazgradljivih polimera te da do nje dolazi već unutar nekoliko mjeseci. [2]

2.2 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. [3] Kompozitni materijali sastoje se od dvije faze, kontinuirane faze - matrice i diskontinuirane faze - punila ili ojačavala. Svrha punila je povećanje čvrstoće i tvrdoće materijala, te otpornosti na trošenje, dok matrica djeluje kao vezivo i drži zajedno grupe vlakana ili fragmente ojačavala, štiti ih od vanjskih utjecaja, daje vanjsku formu kompozitu, itd. Dok punilo može biti metalni ili anorganski materijal, kontinuirana faza je najčešće organski polimer koji se naziva „smola“. [4] Tipični kompozitni materijali uključuju:

- Kompozitni materijali u građevinarstvu, kao što su cement, beton
- Vlaknima ojačani polimeri
- Kompoziti metala
- Keramički kompoziti (kompozitni keramičkih i metalnih matrica)

Kompozitni materijali se obično koriste pri izgradnji zgrada, mostova i konstrukcija, kao što su brodski trupovi, oplata bazena, karoserije trkaćih automobila, tuš kabine, kade, spremnici, imitacije granita i sl. [5]

Svojstva samog kompozita ovise o: svojstvima matrice i ojačavala, veličini i raspodjeli komponenata, volumnom udjelu komponenata, obliku komponenata te o prirodi i jakosti veza između komponenata. Sve kompozite karakteriziraju neke zajedničke odlike koje ih izdvajaju od drugih materijala kao što su čvrstoća i krutost, mala gustoća i masa, otpornost na koroziju, kemijska inertnost, mogućnost obrade i oblikovanja u raznovrsne oblike.

Neke od prednosti kompozitnih materijala pred konvencionalnim materijalima su mogućnost izrade složenih oblika, smanjenje troškova naknadne obrade dijelova, mogućnost modifikacije u postupku proizvodnje, otpornost na koroziju, dimenzijska stabilnost pri radnim uvjetima te dizajniranje svojstava. [4]

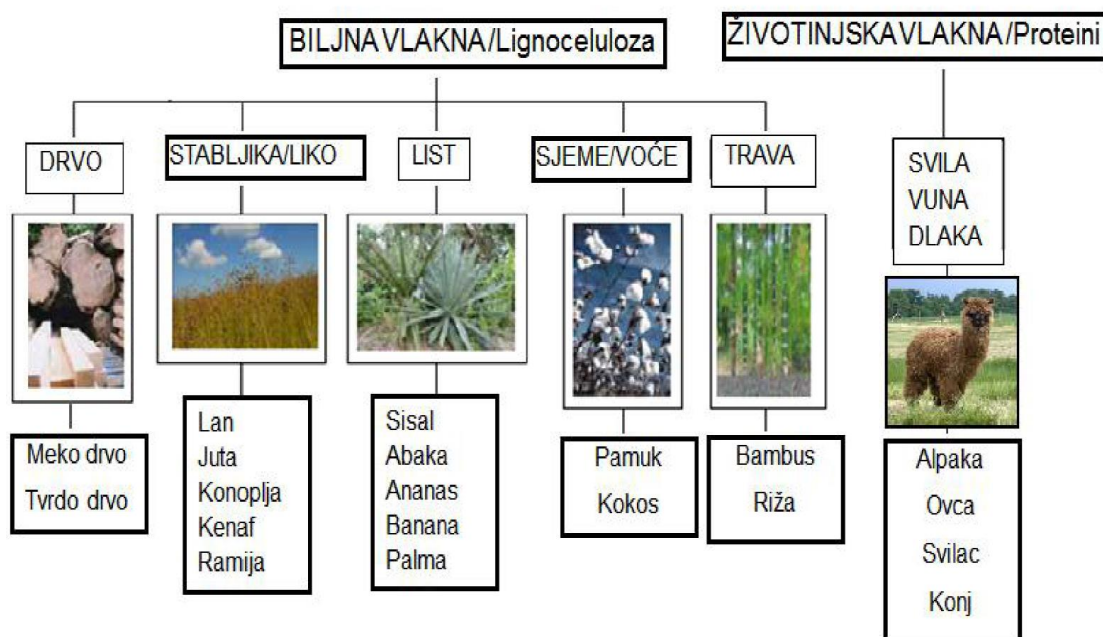
Jedan od velikih nedostataka kompozitnih materijala jest nemogućnost njihova recikliranja. Nakon isteka vijeka trajanja proizvoda, iz kompozitnih materijala trenutno nije moguće razdvojiti vlakna i matricu, niti ih reciklirati drugim metodama osim deponiranjem ili usitnjavanjem i odlaganjem. Biopolimerni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

Prirodna vlakna mogu biti biljnog (travke, slama, lišće, sjemenke,...) ili životinjskog podrijetla (vuna, dlaka, svila) (Slika 1.)



Slika 1. Prirodna vlakna/punila za ojačavanje [4]

Prirodna vlakna sve se češće upotrebljavaju zbog lake dostupnosti, niske cijene i malog utroška energije tijekom proizvodnje, male gustoće koja osigurava visoku specifičnu čvrstoću i krutost u usporedbi sa staklenim vlaknima, dolaze iz obnovljivih izvora i sigurne su za rukovanje i proizvodnju u odnosu prema sintetičkim vlaknima.

S druge strane prirodna vlakna imaju i svoje nedostatke. Zbog svoje higroskopne prirode upijaju vlagu, što ima za posljedicu smanjenje pora, slabljenje veza, a time i lošija mehanička svojstva kompozita, sklona su razgradnji na povišenoj temperaturi (od 90 do 200°C) kao i u prisutnosti mikroorganizama iz okoline, teško su raspršljiva raspoređena u polimernoj matrici te sadnja biljaka za izradu ojačala smanjuje zemljišta za sadnju prehrambenih sorti.

Usprkos nedostacima, prirodna vlakna sve češće zamjenjuju sintetska i staklena vlakna najviše zbog svoje obnovljivosti i mogućnosti recikliranja. Unaprijeđenja su potrebna na povećanju mehaničkih svojstava, ali i stabilnosti svojstava, kako bi mogla imati primjenu u konstrukcijskim aplikacijama. [4]

2.3 LIGNOCELULOZA

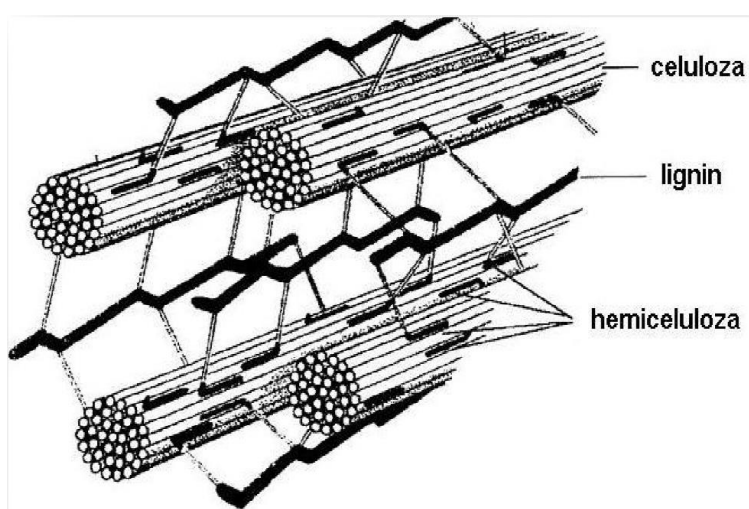
Lignoceluloza je jedan od najčešćih biopolimera u prirodi. Za razliku od zrna žitarica, u kojima je škrob najznačajniji ugljikohidrat, lignocelulozna biomasa sastoji se od celuloze (40-50%), hemiceluloze (25-35%) i lignina (15-20%). Podjela kompozita od celuloznih vlakana ovisi o podrijetlu vlakana te se dijele na drvno-plastične kompozite i nedrvne lignocelulozne materijale.

Pod pojmom „drvo“ najčešće se smatraju drvni produkti: drvno brašno, piljevina ili ostaci drvenastih poljoprivrednih biljaka. Drvno brašno kao punilo samo djelomično utječe na čvrstoću kompozita, dok se drvena vlakna mogu upotrebljavati i kao strukturni elementi čijim se dodatkom povećava čvrstoća i krutost kompozita.

Nedrvnim lignoceluloznim materijalom smatraju se vlakanca iz ostataka odrvenjelih jednogodišnjih i višegodišnjih poljoprivrednih biljaka (liko konoplje, lana, ramije, jute, ljuskice riže, kora kokosova oraha, listovi ananasa, sisala i dr.). Osnovna razlika između tih vlakana i vlakana drva jest njihov kemijski sastav. Iako su, poput drvnih, građena od tri osnovna elementa (celuloze, hemiceluloze i lignina), njihov udio je bitno drugačiji nego u cjelovitom drvu. Ta se razlika ponajprije odnosi na sadržaj lignina. Vlakna s većim udjelom lignina bolje reagiraju pri kemijskoj obradi, što izravno utječe na njihovu uporabu. Nedrvna prirodna vlakna mogu biti i do 30 puta veće duljine, barem duplo čvršća i tri puta kruća od drvnih vlakana. No takva su vlakna veće higroskopnosti od drvnih, termički su nestabilna, velikih varijacija u kvaliteti i teža za preradu zbog stvaranja nepovoljnih agregata pri miješanju s plastikom. Velik udio lignina u njihovoj strukturi rezultira kompozitima slabo otpornima na djelovanje UV zraka zbog fotorazgradnje zbog raspadanja lignina na vodotopljive produkte. Termička razgradnja tih vlakana pri proizvodnji kompozita dovodi do pogoršanja njihovih mehaničkih svojstava. Uz navedeno, termička razgradnja rezultira nizom štetnih plinova kad se kompoziti izrađuju na temperaturama višim od 200 °C, što može prouzročiti veliku poroznost, malu gustoću i smanjenje mehaničkih svojstava. Njihova najveća prednost, uz gotovo neograničen izvor, laku nabavljivost i nisku cijenu, jest činjenica da uporaba tih vlakana rezultira kompozitima manje gustoće (mase). [1]

2.3.1. RIŽINE LJUSKICE (RICE HUSK)

Rižine ljuskice nusprodukt su prerade i čišćenja rižina zrna nakon žetve. Svojstva rižinih ljuskica po mnogočemu su posebna, no ponajprije valja istaknuti njihov kemijski sastav, koji izravno uvjetuje ostala svojstva. Kemijski sastav ljuskica riže donekle je sličan drvu, točnije, ljuskice se sastoje od 28 – 48 % celuloze, 12 – 16 % lignina, 23 – 28 % hemiceluloze i otprilike 19 % silicija, odnosno silicijeva dioksida (SiO_2).



Slika 2. Kemijski sastav rižine ljuskice [7]

2.3.1.1. Svojstva rižinih ljuskica

Ljuskice imaju malu gustoću (manju od 150 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 gljiva 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, točnije, sadrži 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 za drvno-polimerne kompozite mnogo otpornijom na mikrobiološku razgradnju u usporedbi s drvom. No valja napomenuti da silicijev dioksid djeluje abrazivno na metalne površine pri preradi.

Kontrolirano spaljivanje rižinih ljuskica uz prisutnost zraka rezultira nastankom tzv. bijelog pepela, koji je gotovo u potpunosti (> 95 %) silicijev dioksid, 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.

Pepeo rižinih ljuskica kao punilo pridonosi termičkoj stabilnosti i mehaničkim svojstvima plastičnih materijala. U usporedbi s ostalim vrstama drvno-polimernih kompozita njihov je osnovni nedostatak neotpornost na ciklične 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.

Svojna čvrstoća i krutost osjetno se smanjuju nakon cikličnog izlaganja takvih kompozita povišenim temperaturama i povišenoj vlazi zraka.

Godišnja proizvodnja rižinih ljuskica veća je od 8 milijuna tona, što iznosi približno 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 matrice i sve se više koristi kao punilo za plastične materijale.

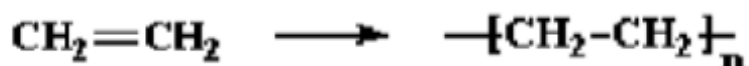
2.4 MATRICA KOD DRVNO-POLIMERNOG KOMPOZITA

Sintetski polimerni materijali se međusobno razlikuju prema kemijskom sastavu i dijele se na poliolefine, poliestere, poliamide, poliuretane, a prema strukturalnoj građi makromolekule dijele se na linearne, razgranate i umrežene. Nadalje, razlikuju se i prema mehaničkim svojstvima i dijele na poliplaste (plastičnih svojstva) i elastomere (elastičnih svojstva), a poliplasti se dalje dijele na plastomere (termoplaste) i duromere (termosete). Plastomeri su linearni i razgranati polimeri koji se mogu višestruko prerađivati u taljevini (ekstrudiranjem), bez većih posljedica na svojstva, dok se duromeri uopće ne mogu ponovno prerađivati. [8]

Za proizvodnju drvno-polimernog kompozita gotovo se isključivo rabe plastomeri, čija je temperatura prerade do 200 °C, i to najčešće polietilen, polipropilen i polistiren. Navedeno temperaturno ograničenje nije apsolutno zbog mogućnosti uporabe delignificirane celuloze, jer je lignin toplinski izuzetno osjetljiv dio drvne tvari, zatim zbog modifikacije i ojačanja celuloznih vlakana mineralima i zbog skraćanja vremena kontakta celuloze s rastopljenim polimerom u miješalicama i ekstruderima. Stoga se, osim navedenih polimera, za proizvodnju biokompozita mogu upotrijebiti i akrilo nitril-butadienstirenski terpolimer (ABS) te poliamidi (najloni). [1]

2.4.1 POLIETILEN

Polietilen (PE) je najjednostavniji polimerni ugljikovodik, ujedno i jedan od najpoznatijih polimera današnjice sa širokim spektrom primjene. Industrijski se proizvodi polimerizacijom etilena, a laboratorijski se može dobiti i od diazometana, CH₂N₂. [8]



Slika 3. Shematski prikaz polimerizacije etilena [9]

2.4.1.1 Svojstva polietilena

Jednostavna struktura makromolekula polietilena izgrađena od ponavljanih jedinica —CH₂—CH₂— omogućuje njegovu laganu kristalizaciju. Polietilen kristalizira iz otopine ili taline u uobičajenim uvjetima ortorombskom jediničnom ćelijom s planarnom, izduženom cik-cak, *trans*-konformacijom presavijajućih makromolekula, a o stupnju kristalne, odnosno amorfne faze ovise i osnovna svojstva materijala. Talište monokristalnog polietilena, dobivenog iz otopine, iznosi 143 °C i gustoća 1,002 g cm⁻³, dok je staklište amorfne faze -85 °C i gustoća 0,845 g cm⁻³. U komercijalnom polietilenu izmjenjuju se kristalna i amorfna područja (Slika 4.) izgrađujući različite morfološke tvorevine, najčešće sferolite. [8]




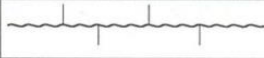
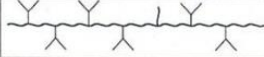
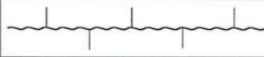
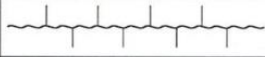
Slika 4. Shematski prikaz rasporeda makromolekula u polietilenu [8]

Zato je gustoća komercijalnih polietilena $0,910 - 0,980 \text{ g cm}^{-3}$ uz stupanj kristalnosti 40-90 %. Stupanj kristalnosti kao posljedica sređene, pravilne strukture, ovisi prije svega o građi samih makromolekula. Linearne polietilenske makromolekule sadrže i određen broj bočnih skupina koje mogu biti kratkolančane i dugolančane.

Kratkolančana razgranatost molekula polietilena sastoji se od butilnih, metilnih, etilnih i vinilnih skupina. Nastajanje kratkolančane granatosti zbiva se prijenosom vodikova atoma tijekom rasta polimernog lanca, a oduzimanjem vodikovog atoma nastaje dugolančana granatost.

Dugolančana granatost iznosi samo do dvije skupine po makromolekuli temeljnog lanca, ali bitno utječe na raspodjelu molekulskih masa te na njegova reološka i druga svojstva. Bočne skupine onemogućuju gusto slaganje lančanih segmenata, pa se s povećanjem granatosti smanjuje stupanj kristalnosti. Do granate strukture polietilena najviše dolazi procesom polimerizacije radikalskim mehanizmom, a neznatno uz stereospecifične inicijatore polimerizacije.

Na temelju molekulne strukture i svojstava, polietilen se kao konstrukcijski materijal svrstava u polietilen niske gustoće (*engl.* low density polyethylene, PE-LD), linearni polietilen niske gustoće (*engl.* linear low density polyethylene, PE-LLD) i polietilen visoke gustoće (*engl.* High density polyethylene, PE-HD). U manjim količinama također se proizvode i polietilen srednje gustoće (*engl.* Medium density polyethylene, PE-MDI), polietilen vrlo niske gustoće (*engl.* Very low density polyethylene, PE-VLD) i polietilen visoke gustoće i vrlo velikih molekulskih masa (*engl.* Ultra high molecular weight polyethylene, PE-UHMW). Shematski prikaz molekulnih struktura i raspona gustoće temeljnih vrsta polietilena prikazan je na slici 5. [8]

Naziv	Kratica	Struktura	Gustoća/(gem^{-3})
Polietilen visoke gustoće	PE-HD		0,941...0,960
Polietilen srednje gustoće	PE-MD		0,926...0,940
Polietilen niske gustoće	PE-LD		0,910...0,925
Linearni polietilen niske gustoće	PE-LLD		0,925...0,940
Polietilen vrlo niske gustoće	PE-VLD		< 0,910

Slika 5. Shematski prikaz strukture i gustoće temeljnih vrsta polietilena [8]

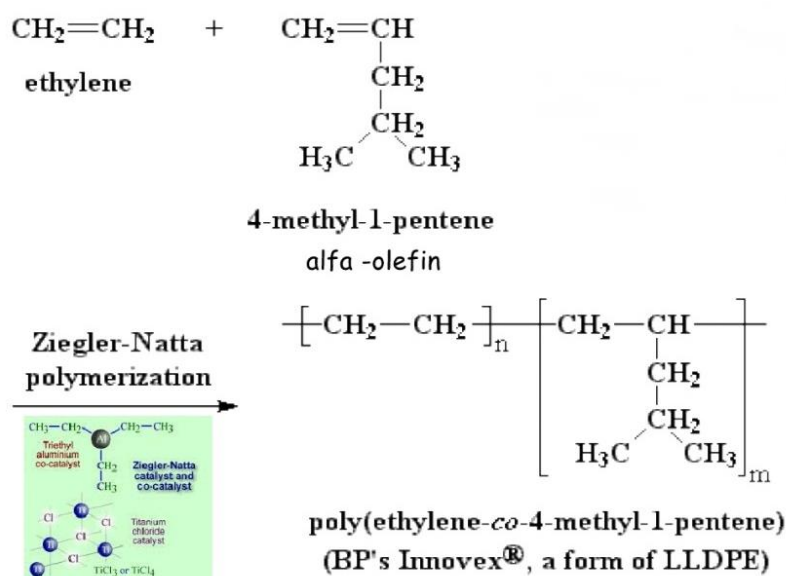
Polietilen je žilav materijal, velikog modula elastičnosti, voskastog izgleda i nepotpune prozirnosti. Povećanjem njegove gustoće linearno rastu modul elastičnosti i prekidna čvrstoća, povećavaju se krutost i tvrdoća površine, a postupno se smanjuje udarna žilavost. Puzanje također linearno raste s porastom kristalnosti polietilena. Osim morfološke građe, na svojstva polietilena utječu i veličina molekulskih masa te njihova raspodjela. Polietilen uske raspodjele molekulskih masa, kao što je PE-HD-a, dobre je udarne žilavosti i elastičnosti i pri nižim temperaturama. Taljevina polietilena široke raspodjele većine PE-LD-a niske je viskoznosti i pri visokim smičnim brzinama, što omogućuje laku preradljivost ekstrudiranjem i injekcijskim prešanjem.

Polietilen je općenito otporan na brojne kemijske supstancije, osim oksidirajućih kiselina, halogenih elemenata i malog broja ketona. Pri sobnoj temperaturi netopljiv je u svim otapalima, a bubri jedino duljim izlaganjem. Iznad 60 °C postupno se otapa u ugljikovodičnim i kloriranim otapalima (toluen, ksilen, tetralin i ugljikov tetraklorid). Zbog ugljikovodične prirode potpuno je postojan na utjecaj i adsorpciju vode. Unatoč dobroj kemijskoj postojanosti i duljim izlaganjem kemikalijama polietilen pokazuje određene fizikalne promjene. Tako organske tekućine i njihove pare utječu na neka njegova svojstva, posebice na svojstvo loma. Ta pojava naziva se „lom u mediju“ i jako je izražena pri istodobnoj izloženosti materijala mehaničkim naprezanjima i djelovanju takvog agensa. Dodatkom odgovarajućih elastomernih sastojaka ili komonomera kao što je vinil-acetat, taj se nedostatak polietilena može gotovo potpuno ukloniti.

Kad je izložen ultraljubičastom zračenju, polietilen je podložan procesima razgradnje, kemijskoj ili toplinskoj oksidaciji, posebice pri povišenim temperaturama. Te procese prati smanjenje molekulske mase, nastajanje niskomolekulskih i umreženih proizvoda uz znatno smanjenje mehaničkih i električnih svojstava. Toplinska razgradnja gotovo se potpuno sprječava dodatkom do 1% antioksidansa, dok se dodatkom oko 2% posebne vrste čađe znatno usporava proces fotooksidacije. [8]

2.4.1.2 Linearni polietilen niske gustoće, PE-LLD

Kopolimerizacijom etilenskog monomera s maksimalno do 10% alfa olefina (1-buten, 1-heksen, 1-okten) nastaje kopolimer koji ima kratke bočne grane ugljikovodika. Takav kopolimer naziva se linearni polietilen niske gustoće. British Petrol proizvodi takav PE-LLD uz katalizator 4-metil-1-penten i prodaje ga pod imenom Innovex. Njegovo dobivanje prikazano je na slici 6.



Slika 6. Shematski prikaz dobivanja PE-LLD [9]

PE-LLD odlikuje se kraćim granama pravilnije raspoređenim duž glavnog lanca, dok s PE-LD ima veći broj dužih grananja s razgranatim postranim lancima. Rezultat pravilnije strukture linearnog polietilena niske gustoće je viša kristalnost, ali i uža raspodjela molekulskih masa. Zbog velike žilavosti najčešće se upotrebljava za izradu filmova. Nedostatak mu je to što zahtjeva više temperature prerade, no to svojstvo moguće je ublažiti smjesama PE-LLD i PE-LD. [10]

2.5 TITANIJEV DIOKSID (TiO₂)

Kao punila u polimernim kompozitima vrlo je česta uporaba metalnih oksida i drugih anorganskih punila kao što su glina, silika, kalcijev karbonat te titanijev dioksid (slika 7.).



Slika 7. Titanijev dioksid [11]

Titanijev dioksid javlja se u tri kristalne modifikacije: mineral rutil (tetragonska struktura), mineral anatas (tetragonska struktura) i mineral brukit (romboedarska struktura). Rutil i anatas proizvode se industrijskim putem sulfatnim i kloridnim procesom te se potom koriste kao pigmenti i kao katalizatori.

TiO₂ ima vrlo široku primjenu. Zbog svoje velike pokrivne moći koristi se kao bijela boja (titanijevo bjelilo), zbog svoje netoksičnosti dio je mnogih kozmetičkih proizvoda, a koristi se i u farmaceutskoj industriji te prehrambenoj industriji kao umjetno bojilo za hranu. Zbog sposobnosti razgradnje gotovo svake organske tvari kada je izložen sunčevoj svjetlosti ili nekom drugom izvoru svjetlosti, mnoge tvrtke danas dobro zarađuju zahvaljujući njegovoj reaktivnosti, razvijajući širok spektar ekološki prihvatljivih proizvoda, uključujući samočišće tkanine, politure za automobile, premaze za stakla koji onemogućuju zadržavanje nečistoće i vode i mnoge druge proizvode za kućanstvo, automobile i industriju. [11]

U današnje vrijeme TiO₂ vrlo se često istražuje i koristi kao nano punilo u anorgansko-polimernim nanokompozitima. Svojstva poput fotokatalitičke aktivnosti, antibakterijskog djelovanja i mehanizma samočišćenja, prednosti su koje čine TiO₂ idealnim anorganskim ojačavalom u proizvodnji nanokompozitnih materijala s obećavajućim svojstvima i primjenom. Tako pripravljene nanokompozite karakteriziraju izvrsna mehanička svojstva, mala gustoća te smanjenje UV i toplinske razgradnje. [12]

2.6 MEHANIČKA SVOJSTVA MATERIJALA

Mehanička svojstva označavaju ponašanje materijala pod utjecajem nekog oblika mehaničkog naprezanja. Ta naprezanja u polimernim materijalima ovise najprije o kemijskoj prirodi, a zatim o strukturi njihovih makromolekula, kao što su molekulska masa i njena raspodjela, stupanj kristalnosti ili umreženosti, a značajno utječu i dodatci, osobito vrsta i količina omekšavala u plastomerima i punila u gumenim materijalima. Mehanička svojstva polimernih materijala određuju se statičkim i dinamičkim metodama djelovanjem relativno većih ili manjih sila deformacije. Do pucanja materijala djelovanjem i malih sila dolazi ako djeluju dulje vrijeme pri povišenim temperaturama, ili u cikličkim vremenskim razmacima, posebice u prisutnosti određenih organskih tekućina. Međutim, najkorisnija i najčešće primjenjivana metoda određivanja mehaničkih svojstava polimernih materijala je utvrđivanje ponašanja u uvjetima naprezanje-deformacija. [8]

2.6.1 DEFORMACIJA NAPREZANJEM

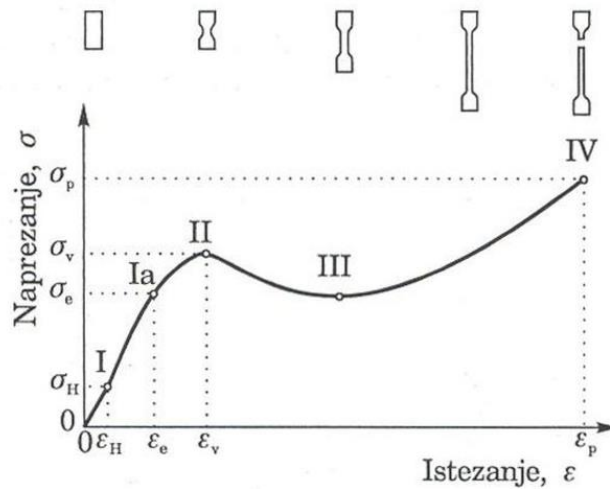
Najvažnija metoda utjecaja sile naprezanja na deformaciju i sklonost materijala prema lomu jest njezino djelovanje na produljenje ispitnog tijela, epruvete, nazvana i rastezno ispitivanje. Ta metoda daje uvid u cjelovito ponašanje materijala, od početnog, elastičnog istežanja, do konačnog pucanja, te se uspješno primjenjuje za gotovo sve vrste polimernih materijala. Utjecaj sile naprezanja (σ) određuje se na ukupno poduljenje (ε):

$$\varepsilon = l - l_0 / l_0$$

gdje je l početna, a l_0 konačna duljina ispitnog tijela, epruvete.

Karakteristična područja na deformacijskoj krivulji (slika 8.) ovise o vrsti materijala. Područje označeno s 0-I je područje proporcionalnosti naprezanja s deformacijom i odvija se prema Hookovu zakonu prema kojem je $\sigma = E\varepsilon$, gdje je E konstanta proporcionalnosti poznata kao Youngov modul ili modul elastičnosti. Točka II je maksimum krivulje nakon čega primjenom i male sile dolazi do velikog istežanja, pa se to područje (II-III) naziva područje „hladnog tečenja“. U tom području dolazi do orijentacije makromolekula u smjeru djelovanja sile uz

povećanje čvrstoće okomito na to djelovanje. U području III-IV, zbog promjena konformacija makromolekula i njihove orijentacije, povećava se naprezanje do točke pucanja (IV).



Slika 8. Deformacijska krivulja naprezanje-istezanje – karakteristična područja [8]

Ispitivanje se provodi na uređajima koji se nazivaju kidalice ili univerzalne ispitivalice, na kojima se epruvete kontinuirano vlačno opterećuju do loma. Pri ispitivanju se kontinuirano mjere sila i produljenje epruvete, te se pisačem registrira deformacijska krivulja. Operećenje se kod kidalice ostvaruje hidraulički ili mehanički. Epruvete se na mjestima zadebljanja („glava“ epruvete) učvršćuju u čeljusti kidalice, od kojih je jedna pomična, a druga nepomična. Prirast naprezanja u jedinici vremena pri rasteznom ispitivanju propisan je normom, a ovisi o modulu elastičnosti materijala koji se ispituje. [13]

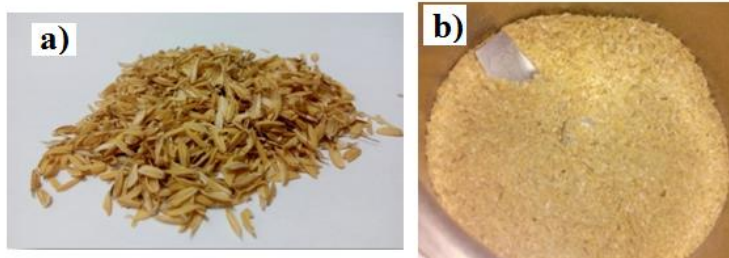
3. EKSPERIMENTALNI DIO

3.1. MATERIJALI

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 g/cm³. Kao punilo korištene su usitnjene rižine ljuskice. Na slici 10. prikazane su rižine ljuskice prije (a) i nakon (b) usitnjavanja.



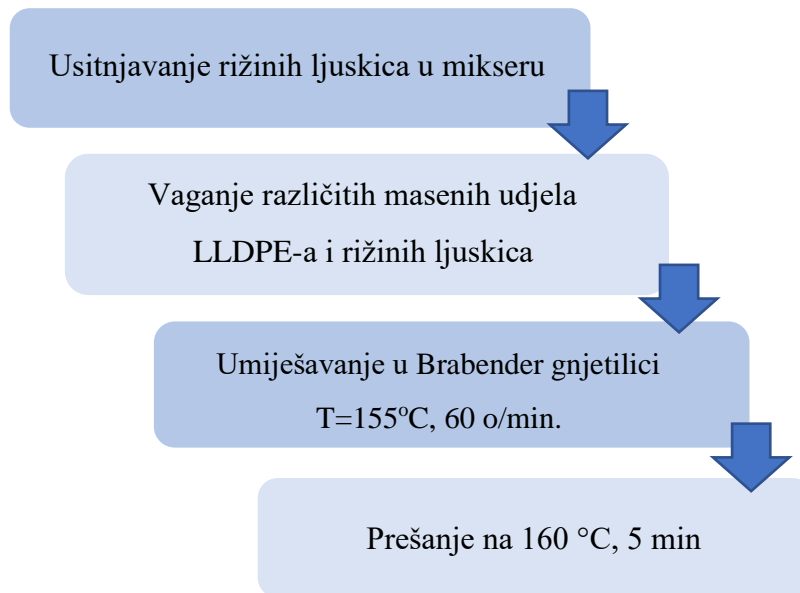
Slika 9. Granule LLDPE- EFDA 7047



Slika 10. Rižine ljuskice prije (a) i nakon (b) usitnjavanja

3.2. PRIPRAVA BIOKOMPOZITA

Tijek pripreme LDPE/RLJ biokompozita s udjelom rižinih ljuskica od 10, 20, 30, 40 i 50 mas% prikazan je na slici 11.



Slika 11. Dijagram tijeka priprave biokompozita

Prije vaganja, rižine ljuskice usitnjene su u mikseru IKA-WERKE M20 (slika 12).



Slika 12. Mikser IKA-WERKE M20.

Nakon vaganja polimerni biokompoziti pripravljeni su u Brabender gnjetilici (Slika 13) umješavanjem LLDPE-a s različitim udjelom rižinih ljuskica i 5 mas. % mikro TiO₂ pri temperaturi od 155 °C i brzini od 60 o/min kroz 5 minuta.



Slika 13. Brabender gnjetilica

Nakon umješavanja uzorci su rezani na sitne komade te isprešani u kalupu na hidrauličkoj preši Fontune, Holland (SRB 140, EC 320x320NB) (Slika 14). Prešanje je provedeno prvotnim predgrijavanjem materijala, te prešanjem 5 minuta pri 160 °C. Nakon zagrijavanja uzorci se hlade pomoću vode na 25 °C.



Slika 14. Hidraulička preša Fontune, Holland

3.3. ODREĐIVANJE MEHANIČKIH SVOJSTAVA

Mehanička svojstva čistog LLDPE-a i LLDPE/RLJ biokompozita bez i s dodatkom TiO₂ ispitana su prema standardu ISO 527 na univerzalnoj mehaničkoj kidalici marke ZWICK 1445. (Slika 15). U program računala unijeti su osnovni parametri: temperatura koja je iznosila 25°C, relativna vlažnost zraka od 70%, brzina istezanja od 50 mm/min, udaljenost između čeljusti kidalice iznosi 50 mm, dimenzije epruvete (filmovi) bile su 100.00 mm x 10.0 mm x 1.0 mm. Ispitivanja se provode na 5 epruveta, a kao rezultat je prikaz prosječno dobivenih vrijednosti mjerenja.

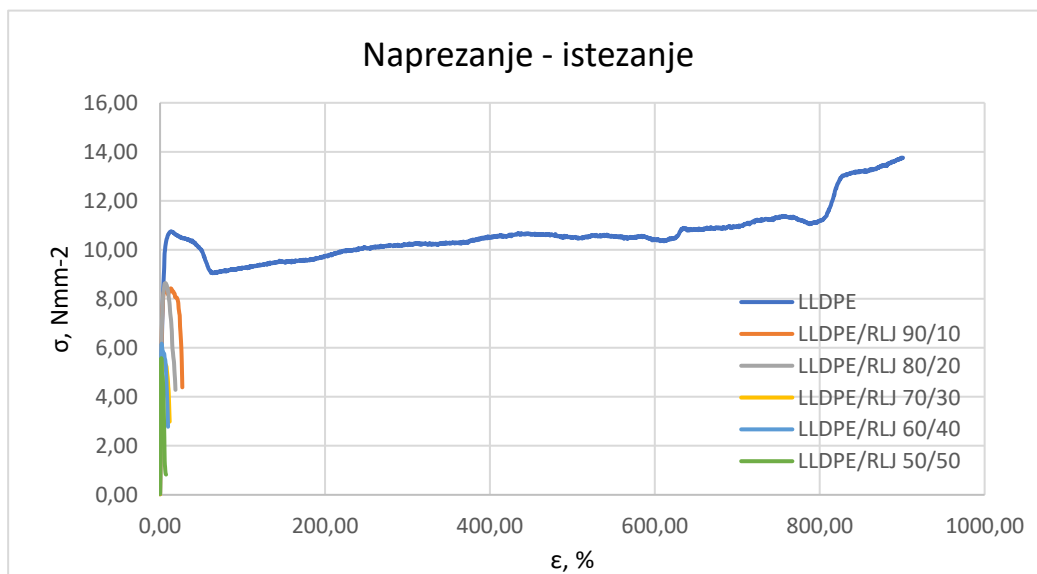


Slika 15. Univerzalna mehanička kidalica Zwick 1445.

4. REZULTATI I RASPRAVA

4.1. MEHANIČKA SVOJSTVA KOMPOZITA

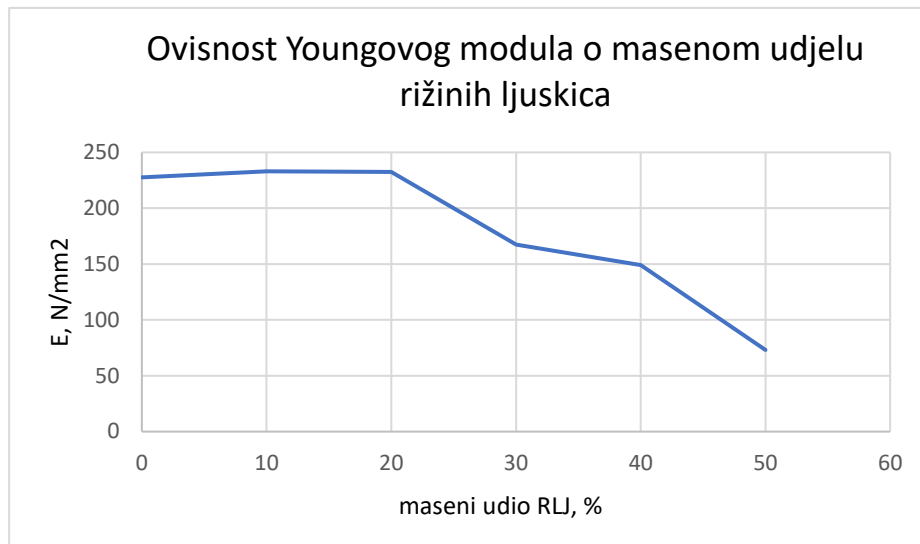
Univerzalnom mehaničkom kidalicom ispitana su rastezna svojstva čistog LLDPE-a i LLDPE/RLJ biokompozita bez i s dodatkom TiO_2 kako bi se dobio uvid na utjecaj rižinih ljuskica različitog masenog udjela na ponašanje materijala pod djelovanjem vanjske sile. Nakon provedenih mjerenja dobivene su krivulje naprezanje – istežanje za čisti LLDPE i LLDPE/RLJ biokompozite bez (slika 16) i s dodatkom TiO_2 (slika 20) iz kojih su očitane vrijednosti Youngovog modula (E), prekidne čvrstoće (σ), prekidnog istežanja (ε) i rada potrebnog za kidanje materijala (W) koji su dani u tablici 1. Rad kidanja je rad koji je potrebno uložiti da bi došlo do kidanja uzorka, a određuje se iz površine ispod krivulje naprezanje – deformacija ujedno je i mjera žilavosti materijala. Iz rezultata je vidljivo da su navedena mehanička svojstva LLDPE/RLJ biokompozita jako ovisna o masenom udjelu RLJ.



Slika 16. Krivulje naprezanje – istežanje za čisti LLDPE i biokompozite s različitim masenim udjelima rižinih ljuskica

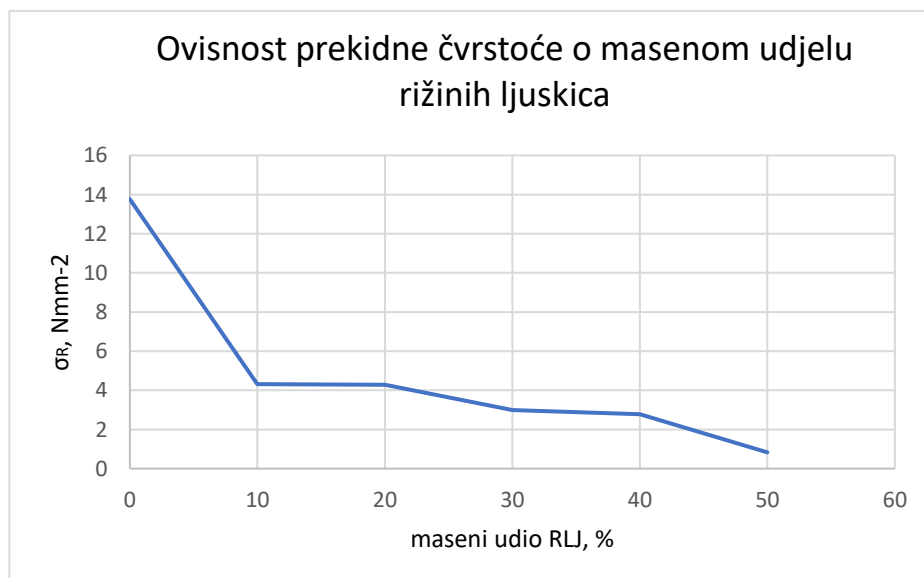
Iz prikazanih krivulja vidljivo je da čisti LLDPE u točki popuštanja ima veće naprezanje i istežanje od LLDPE/RLJ biokompozita.

Iz tablice 1. i slike 17. vidljiv je porast Young-ovog modula kod biokompozita s 10 i 20 mas. % rižinih ljuskica u odnosu na čisti LLDPE. Povećanjem udjela RLJ iznad 20 mas % Youngov modul se smanjuje, slične rezultate dobili su Aramide, Oladele, and Folorunso [14].



Slika 17. Ovisnost Youngovog modula o masenom udjelu rižinih ljuskica

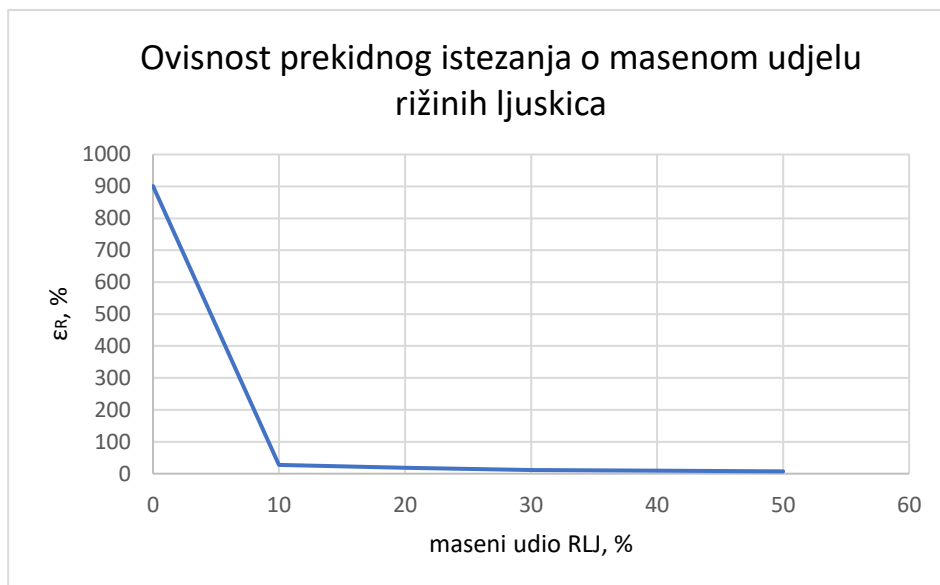
Na slici 18. prikazana je krivulja ovisnosti prekidne čvrstoće o masenom udjelu RLJ iz koje se vidi da dolazi do smanjenja prekidne čvrstoće (σ) LLDPE-a povećanjem udjela RLJ.



Slika 18. Ovisnost prekidne čvrstoće o masenom udjelu RLJ

Prema Fu i sur. [15], dodatkom većeg udjela RLJ u LLDPE dolazi do loše raspodjele RLJ unutar rastaljene matrice LLDPE-a uslijed slabih interakcija između hidrofilnog punila i hidrofobnog polimera. Odnosno veće su interakcije RLJ-RLJ nego RLJ-LLDPE, posljedica je pojava aglomerata i pad prekidne čvrstoće. Također prema Rabiatalul-u i sur. [16] povećanjem udjela punila dolazi do nastajanja mikro-napuklina između punila i matrice što slabi interakcije između matrice i punila u LLDPE/RH biokompozitima.

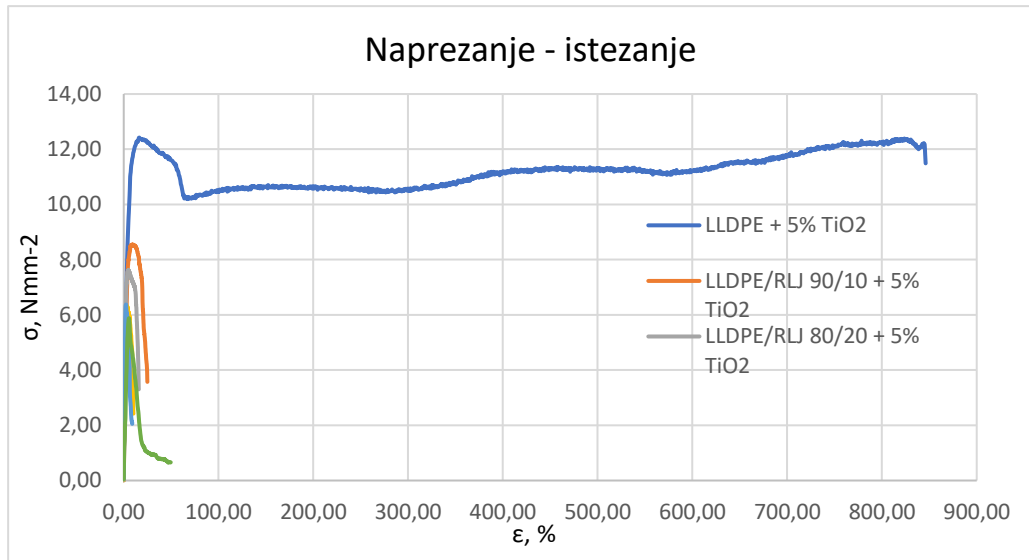
Drugo važno mehaničko svojstvo kompozitnih materijala je prekidno istezanje (ϵ). Iz tablice 1 i slike 19. vidljivo je da dolazi do pada prekidnog istezanja dodatkom i povećanjem udjela RLJ. Kao i kod prekidne čvrstoće razlog smanjenju ϵ mogu biti slabe interakcije između RLJ i LLDPE-a uslijed čega nastaju pukotine ili slaba udubljenja unutar biopolimera.



Slika 19. Ovisnost prekidnog istezanja kompozita o udjelu punila RLJ

U cilju sprječavanja kvarljivosti zapakiranih proizvoda u ambalažne materijale za pakiranje dodaju se aktivni spojevi, kao što su antioksidansi i antimikrobni agensi. Jedan od mogućih antimikrobnih agenasa je titanov dioksid koji u određenim količinama inhibira rast bakterija i time utječe na sigurnost i kvalitetu proizvoda.

Na slici 20. prikazana je ovisnost naprezanja o istezanju čistog LLDPE-a i LLDPE/RLJ biokompozita u koje je dodano 5 mas.% mikro TiO_2 (mTiO_2). Dodatak TiO_2 dodatno je snizio vrijednosti prekidne čvrstoće, prekidnog istezanja i rada loma, odnosno pogoršao mehanička svojstva čistog LLDPE-a.



Slika 20. Krivulje naprezanje – istezanje za čisti LLDPE i biokompozite s različitim masenim udjelima rižinih ljuskica kao punilom, uz dodatak 5 mas.% TiO_2

Tablica 1. Mehanička svojstva biokompozita

Uzorak	Youngov modul E, Nmm ⁻²	Prekidna čvrstoća σ_R , Nmm ⁻²	Prekidno istezanje ϵ , %	Rad potreban za kidanje materijala W, Nm
LLDPE	227,71	13,76	901,02	63,88
LLDPE +5% TiO ₂	346,90	11,49	846,10	45,25
LLDPE/RLJ 90/10	233,06	4,39	27,00	1,21
LLDPE/RLJ 90/10 +5% TiO ₂	243,94	3,57	24,92	0,97
LLDPE/RLJ 80/20	232,50	4,28	18,68	0,74
LLDPE/RLJ 80/20 +5% TiO ₂	382,48	3,30	15,88	0,55
LLDPE/RLJ 70/30	167,51	2,99	11,66	0,38
LLDPE/RLJ 70/30 +5% TiO ₂	305,23	2,42	10,24	0,32
LLDPE/RLJ 60/40	148,98	2,78	9,68	0,34
LLDPE/RLJ 60/40 +5% TiO ₂	408,02	2,05	8,96	0,24
LLDPE/RLJ 50/50	73,13	0,83	7,28	0,17
LLDPE/RLJ 50/50 +5% TiO ₂	428,22	0,66	14,28	0,20

Iz tablice 1. vidljive su vrijednosti Youngovog modula, prekidne čvrstoće, prekidnog istezanja i rada potrebnog za kidanje materijala za čisti LLDPE i biokompozite LLDPE/RLJ u koje je dodano 5 mas. % mikro TiO₂. Vidljiv je porast Youngovog modula kompozita s dodatkom mikro TiO₂ u odnosu na kompozite LLDPE/RLJ i čisti LLDPE. Najveća vrijednost Youngovog modula dobivena je za biokompozit s 50 mas. % rižinih ljuskica.

Smanjenje rada loma može se povezati s porastom krhkosti ili lomljivosti materijala, odnosno rižine ljuskice smanjuju žilavost.

5. ZAKLJUČAK

U ovom radu ispitana su mehanička svojstva čistog LLDPE kao i njegovih kompozita s dodatkom 10, 20, 30, 40 i 50 mas. % rižinih ljuskica. Također je ispitan utjecaj mikropunila TiO_2 na svojstva čistog LLDPE i navedenih biokompozita.

Iz rezultata mehaničkih ispitivanja, može se zaključiti da dodatak rižinih ljuskica ima različit utjecaj na mehanička svojstva ispitanih sustava.

Iz vrijednosti koje su dobivene za Youngov modul zaključujemo kako će dodatak 10 i 20 mas. % rižinih ljuskica povećati krutost čiste komponente LLDPE, dok povećanjem udjela rižinih ljuskica iznad 30 mas. % dolazi do pada krutosti.

Dodatak 5 mas.% mikropunila TiO_2 uzrokovao je daljnje povećanje Young-ovog modula ispitanih biokompozita kao i čistog LLDPE-a.

Dodatak rižinih ljuskica negativno je utjecao na ostala mehanička svojstva LLDPE. Pogoršanje mehaničkih svojstava primjećuje se i kod kompozita u koje je dodan mikro TiO_2 . Razlog tome je najvjerojatnije loša raspodjela RLJ i TiO_2 u biokompozitima.

6. LITERATURA

- [1] Španić, N., Jambrekočić, V., Antonović, A., Basic Materials for Manufacturing WoodPlastic Composites, Review paper, *Drvena industrija* 61 (4) (2010) 259-269.
- [2] Hrnjak-Murđić, Z., Materijali za predavanje iz kolegija „Polimeri i polimerizacijski procesi“, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb, 2018.
- [3] Macan, J., Kompozitni materijali, Interna skripta, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb, 2013.
- [4] Filetin T., Marić G., Postupci proizvodnje kompozita, Fakultet strojarstva i brodogradnje, Zagreb, 2013.
- [5] Krizbergs, J., Gutakovskis V., Kompozitni materijali, Erasmus+ Programme of the European Union, 2016.
- [6] Krajinović, M., Marić G., Šnajdar M., Design of Natural Fiber Reinforced Polymer Composite, *Strojarstvo* 53 (4) (2011) 265-270
- [7] Kos A., Priprava i karakterizacija biokompozita na osnovi LDPE-a i lignoceluloze, Sveučilište u Zagrebu, Fakultet kemijskoj inženjerstva i tehnologije, Zagreb, 2016.
- [8] Janović, Z., Polimerizacije i polimeri, Hrvatsko društvo kemijskih inženjera i tehnologa, Zagreb, 1997.
- [9] Hrnjak-Murđić, Z., Prirodni i sintetski polimeri, Interna skripta, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb, 2004.
- [10] Kratofil Krehula, Lj., Materijali za predavanje iz kolegija „Degradacija i modifikacija polimera“, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb, 2016.
- [11] https://hr.wikipedia.org/wiki/Titanijev_dioksid, (pristup 09.08.2019.)
- [12] Giang Nguyen, V., et al, Effect of titanium dioxide on the properties of polyethylene/TiO₂ nanocomposites, *Composites: Part B* 45 (2013) 1192–1198
- [13] Franz, M. Mehanička svojstva materijala, Zagreb, 1998.
- [14] Aramide, F. O., Oladele, I. O., Folorunso, D. O., Evaluation of the effect of fiber volume fraction on the mechanical properties of a polymer matrix composites. *Leonardo Electronic Journal of Practices and Technologies*, 14 (2009) 134–141.

- [15] Fu S. Y., Feng X.Q., Lauke B., Mai Y.W., Effects of particle size, particle/matrix interface adhesion and particle loading on mechanical properties of particulate–polymer composites *Composites Part B: Engineering*, 6(39) (2008) 933-961.
- [16] Hardinnawirda K., SitiRabiatull Aisha I., Effect of rice husks as filler in polymer matrix composites *Journal of Mechanical Engineering and Sciences*, 2 (2012) 181-186.

