

# Svojstva i primjena kompozita polietilena s metalnim oksidima

---

**Petric, Filip**

**Undergraduate thesis / Završni rad**

**2017**

*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:149:226139>

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

*Download date / Datum preuzimanja:* **2024-12-28**



*Repository / Repozitorij:*

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



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU  
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE  
SVEUČILIŠNI PREDDIPLOMSKI STUDIJ

Filip Petric

**ZAVRŠNI RAD**

Zagreb, rujan 2017.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU  
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE  
SVEUČILIŠNI PREDDIPLOMSKI STUDIJ

Filip Petric

**SVOJSTVA I PRIMJENA KOMPOZITA  
POLIETILENA S METALNIM OKSIDIMA**

ZAVRŠNI RAD

Voditelj rada: doc. dr. sc. Ljerka Kratofil Krehula, FKIT

Članovi ispitnog povjerenstva:

doc. dr. sc. Ljerka Kratofil Krehula, FKIT

prof. dr. sc. Emi Govorčin Bajsić, FKIT

izv. prof. dr. sc. Helena Otmačić Ćurković, FKIT

Zagreb, rujan 2017.

# **SVOJSTVA I PRIMJENA KOMPOZITA POLIETILENA S METALNIM OKSIDIMA**

## **SAŽETAK**

Kompozitni materijali s polimernom matricom zbog brojnih su dobrih svojstava sve češće primjenjivani materijali te zamjenjuju mnoge druge klasične materijale. Vrlo često se kao polimerna matrica upotrebljava polietilen s obzirom na njegovu relativno nisku cijenu i dobra svojstva. Modifikacija svojstava polietilena ostvaruje se dodatkom nanočestica metalnih oksida ili metala te se na taj način dobiva kompozitni materijal željenih svojstava. Modifikacija svojstava raznolika je te ovisi o vrsti metalnog oksida, veličini čestica, površini čestica, raspodjeli čestica i masenom udjelu dodatka. Različite primjene pojedinih kompozitnih materijala zahtijevaju poboljšana svojstva poput mehaničkih, električnih, katalitičkih, optičkih, antibakterijskih, UV blokirajućih, toplinskih itd. Kompozitni materijali polietilena i metalnih oksida najčešće se koriste kao ambalažni materijali za koje je specifično antibakterijsko djelovanje, UV zaštita te nepropusnost prema kisiku i vlazi. Takvi ambalažni materijali koriste se prilikom pakiranja proizvoda osjetljivih na vanjske utjecaje, npr. hrane i lijekova. Pojedini kompoziti polietilena s metalnim oksidima veoma su dobri katalizatori zbog katalitičkog djelovanja metalnih oksida te se kao takvi najčešće upotrebljavaju za pročišćavanje otpadnih voda. Značajnije ostale primjene kompozita polietilena s metalnim oksidima odnose se na primjene u obliku električnih izolatora, materijala otpornih prema mehaničkom trošenju te materijala za zaštitu od radioaktivnog zračenja.

U radu je dan pregled pojedinih svojstava kompozita polietilena s metalnim oksidima te njihove primjene. Rezultati ispitivanja kompozita polietilena i metalnih oksida pokazuju kako oni pokazuju unaprijeđena svojstva za specifične primjene u odnosu na čisti polietilen.

## **KLJUČNE RIJEČI:**

- kompoziti
- metalni oksidi
- polietilen

# **PROPERTIES AND APPLICATION OF POLYETHYLENE COMPOSITES WITH METAL OXIDES**

## **SUMMARY**

Composite materials with a polymer matrix, due to the large variety of properties, are increasingly used in the recent years and they may replace many other classic materials. Polyethylene is very often used as a polymer matrix due to its relatively low cost and good properties. Modification of polyethylene properties is accomplished by the addition of metallic oxide or metal nanoparticles to obtain the composite material of the desired properties. Modification of properties varies and it depends on the type of metal oxide, particle size, particle surface, particle size distribution and mass fraction of the used filler particles. Needed sophisticated applications of individual composite materials require improvement of many properties like mechanical, electrical, catalytic, optical, antibacterial, UV blocking, thermal etc. Composite materials of polyethylene and metal oxide are most often used as packaging materials with specific antibacterial activity, UV protection and impermeability to oxygen and moisture. Such packaging materials are used for packaging of the products that are sensitive to external influences (food and medicaments). Some of PE/metal oxide composites are very efficient catalysts due to the catalytic action of metal oxides and are most commonly used for the purification of waste water. Beside mentioned applications there are also significant applications of PE/metal oxide composites as electrical insulators, materials resistant to mechanical wear and radioactive radiation protection materials.

This paper presents a review of the properties and the application of polyethylene metal oxide composites. The results of the polyethylene and metal oxide composite tests prove that composite materials demonstrate better properties for specific applications than pure polyethylene.

## **KEY WORDS:**

- composites
- metal oxides
- polyethylene

## SADRŽAJ

<b>1. UVOD</b> .....	1
<b>2. OPĆI DIO</b> .....	2
<b>2.1. POLIMERNI MATERIJALI</b> .....	2
<b>2.1.1. POLIETILEN</b> .....	5
2.1.1.1. Polietilen visoke gustoće, HDPE .....	7
2.1.1.2. Polietilen niske gustoće, LDPE.....	10
2.1.1.3. Linearni polietilen niske gustoće, LLDPE.....	11
2.1.1.4. Polietilen vrlo visokih molekulskih masa, UHMWPE .....	12
<b>2.1.2. POLIMERNI KOMPOZITI</b> .....	13
<b>2.1.3. METALNI OKSIDI</b> .....	14
2.1.3.1. Titanov dioksid.....	14
2.1.3.2. Cinkov oksid.....	15
2.1.3.3. Aluminijev oksid .....	17
2.1.3.4. Silicijev dioksid.....	18
2.1.3.5. Željezovi oksidi .....	19
<b>3. METODIKA</b> .....	20
<b>4. REZULTATI I RASPRAVA</b> .....	20
<b>4.1. KOMPOZITI POLIETILENA I TITANOVOG DIOKSIDA</b> .....	20
<b>4.2. KOMPOZITI POLIETILENA I CINKOVOG OKSIDA</b> .....	23
<b>4.3. KOMPOZITI POLIETILENA I ALUMINIJEVOG OKSIDA</b> .....	26
<b>4.4. KOMPOZITI POLIETILENA I SILICIJEVOG DIOKSIDA</b> .....	29
<b>4.5. KOMPOZITI POLIETILENA I ŽELJEZOVIH OKSIDA</b> .....	32
<b>4.6. KOMPOZITI POLIETILENA I OSTALIH METALNIH OKSIDA</b> .....	35
<b>5. ZAKLJUČCI</b> .....	37
<b>6. POPIS SIMBOLA</b> .....	38
<b>7. LITERATURA</b> .....	39
<b>8. ŽIVOTOPIS</b> .....	42

## 1. UVOD

Prirodni polimeri primjenjuju se od postanka ljudskog roda, ponajviše za hranu, odjeću i obuću, zatim za ogrjev i konstrukcijske materijale, u obliku škroba, celuloze, vune, kože, pamuka, drva, prirodnog kaučuka i smola<sup>1</sup>. Tijekom vremena primjena polimera sve je šira te, uz prirodne polimere, dolazi do razvoja raznih sintetskih i modificiranih makromolekula. Prvo veliko otkriće modificiranja nekog prirodnog polimera proces je vulkanizacije koji je otkrio Amerikanac Charles Goodyear 1839<sup>1</sup>. Također se razvija puno vrsta mješavina polimera i polimernih kompozita.

Među raznim kompozitima polimera, veliku ulogu imaju kompoziti polietilena s metalnim oksidima te metalima, kao i drugim raznim spojevima. Za pripremu takvih kompozita upotrebljavaju se razni oblici polietilena; polietilen niske gustoće (LDPE), polietilen visoke gustoće (HDPE), polietilen ultra visokih molekularnih masa (UHMWPE) te metalni oksidi, npr. titanov dioksid ( $\text{TiO}_2$ ), aluminijev(III) oksid ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), cinkov oksid ( $\text{ZnO}$ ), silicijev dioksid ( $\text{SiO}_2$ ) i željezov(III) oksid ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ), kao i sami metali te drugi spojevi. Svaka kombinacija polietilena s metalnim oksidom, metalom ili nekim drugim spojem ima svoja specifična svojstva, kemijska i fizička, zbog kojih imaju široku i raznoliku primjenu. Kompoziti se upotrebljavaju u prehrambenoj industriji, tj. u ambalaži za hranu i piće kako bi se produljio vijek trajanja proizvoda. Neki od kompozita mogu se upotrebljavati i kao plutajući fotokatalizatori (LDPE i  $\text{TiO}_2$ ). Primjenjuju se i kao materijali od kojih se izrađuju dijelovi strojeva te vozila koja su podložna mehaničkom trošenju iz razloga što su određeni materijali na bazi polimera (UHMWPE) veoma otporni na mehaničko trošenje. Nadalje, linearni polietilen niske gustoće koristi se u prahu kao matrica u kombinaciji s olovovim(II) oksidom kao zaštita od zračenja. Iz navedenih primjera, vidljivo je da se za kompozite polietilena i metalnih oksida nalaze razne primjene u raznim industrijskim granama.

Cilj rada je dati opći pregled o primjeni kompozita polietilena s metalnim oksidima, svojstvima tih kompozita te pregled metalnih oksida koji se koriste za sintezu kompozita polietilena.

## 2. OPĆI DIO

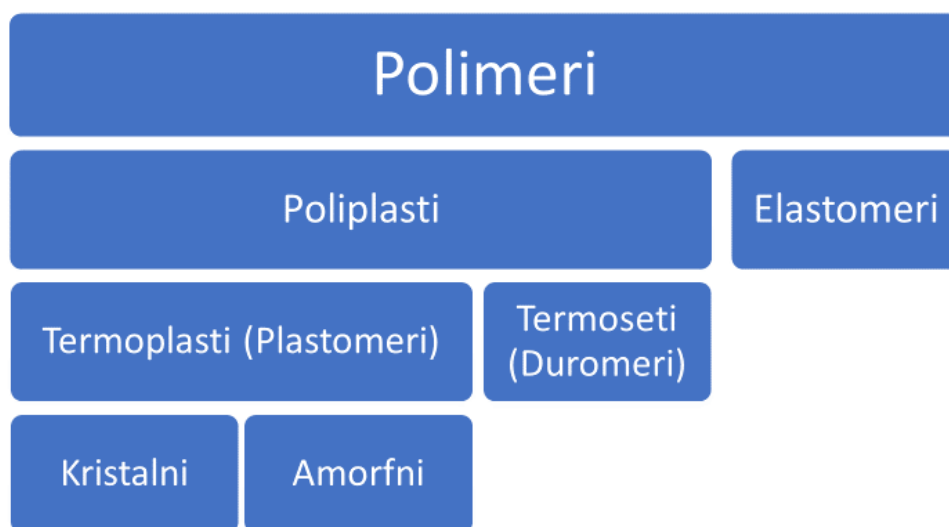
### 2.1. POLIMERNI MATERIJALI

Naziv *polimer* grčkog je podrijetla, nastao od dvije riječi, *poli* i *meros* dio, a prvi ga je uporabio švedski kemičar J. J. Berzelius još 1833., nazvavši tako kemijske spojeve koji imaju jednaki sastav, a razlikuju se veličinom molekulne mase<sup>1</sup>. Nomenklatura, odnosno nazivi polimera određeni su nazivima monomera, ponavljane konstrukcijske jedinice polimera. Postoji IUPAC-ov standard za nomenklaturu polimera. Danas se pod pojmom polimer razumijevaju sve prirodne sintetski priređene i modificirane makromolekule<sup>1</sup>.

Postoji više podjela polimera, a najznačajnije su:

- Podjela prema podrijetlu – polimeri prirodnog ili sintetskog podrijetla
- Podjela prema mehaničkim svojstvima
- Podjela prema strukturalnoj građi – homopolimer (sastoji se od jedne vrste monomera) i kopolimer (sastoji se od dvije ili više vrsta monomera – alternirajući kopolimer, blok kopolimer, statistički kopolimer te cijepljeni kopolimer)

Prirodni polimeri nastaju biosintezom u prirodi, gdje se prikupljaju i potom prerađuju u polimerni materijal. Sintetski polimeri mogu biti organskog ili anorganskog porijekla te se bitno razlikuju po svojim svojstvima. Polazne sirovine, tj. monomeri, sintetskih polimera dobivaju se iz nafte te su najviše istraživani i imaju najširu primjenu. Polimeri anorganskog porijekla nemaju toliko široku primjenu te su još uvijek tema mnogih istraživanja.



**Slika 1.** Podjela polimera



Polimer nastaje kemijskom reakcijom gdje se velik broj niskomolekulskih spojeva, tj. monomera, povezuje u polimer. Ta se kemijska reakcija naziva polimerizacija. Monomer je osnovna građevna jedinica polimera. Broj ponavljanih jedinica u polimeru naziva se stupanj polimerizacije. Polimeri s niskim stupnjem polimerizacije nazivaju se oligomeri, a oni s većim stupnjem polimerizacije i molekulskim masama većim od 10000 nazivaju se polimeri. Reakcije polimerizacije dijele se prema mehanizmu rasta lanca i prema mediju polimerizacije. Detaljnija podjela polimerizacije može se prikazati na sljedeći način:

- Mehanizam rasta lanca
  - Lančane polimerizacije (inicijacija, propagacija i terminacija)
  - Stupnjevite polimerizacije
- Mediji polimerizacije
  - Homogene polimerizacije (u masi i otopini)
  - Heterogene polimerizacije (u masi, otopini, suspenziji, emulziji i plinskoj fazi te međupovršinske polikondenzacije)

Kod lančanih polimerizacija bitan je inicijator koji stvara radikale koji potom potiču nastajanje monomernih radikala te na taj način dolazi do prijenosa aktivnosti. Propagacija predstavlja rast lanca sve do terminacijskog stupnja kada se rast zaustavlja. Do terminacije dolazi kombinacijom, disproporcioniranjem ili prijenosom rasta lančane reakcije.

Za industrijsku proizvodnju veoma je bitna kontrola uvjeta polimerizacije. Pod uvjete polimerizacije ulaze temperatura, koncentracija inicijatora te veličina stupnja polimerizacije. Uređaji u kojima se polimerizacija provodi nazivaju se polimerizacijski reaktori koji mogu varirati s obzirom na geometriju, materijal od kojeg su sačinjeni ili prijenos topline. Varijacija polimerizacijskog reaktora uvjetovana je vrstom polimera koji se u reaktoru dobiva.

Dodatkom aditiva (punila, boja, stabilizatora...) iz polimera nastaju polimerni materijali<sup>2</sup>. Polimerni materijali danas imaju toliko široku primjenu da je život bez njih gotovo nezamisliv. Godine 1970. proizvodnja sintetskih vlakana, a 1979. je proizvodnja plastomera volumenom premašila proizvodnju čelika, što je navelo mnoge autore da 20. stoljeće nazovu i „polimerno doba“<sup>1</sup>. Nalaze se gotovo u svim granama industrije; tekstilne, prehrambene, vojne, kemijske itd. Proizvodnja polimernih materijala relativno je jeftina, a u odnosu na druge materijale često pokazuju bolja kemijska i fizička svojstva. Faktor koji određuje svojstva polimernih materijala, a time i područje njihove primjene, je njihova struktura.

Polimerne materijale moguće je podijeliti na<sup>2</sup>:

- Plastiku ili poliplaste (plastomeri i duromeri)
- Gume (elastomeri)
- Polimerne mješavine i nanokompozite
- Biopolimeri i prirodni polimere
- Polimere za napredne tehnologije

Polimerni materijali koji su najviše uobičajeni te se nalaze u svakodnevnoj primjeni su upravo plastika široke potrošnje te gume. U uobičajenu plastiku široke potrošnje svrstavaju se vlakna, premazi, ljepila te mnogi drugi svakodnevni materijali. Postoji nekoliko tehnologija kojima se polimerni materijali prerađuju. Često primjenjivana tehnologija je ekstrudiranje kod koje se polimerna masa kontinuirano potiskuje kroz proizvodni alat te se skrućuje na izlazu u zadani oblik proizvoda. Uz ekstrudiranje koriste se još termooblikovanje, injekcijsko prešanje te prešanje plastičnih pjena. Odabir odgovarajuće tehnologije ovisi o nekoliko faktora; količini i brzini proizvodnje, dimenzionalnoj preciznosti proizvoda i završnoj površini, složenosti oblika i detalja proizvoda, vrsti polimernog materijala te veličini krajnjeg proizvoda.



**Slika 2.** Ekstruder<sup>3</sup>

### 2.1.1. POLIETILEN

Polietilen (PE) najjednostavniji je poliugljikovodik, ujedno i jedan od najpoznatijih polimera današnjice. Polietilen se dobiva polimerizacijom iz monomera etilena. Sirovina za dobivanje polietilena, odnosno monomer etilen, industrijski se dobiva pirolizom ugljikovodika iz nafte. Industrijska proizvodnja polietilena započinje tokom 20. stoljeća u engleskoj tvrtki Imperial Chemical Industry te je danas jedan od najšire korištenih polimera.

Makromolekula polietilena sastoji se od niza ponavljanih jedinica –  $\text{CH}_2 - \text{CH}_2 -$  te zbog svoje jednostavne strukture vrlo lako kristalizira. Kristalizacija polietilena obično se vrši iz otopine ili taljevine pri čemu udio amorfne, odnosno kristalne faze, ovisi o mediju u kojem polimerizira. Talište monokristalnog polietilena, dobivenog iz otopine, iznosi  $143\text{ }^\circ\text{C}$  i gustoća  $1,002\text{ g cm}^{-3}$ , dok je staklište amorfne faze  $-85\text{ }^\circ\text{C}$  i gustoća  $0,847\text{ g cm}^{-3}$ <sup>1</sup>. Polietilen šire proizvodnje sadrži kristalnu i amorfnu fazu te iz tog razloga njegova gustoća varira između prethodno navedenih vrijednosti, a stupanj kristalnosti mu iznosi između 40 % i 90 %. Linearne molekule polimera imaju na sebe vezane bočne skupine koje mogu biti krakolančane ili dugolančane, a razgranatost utječe na udio amorfne, tj. kristalne faze. Bočne skupine onemogućuju gusto slaganje lančanih segmenata pa se s povećanjem granatosti smanjuje stupanj kristalnosti<sup>1</sup>.

Mehanička i fizička svojstva koja se pripisuju polietilenu su žilavost, veliki modul elastičnosti te voskasti izgled. Povećanjem gustoće, odnosno kristalnosti dolazi i do povećanja modula elastičnosti, krutosti i tvrdoće površine, dok se udarna žilavost smanjuje. Polietilen karakterizira otpornost na mnoge kemikalije s pojedinim iznimkama, a pri sobnoj temperaturi je netopljiv uz pojavu bubrenja u slučaju duljeg izlaganja otapalu.

Na temelju molekulne strukture i svojstava polietilen je moguće podijeliti u nekoliko tipova:

- polietilen niske gustoće (*eng.* low density polyethylene, PE-LD),
- linearni polietilen niske gustoće (*eng.* linear low density polyethylene, PE-LLD)
- polietilen visoke gustoće (*eng.* High density polyethylene, PE-HD)
- polietilen vrlo visokih molekulskih masa (*eng.* ultra high molecular weight polyethylene, PE-UHMW)


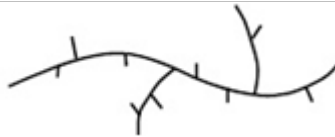

Uz navedene tipove polietilena postoje još i polietilen vrlo niske gustoće i polietilen srednje gustoće koji nisu toliko zastupljeni.

Proizvodnja etilena vrši se postupcima polimerizacije uz visoki tlak, poznatu još i kao visokotlačna polimerizacija, gdje se upotrebljavaju dva tipa reaktora; kotlasti i cijevni. Uz visokotlačnu polimerizaciju postoji i niskotlačna polimerizacija.

Postupak se odabire s obzirom na željeni tip polietilena, odnosno pri visokim tlakovima dobiva se LDPE, a pri nešto nižim tlakovima dobiva se HDPE. LLDPE je moguće dobiti niskotlačnim i visokotlačnim procesom.

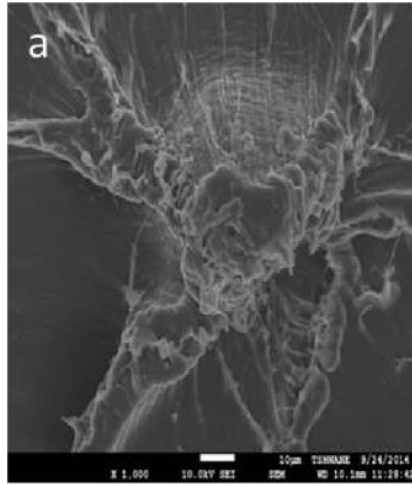
U ovisnosti o strukturnim razlikama i dodacima, postoji velik broj vrsta komercijalnih polietilenskih materijala, a svaka od tih vrsta namijenjena je određenim posebnim ili širim primjenama.

**Tablica 1.** Shematski prikaz strukture i gustoće temeljnih vrsta polietilena

Naziv	Kratica	Struktura	Gustoća [ $\text{g cm}^{-3}$ ]
Polietilen visoke gustoće	HDPE		0,941 – 0,960
Polietilen niske gustoće	LDPE		0,910 – 0,925
Linearni polietilen niske gustoće	LLDPE		0,925 – 0,940

### 2.1.1.1. Polietilen visoke gustoće, HDPE

Polietilen visoke gustoće tip je polietilena koji je najviše zastupljen i upotrebljavan. Povijest tog tipa polietilena započinje oko 1890. godine kada je reakcijom diazometana i arilhidroksiamina dobiven bijeli polimerni prah, odnosno HDPE. Između 1897. i 1937. godine taj se tip polietilena pojavljuje u literaturi. Osim što se upotrebljava u obliku homopolimera, postoji veliki broj varijacija s drugim polimerima s kojima HDPE čini kopolimer.



**Slika 3.** SEM prikaz čistog HDPE<sup>20</sup>

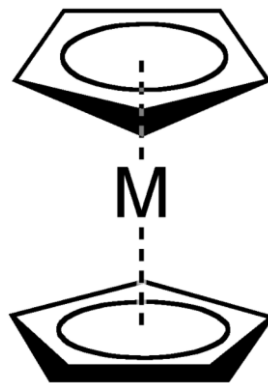
Danas se HDPE proizvodi već spomenutom niskotlačnom katalitičkom polimerizacijom. Proizvodnja HDPE bazirana je na polimerizaciji etilena uz pomoć metal-organskih katalizatora uz tlak do 20 MPa. Najpoznatiji postupci proizvodnje su Zieglerov postupak te Phillipsov postupak koji se razlikuju po katalitičkom sustavu. Zieglerovim postupkom proizvodnja se vrši pri temperaturi između 60 °C do 75 °C i tlaku od 10 bara, gdje rad reaktora može biti kontinuiran ili diskontinuiran. Tehnološki procesi dobivanja su:

- Slurry-fazni proces
- Proces dobivanja u otopini
- Proces dobivanja u suspenziji
- Polimerizacija u plinskoj fazi

Temeljni stupnjevi procesa proizvodnje jesu<sup>1</sup>:

- Čišćenje etilena
- Priređivanje katalizatora
- Polimerizacija u pogodnim reaktorima
- Čišćenje polimera od ostatka katalizatora
- Odvajanje otapala
- Dorada polimera

Najčešće upotrebljavani katalizatori su Zieglerovi katalizatori velike aktivnosti te metalocenski katalizatori, kod kojih se metalni ion (Fe ili Zr) nalazi između dva negativno nabijena ciklopentadienilska aniona. Phillipsov postupak manje je zastupljen u Europi te se on temelji na upotrebi heterogenog sustava katalizatora. Katalizator koji se koristi za taj postupak je kromov oksid koji se nalazi na smjesi  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$  koji se koriste kao nosači te se postupak odvija pri temperaturama između  $65\text{ }^\circ\text{C}$  –  $180\text{ }^\circ\text{C}$  i tlakovima do 200 bara u ugljičnim otapalima ili bez otapala u plinskoj fazi.



**Slika 4.** Metalocenski katalizator

Svojstva polietilena općenito moguće je kontrolirati pri samoj proizvodnji, kontrolirajući molekulsku masu, raspodjelu molekulske mase, dodacima raznih punila, stupnjem razgranatosti itd. HDPE iz istog razloga ima svojstva koja variraju, što omogućuje široku primjenu tog tipa polietilena. HDPE je čvrst i tvrd polimer pa se upotrebljava u polimernim proizvodima kod kojih je potrebna otpornost na udarce te pucanje. Molekulska masa HDPE veoma je širokog područja vrijednosti, a povećanjem molekulske mase raste i njegova čvrstoća. HDPE je veoma dobar električni izolator te je slabo topljiv u većini otapala, izuzev nekih organskih spojeva. Toplinska otpornost relativno je visoka zbog snažnih C – C veza, iako oko 300 °C dolazi do pucanja polimernog lanca. Izlaganjem zračenju valnih duljina manjih od 400 nm dolazi do degradacije HDPE, što može rezultirati pojavom puknuća na njegovoj površini. HDPE je inertan materijal te nije toksičan pa se upotrebljava u prehrambenoj industriji i medicini.

### 2.1.1.2. Polietilen niske gustoće, LDPE

Polietilen niske gustoće bio je prvi polimer  $C_nH_{2n}$  tipa koji je ušao u komercijalnu proizvodnju te do njegovog otkrića dolazi sasvim slučajno 1933. godine<sup>4</sup>. Postoji veoma velik broj svojstava, kao i načina primjene tog tipa polietilena, zbog mogućnosti kontrole svojstava pri samoj proizvodnji. Jedan od glavnih razloga njegove široke primjene vrlo je dobra temperaturna stabilnost te veoma niska razina toksičnosti. Svojstva koja su još karakteristična za taj tip polimera uz već navedena su kemijska inertnost, čvrstoća, optička svojstva te stabilnost s obzirom na atmosferske uvjete.

Polietilen niske gustoće dobiva se polimerizacijom iz etilena, radikalnim mehanizmom te zbog toga ima vrlo veliku razgranatost makromolekula. Postupcima uz visoki tlak 100 – 300 MPa i temperature 150 °C – 300 °C dobiva se LDPE<sup>1</sup>. Inicijatori za takvu polimerizaciju su organski peroksidi, azospojevi s vrlo malim vremenom poluraspada i elementarni kisik. Tehnološki procesi dobivanja su:

- Niskotlačni poliolefinski proces
- Proces u otopinskoj fazi
- Modificirani visokotlačni poliolefinski proces
- Niskotlačni proces u plinskoj fazi

Temeljni stupnjevi procesa proizvodnje su<sup>1</sup>:

- Stlačivanje vrlo čistog etilena do radnog tlaka
- Doziranje inicijatora
- Zagrijavanje smjese na oko 200 °C u pogodnom reaktoru
- Odvajanje polimera od neproreagiranog monomera
- Granuliranje i homogeniziranje

Polietilen niske gustoće ima razne primjene u svakodnevnom životu, a neki primjeri svakodnevne upotrebe su plastične vrećice, razne vrste ambalaže, a među njima je i ambalaža za hranu.



### 2.1.1.3. Linearni polietilen niske gustoće, LLDPE

Linearni polietilen niske gustoće jedan je od tri najviše korištena tipa polietilena. Osnovna razlika u odnosu na polietilen niske gustoće je u tome što LLDPE ima uže raspoređenu molekulsku masu i nema dugolančanu, već kratkolančanu razgranatost.

Iako bilo koji  $\alpha$ -olefin od  $C_3$  do  $C_{20}$  može služiti kao monomer za dobivanje LLDPE, najčešće korišteni su 1-buten, 1-heksen, 4-metil-1-penten i 1-okten<sup>4</sup>. Tri su temeljna procesa dobivanja LLDPE<sup>1</sup>:

- Niskofazni proces u tekućoj fazi
- Niskotlačni proces u plinskoj fazi
- Visokotlačni proces

Kod procesa u plinskoj fazi, kao komonomer koristi se 1-buten, a u tekućoj fazi koristi se 1-heksen ili 1-okten. Najpoznatiji proces dobivanja LLDPE je onaj tvrtke Union Carbide Co. te se naziva Unipol, a izvodi se pri tlaku od 2 MPa i 100 °C u plinskoj fazi. Talište LLDPE iznosi između 105 °C i 152 °C, a gustoća varira između 0,915 g cm<sup>-3</sup> i 0,945 g cm<sup>-3</sup>.

Kristalnost LLDPE viša je nego li je to slučaj kod LDPE, zbog toga što LLDPE ima kratkolančanu razgranatost. Veći stupanj kristalnosti ujedno znači i veću gustoću, što uvelike mijenja mehanička svojstva. Karakterizira ga povećana žilavost i više preradbene temperature u odnosu na LDPE te se često koristi smjesa LLDPE i LDPE. Upotreba LLDPE veoma je široka, iako ga se najviše upotrebljava za proizvodnju filmova te zbog svoje povećane čvrstoće i cijene sve više zamjenjuje LDPE. Osim za filmove, upotrebljavan je i za proizvodnju vlakana te razne vrste ambalaže.

#### **2.1.1.4. Polietilen vrlo visokih molekulskih masa, UHMWPE**

Komercijalizacija polietilena vrlo visokih molekulskih masa započinje oko 1950. godine te zbog svojih izvanrednih fizičkih, mehaničkih te kemijskih svojstava dobiva sve širu primjenu. Taj tip polietilena ima znatno duže lance, kao i veću molekulsku masu, naspram već navedenih tipova polietilena.

UHMWPE se dobiva iz monomera etilena, najčešće polimerizacijom s metalocentskim katalizatorima. Tehnološki procesi dobivanja su:

- Slurry fazni proces
- Polimerizacija u masi
- Polimerizacija u otopini

Procesi kojima se prerađuje su:

- Tlačno prešanje
- Ekstrudiranje
- Injektivno prešanje

Gustoća tog tipa polietilena iznosi između  $0,930 \text{ g cm}^{-3}$  do  $0,935 \text{ g cm}^{-3}$ , a temperatura taljenja mu je između  $144 \text{ °C}$  i  $152 \text{ °C}$ . Zbog svojih iznimno dugih lanaca koji omogućuju iznimno jake intermolekulske veze, UHMWPE pokazuje i do petnaest puta veću otpornost na habanje od čelika. Specifičnost olefina je da općenito nemaju grupa koje mogu vezati vodu, UHMWPE se vrlo teško moči te ne apsorbira vodu. Navedena specifičnost, odnosno odsutnost funkcionalnih skupina, razlog je otežanoj kopolimerizaciji s drugim polimerima. Topljivost UHMWPE moguća je jedino u oksidirajućim kiselinama.

Navedena svojstva, tj. čvrstoća, otpornost na habanje i netopljivost omogućuju širok spektar primjene tog tipa polietilena. Najčešće se upotrebljava kao materijal za izradu implantanata u medicini te u vojnoj industriji gdje služi za izradu raznih vlakana te neprobojnih prsluka.

### 2.1.2. POLIMERNI KOMPOZITI

Kompozitni materijali su smjese koje se sastoje od matrice koja predstavlja glavnu komponentu kompozita te od jednog ili više dodataka čijom kombinacijom nastaje proizvod specifičnih svojstava. Polimeri imaju široku primjenu u raznim industrijskim granama zbog svoje relativno niske cijene, male gustoće, vijeka trajanja itd. Međutim, polimerna mehanička, termalna te električna svojstva obično nisu toliko dobra u usporedbi sa metalima i raznim tipovima keramika. Navedene činjenice su razlog zbog kojeg se sve više pozornosti posvećuje polimernim kompozitima koji mogu imati svojstva polimera te anorganskih dodataka. Dodaci koji se dodaju polimernoj matrici imaju vrlo važnu ulogu u dobivanju željenih svojstava kompozita te manjoj potrebi za skupljim materijalima kompleksnije proizvodnje. Polimerni kompoziti sastoje se od polimerne matrice te organskih ili anorganskih dodataka određene geometrije. Dodaci mogu biti kontinuirani te diskontinuirani. Kontinuirani dodaci obično su duge vrpce ili vlakna koji se u polimer ugrađuju pravilnim geometrijskim slaganjem te se protežu kroz sve dimenzije unutar materijala. Diskontinuirani dodaci se u polimernoj matrici nalaze u obliku kratkih vlakana, pločica, sfera ili pahuljica. Dodaci se mogu podijeliti prema:

- Veličini u odnosu na matricu (mikrokompoziti i nanokompoziti)
- Podrijetlu (prirodni i sintetski)
- Svrsi upotrebe

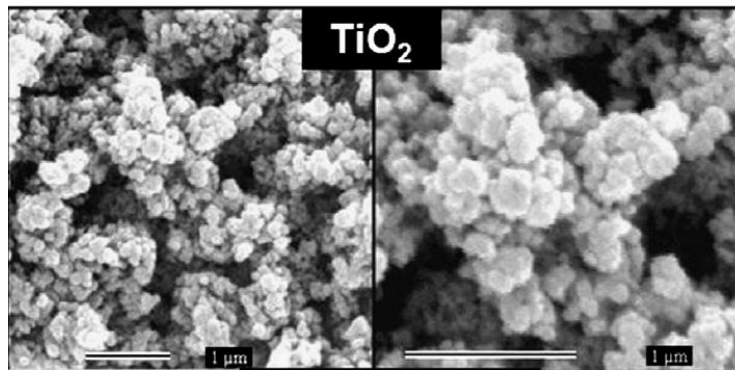
Dodaci za polimerne kompozite dijele se na ojačavala, punila te ojačavala punila. Ojačavala, koja su uvelike tvrđa i jača od polimera, povećavaju čvrstoću kompozita. Dodaci se obično rabe radi postizanja drugačijih, tj. boljih mehaničkih svojstava, ali također uvelike utječu i na ostala svojstva, kao što su npr. ekspanzija pri povišenim temperaturama, prozirnost i termalna stabilnost. Danas su polimerni kompoziti veoma upotrebljavani u raznim industrijskim granama, kao što su npr. vojna, automobilska te optička industrija, a sve više pažnje posvećuje se kompozitima koji kao dodatke sadrže metalne nanočestice zbog mogućnosti široke primjene takvih materijala te njihovih mnogobrojnih varijacija svojstava.<sup>4,5,6</sup>

### 2.1.3. METALNI OKSIDI

Postoji puno različitih vrsta metalnih oksida, a u ovom su poglavlju opisani metalni oksidi koji se koriste za pripremu polimernih kompozita, posebice s polietilenom.

#### 2.1.3.1. Titanov dioksid

Titan pripada među vrlo rasprostranjene elemente u prirodi te mu maseni udio u Zemljinoj kori iznosi 0,6 %. Jedan od značajnijih spojeva titana je titanov(IV) oksid koji se javlja u tri kristalizirane forme kao rutil, brukit i anatas. Titanov dioksid često se koristi kao dodatak u raznim kompozitima s polimernom matricom, od kojih su značajni kompoziti raznih tipova polietilena.



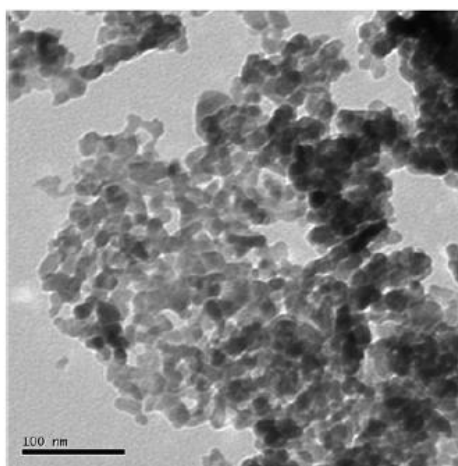
Slika 5. SEM prikaz  $\text{TiO}_2$ <sup>20</sup>

Titanov(IV) – oksid dodaje se polietilenu radi dobivanja novog materijala specifičnih kemijskih, fizičkih te mehaničkih svojstava. Postojanje raznih varijacija kompozita zbog različitih načina dobivanja te različitih omjera matrice i dodatka omogućuje raznoliku primjenu dobivenog kompozitnog materijala. Bitno svojstvo titanovog(IV) – oksida je njegovo fotokatalitičko djelovanje prilikom djelovanja UV zračenja zbog čega je primjenjivan kao sredstvo za dezinfekciju i zaštitu od UV zračenja. Kao dezinfekcijsko sredstvo najviše se koristi u industriji pročišćavanja otpadnih voda. Veliki oksidacijski potencijal pozitivnih elektronskih rupa oksidira vodu te dolazi do nastanka hidroksil radikala, a oslobođeni elektroni s kisikom formiraju formiraju  $\text{O}^{2-}$  specije. Reaktivne specije kisika oksidiraju organske molekule, bakterije i viruse te na taj način dezinficiraju vodu. Druga velika uloga  $\text{TiO}_2$  je u industriji hrane, odnosno zaštiti hrane od UV zračenja te zaštiti od raznih patogenih mikroorganizama. Dodatak kompozita  $\text{TiO}_2$  u obliku filmova na površinu ambalaže hrane karakteristično je za prevenciju kontaminacije hrane raznim patogenim mikroorganizmima.

Primjer takve primjene je upotreba kompozita kopolimera etilena i vinil alkohola uz 2 % - 5 %  $\text{TiO}_2$  koji je nanesen na površinu ambalaže bio efikasan kao zaštita od Gram pozitivnih i Gram negativnih mikroorganizama. Osim prethodno navedenih upotreba,  $\text{TiO}_2$  se također koristi u industriji boja, proizvodnji tinte te raznim farmaceuticima. Jedna od poznatijih primjena  $\text{TiO}_2$  u farmaceutskoj industriji je u obliku aditiva u kremama za sunčanje pri čemu apsorbira UV zračenje i na taj način štiti kožu.<sup>7,8</sup>

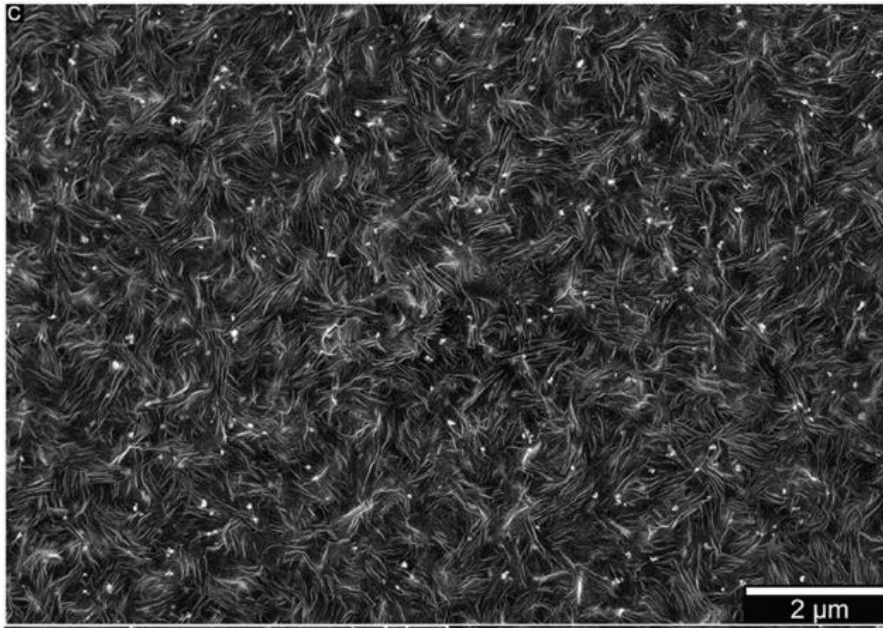
### 2.1.3.2. Cinkov oksid

Cink je 24. element po zastupljenosti u zemljinoj kori te on u svim svojim spojevima ima stupanj oksidacije +2. Jedan od značajnijih cinkovih spojeva je cinkov oksid koji je pri sobnoj temperaturi bijeli prah. Njegova svojstva najviše ovise o načinu dobivanja, netopljiv je u vodi, a vrlo je dobro topiljv u kiselinama i lužinama što je pokazatelj njegovog amfoternog karaktera. Cinkov oksid veoma je široko primjenjivan spoj, a njegova česta primjena je u obliku nanočestica. Nanočestice cinkova oksida dobro apsorbiraju UV zračenje, upotrebljavaju se kao katalizatori, nalaze se u raznim uređajima kao senzori za detekciju plinova, imaju antivirusno i antibakterijsko djelovanje pa se koriste u raznim sredstvima za dezinfekciju i ambalaži te imaju dugi vijek trajanja. Nanočestice cinkova oksida mogu se sintetizirati na razne načine; sol – gel postupkom, homogenom precipitacijom, organometalnom sintezom, mikrovalnom metodom, termalnom evaporacijom, pirolizom u spreju te mehaničko – kemijskom sintezom.



**Slika 6.** TEM prikaz  $\text{ZnO}$  nanočestica<sup>12</sup>

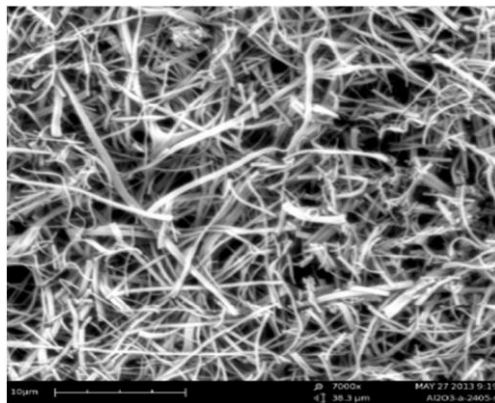
Problem prilikom sinteze nanočestica cinkova oksida predstavlja njihova tendencija da stvaraju aglomerate. Procesna poteškoća koja nastaje aglomeracijom može se ukloniti modificiranjem površine nanočestica, što se izvodi pomoću nekoliko fizikalnih te kemijskih metoda. Navedeno je kako cinkov oksid ima dobra antivirusna i antibakterijska svojstva te se zbog toga često koristi u prehrambenoj industriji nanesen na ambalažni materijal.<sup>7, 11, 12, 13</sup>



**Slika 7.** SEM prikaz kompozita LDPE/3wt % ZnO<sup>13</sup>

### 2.1.3.3. Aluminijev oksid

Aluminij je treći element po rasprostranjenosti u zemljinoj kori sa masenim udjelom od 7,5 %. Aluminijev oksid se u prirodi javlja kao mineral korund te se dobiva dehidratacijom hidroksida. Postoji veliki broj različitih kristalnih struktura aluminijevog oksida;  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ ,  $\eta$ ,  $\theta$ ,  $\chi$ ,  $\kappa$ ,  $\delta$  –  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Aluminijev oksid u usporedbi s nekoliko drugih keramičkih materijala pokazuje znatno bolja toplinska, kemijska te fizička svojstva te svoju primjenu nalazi kao građevni materijal, električni i toplinski izolator, katalizator te apsorbens. Pojedine kristalne strukture  $\text{Al}_2\text{O}_3$  su iznimno porozne te kao takve služe gdje je potrebna velika površina, a općenito svojstva koja karakteriziraju aluminijev oksid jesu visoka čvrstoća, otpornost na koroziju, kemijska stabilnost te slaba toplinska i električna provodnost. Najčešći industrijski način dobivanja aluminijeva oksida je Bayerova metoda kod koje se kao sirovina koristi boksit. Od prethodno navedenih kristalnih struktura aluminijevog oksida najstabilnija je forma  $\alpha$  –  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .  $\alpha$  –  $\text{Al}_2\text{O}_3$  prašci dobiveni Bayerovom metodom imaju iznimno visok stupanj čistoće te imaju veliki broj različitih primjena. Katalitička funkcija  $\alpha$  –  $\text{Al}_2\text{O}_3$  moguća je pri vrlo visokim temperaturama zbog njene iznimne stabilnosti i čvrstoće pri tim uvjetima. Zahtjevi za  $\alpha$  –  $\text{Al}_2\text{O}_3$  visoke čistoće povećavaju se za proizvodnju određenih dijelova elektroničkih uređaja, npr. laserskih uređaja, a primjenjuje se još i u proizvodnji plinskih senzora, visokotlačnih natrijevih lampi te biokeramike.  $\gamma$  –  $\text{Al}_2\text{O}_3$  se najviše upotrebljava u obliku katalizatora i apsorbensa zbog visoke poroznosti i velike površine. Napredak u području nanotehnologije u velikoj mjeri pridonio različitim načinima sinteze i primjene nanočestica različitih metalnih oksida pa tako i aluminijevog oksida. Različiti su načini pripreme nanočestica aluminijevog oksida od kojih su neki; sol – gel postupak, taloženje iz para u plamenu, metoda uz pomoć žive kao medijana, različite hidrotermalne metode itd. Aluminijev oksid najčešće se upotrebljava u obliku nanovlakana.



Slika 8. SEM prikaz  $\text{Al}_2\text{O}_3$  nanovlakana<sup>16</sup>

Nanočestice i nanovlakna aluminijevog oksida svoju primjenu nalaze u medicini, zbog toga što tvore strukture koje poboljšavaju funkciju osteoblasta u kostima. Njihova je česta primjena i u obliku veoma tankog šupljeg filma za razne separacijske procese. Polimerni kompoziti gdje se aluminijev oksida nalazi u obliku nanočestica kao dodatak služe za razne površinske prevlake kod različitih materijala. Općenito, aluminijev oksid u obliku čestica kod polimernih kompozita uvelike poboljšava njihova toplinska i mehanička svojstva.<sup>7, 22</sup>

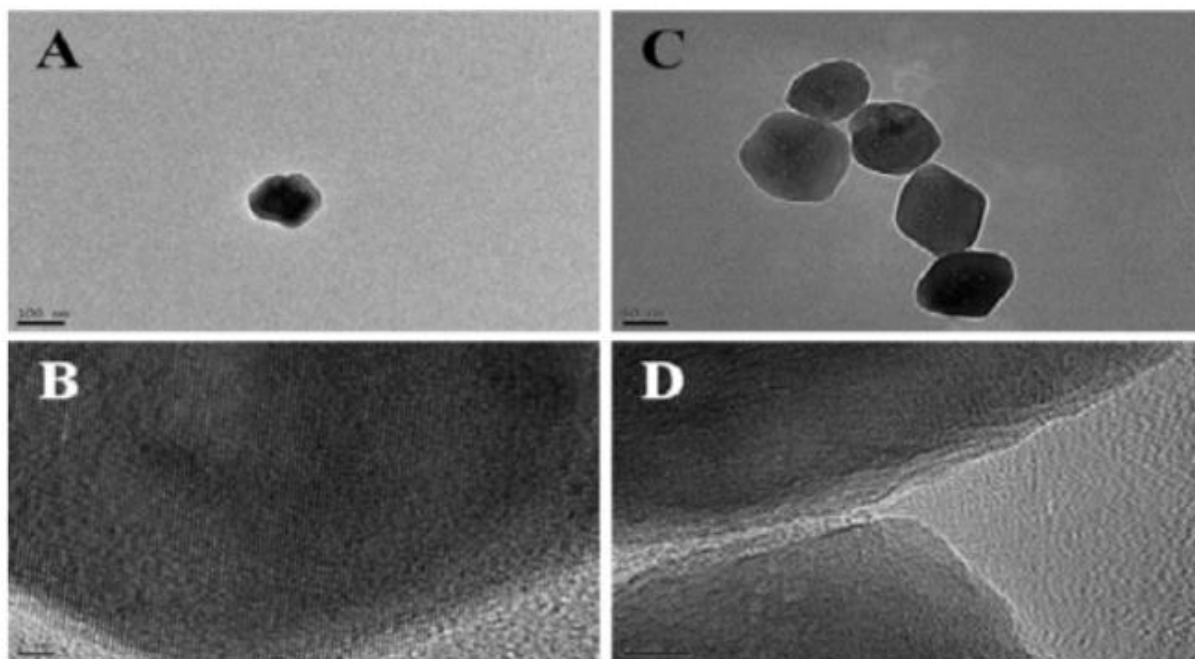
#### **2.1.3.4. Silicijev dioksid**

Silicij je s masenim udjelom od 26 % drugi element po rasprostranjenosti u Zemljinoj kori. Najznačajniji silicijev spoj je silicijev dioksid koji se u prirodi javlja u tri alotropska kristalna oblika; Kvarc, tridimit i kristobalit. Svaki od navedenih kristalnih oblika postoji još u dvije modifikacije ( $\alpha$  i  $\beta$ ), a najčešći kristalni oblik je kremen. Silicijev dioksid je kemijski vrlo inertan spoj, odnosno kiseline i lužine, izuzev HF, na njega uopće ne djeluju. Najčešće primjenjivan kristalni oblik silicijevog dioksida je kvarc, koji služi za dobivanje kvarcnog stakla. Kvarcno staklo se koristi za izradu laboratorijskog posuđa te je veoma otporno na visoke temperature i nagle temperaturne promjene zahvaljujući niskim temperaturnim koeficijentom istezanja. Kvarcno staklo propušta i ultraljubičasto elektromagnetsko zračenje pa se iz tog razloga koristi za izradu ultraljubičastih lampi i drugih optičkih instrumenata za rad u ultraljubičastom području. Svoju primjenu kristali kvarca nalaze i u obliku dijelova aparata koji služe za generiranje ultrazvučnih valova, zbog mogućnosti titranja u visokofrekventnom električnom polju. Silicijevom dioksidu posvećena je također velika pažnja u području nanotehnologije, gdje se najčešće javlja u obliku poroznog silika – gela. Takav oblik  $\text{SiO}_2$  predstavlja jedinstveni materijal velike ukupne površine, visoke poroznosti na nano razini, niske toplinske provodnosti te niskog indeksa loma. Silika – gel ima neograničen broj načina na koji se može primjeniti, ali glavnu manu predstavlja njegova veoma skupa proizvodnja. Nanočestice silicijeva dioksida primjenjuju se i kao dodaci raznim materijalima pa tako i polimerima. Polimerni kompoziti kod kojih se  $\text{SiO}_2$  nalazi u obliku nanočestica dodanih u polimernu matricu pokazuju poboljšana mehanička svojstva.<sup>7, 21</sup>



### 2.1.3.5. Željezovi oksidi

Željezo je tehnički najvažniji metal te je u Zemljinoj kori zastupljen s masenim udjelom od 5 %. Željezovi oksidi su kemijski spojevi sa vrlo širokom primjenom, tj. primjena željezovih oksida varira od pigmenata u različitim vrstama keramika pa sve do dodataka raznim metalima s kojima tvori legure. Postoje tri vrste željezovog oksida; željezov(II) oksid (FeO), željezov(II, III) oksid (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) te željezov(III) oksid (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). Željezov(III) oksid javlja se u četiri oblika, tj. kao  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ ,  $\epsilon$  - Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Razvitkom nanotehnologije sve se više istražuju postupci pripreme nanočestica željezovog oksida, kao i njegova svojstva te moguće primjene. Jedna nanočestica željezovog oksida definira se kao veoma mali objekt koji se ponaša kao cjelina s obzirom na njezina svojstva i transport. Čestice se dijele prema veličini u nekoliko razreda. Razna svojstva različitih vrsta nanočestica željezovih oksida razlog su velikom broju istraživanja. Najviše pažnje posvećeno je upravo  $\beta$  - Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> obliku nanočestica. Optička svojstva  $\beta$  - Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanočestica veoma su bitna po pitanju evaluacije optičke i fotokatalitičke aktivnosti tih vrsta čestica pa se s obzirom na tu činjenicu vrše i razna spektrometrijska ispitivanja tih vrsta nanočestica. Jedna od mogućih primjena nanočestica  $\beta$  - Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> u obliku je kemijskog senzora za detekciju te određivanje količine opasnih kemikalija.  $\beta$  - Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> je pogodan za primjenu u obliku senzora zbog toga što pokazuje iznimnu stabilnost, ni na koji način ne utječe na okolinu u kojoj se nalazi i lako ga je proizvesti.<sup>7, 17, 18</sup>



**Slika 9.** (A i C) TEM i (B i D) TEM prikazi nanočestica željezovog oksida<sup>24</sup>

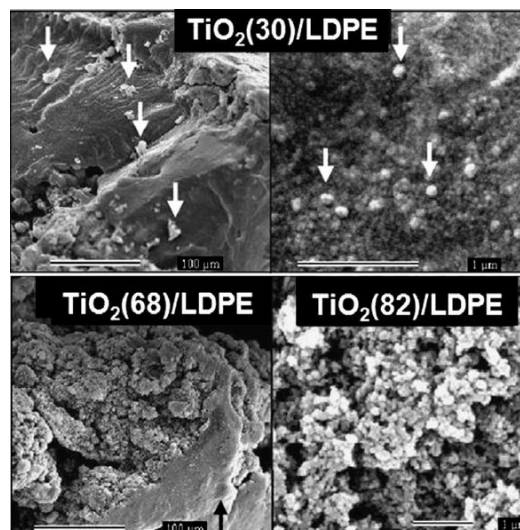
### 3. METODIKA

U ovom je radu dan pregled o svojstvima i primjeni kompozita polietilena s metalnim oksidima koji se najčešće koriste kao dodatak matrici polietilena. Opisani su kompoziti polietilena s titanovim dioksidom, cinkovim oksidom, aluminijevim oksidom, silicijevim dioksidom, željezovim oksidima te nekim ostalim također primjenjivanim metalnim oksidima. Naglasak je na primjenu kompozita kao ambalažnih materijala, katalizatora, građevnih materijala, zaštitnih prevlaka, antibakterijskih materijala, toplinskih te električnih izolatora.

### 4. REZULTATI I RASPRAVA

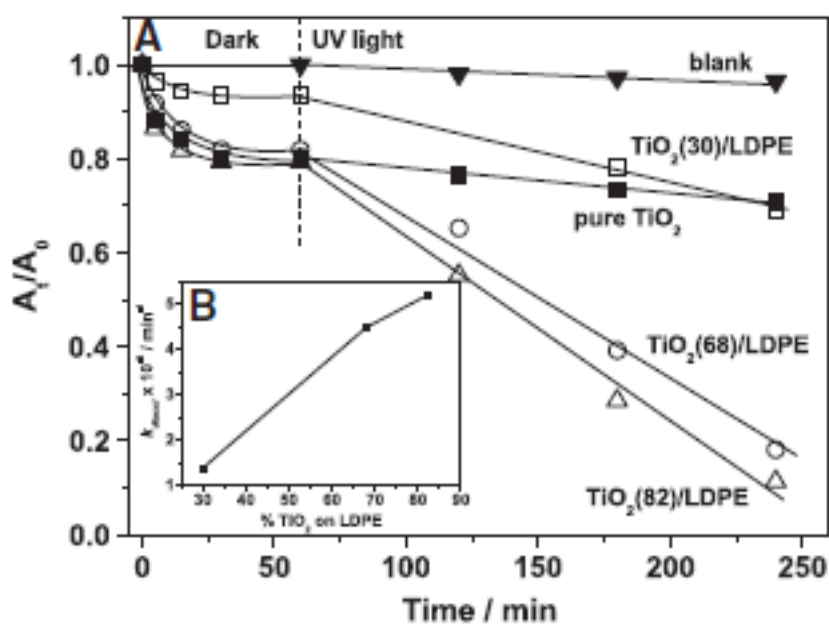
#### 4.1. KOMPOZITI POLIETILENA I TITANOVOG DIOKSIDA

Titanov dioksid dodaje se polietilenu najčešće kako bi se dobio kompozit s fotokatalitičkim djelovanjem. Kompozit polietilena i titanovog dioksida nalazi još primjenu i u medicini, gdje titanov dioksid služi za poboljšanje mehaničkih svojstava kompozita s matricom polietilena. Titanov dioksid jedan je od najboljih fotokatalizatora za oksidaciju organskih onečišćenja u otpadnim vodama. Kao fotokatalizator nanesen na polimerni materijal može se primijeniti u obliku tzv. plutajućeg fotokatalizatora. Plutajući fotokatalizator moguće je primijeniti u bilo kojem spremniku za vodu bez potrebe za potrebe za specijalnom opremom. Primjena titanovog dioksida kao plutajućeg fotokatalizatora u obliku kompozita s polietilenom pokazala je vrlo dobre rezultate.



**Slika 10.** SEM prikaz kompozita polietilena sa dodatkom titanovog dioksida u masenim udjelima od 30 %, 68 % i 82 %<sup>20</sup>

Naime, uz odlična fotokatalitička svojstva titanovog dioksida, prednost primjene titanovog dioksida u obliku kompozita s polietilenom u tome je što je polietilen hidrofoban te mehanički, toplinski i kemijski stabilan materijal. Hidrofobnost polietilena specifična je za primjenu u obliku nosača fotokatalizatora iz razloga što ima sposobnost akumulacije organskih tvari na svoju površinu te na taj način povećava efikasnost fotokatalitičkog djelovanja titanovog dioksida. Porastom masenog udjela titanovog dioksida raste fotokatalitička aktivnost kompozita. Izvanrednom fotokatalitičkom djelovanju plutajućeg fotokatalizatora pridonose još 2 uvjeta: bolji kontakt s kisikom u odnosu na čisti  $\text{TiO}_2$  fotokatalizator te bolji prodor UV zračenja do katalizatora. Uvjeti su ostvareni iz razloga što katalizator pluta na vodi, a to je omogućeno niskom gustoćom polietilena niske gustoće (LDPE, low density polyethylene) koji se kao matrica nalazi u kompozitu.<sup>20</sup>



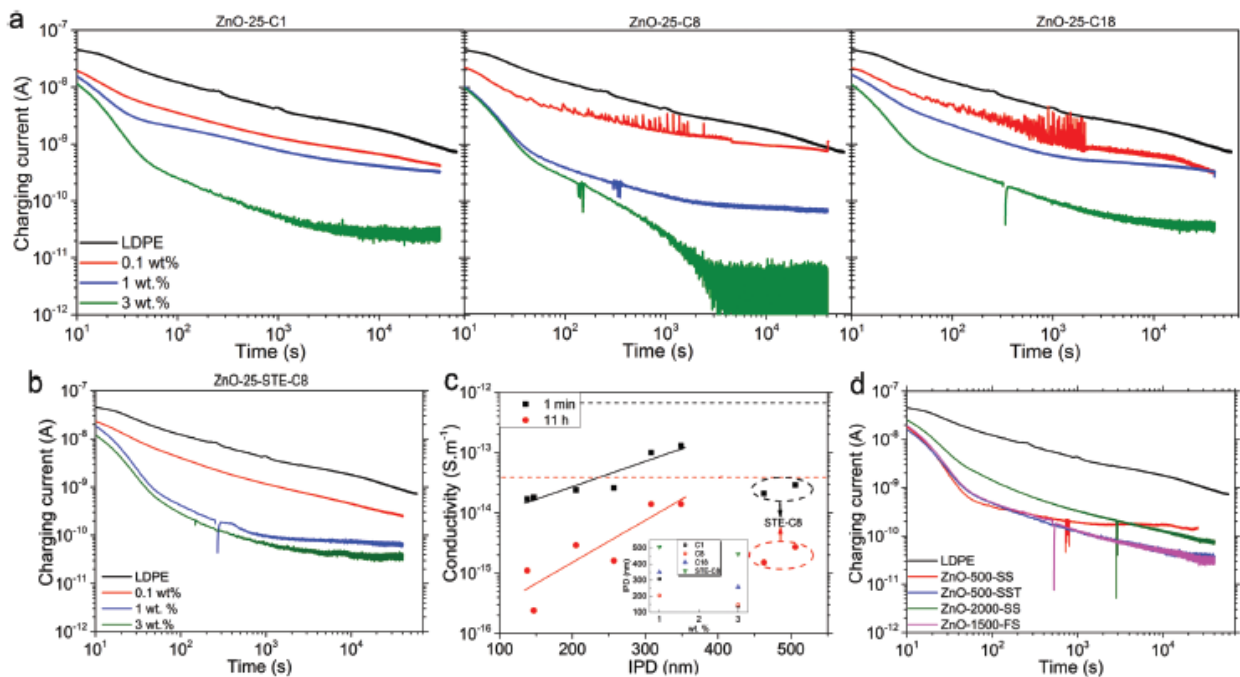
**Slika 11.** Obezbojenje metilena plavog UV zračenjem u prisutnosti čistog  $\text{TiO}_2$  te kompozita polietilena i titanovog dioksida (maseni udio titanovog dioksida u prvom kompozitu iznosi 30 %, u drugom 68 % i u trećem 82 %) <sup>20</sup>

Kompoziti polietilena i nanočestica metalnih oksida često su primjenjivani u prehrambenoj industriji kao ambalaža za razne prehrambene proizvode. Naime, ambalažni materijali za prehrambene proizvode moraju biti inertni, sigurni za zdravlje te moraju biti dovoljno otporni na razna mehanička djelovanja. Takvi materijali potrebni su kako bi se sačuvala kvaliteta proizvoda, ali uz navedena svojstva veliku pozornost potrebno je posvetiti i mogućoj kontaminaciji hrane raznim patološkim mikroorganizmima. Naime, ambalaža prehrambenih proizvoda trebala bi djelovati na način da smanjuje migraciju mogućih kontaminanata u hranu. Upravo zbog svih navedenih svojstava kompoziti polietilena i metalnih oksida jedna su od mogućih solucija za pakiranje hrane. Antibakterijsko djelovanje nanočestica metalnih oksida moguće je zbog velikog omjera površine u odnosu na volumen te se zbog toga uvijek mogu dodavati u malim masenim udjelima. Upravo je titanov dioksid jedan od metalnih oksida s vrlo dobrim antibakterijskim djelovanjem, a koji uz antibakterijsko djelovanje sadrži i ostala svojstva (netoksičan je) koja ga čine podobnim za proizvodnju kompozita s matricom polietilena koji se koristi kao ambalaža za prehrambene proizvode.<sup>20</sup>

Titanov dioksid jedan je od najčešće upotrebljivanih materijala koji se nalazi u obliku nanočestica, a služi za blokiranje UV zračenja. U svrhu blokiranja UV zračenja često se koristi baš titanov dioksid zbog toga što ima još i brojna druga pozitivna svojstva koja su navedena u prethodnom tekstu. Titanov dioksid djeluje blokirajuće na UV zračenje tako da ga apsorbira te emitira manje destruktivno zračenje, tj. uglavnom toplinu. Rutil je jedna od tri kristalna oblika titanovog oksida koja od svih kristalnih oblika najbolje blokira UV zračenje, a pritom je transparentan za vidljivi spektar elektromagnetskog zračenja ako se nalazi u obliku dovoljno malih nanočestica. Blokirajuće svojstvo UV zračenja čini titanov dioksid pogodnim kao dodatak matrici polietilena kada je potrebno polietilen, tj. polietilensku ambalažu zaštititi od degradirajućeg djelovanja UV zračenja.<sup>25</sup>

## 4.2. KOMPOZITI POLIETILENA I CINKOVOG OKSIDA

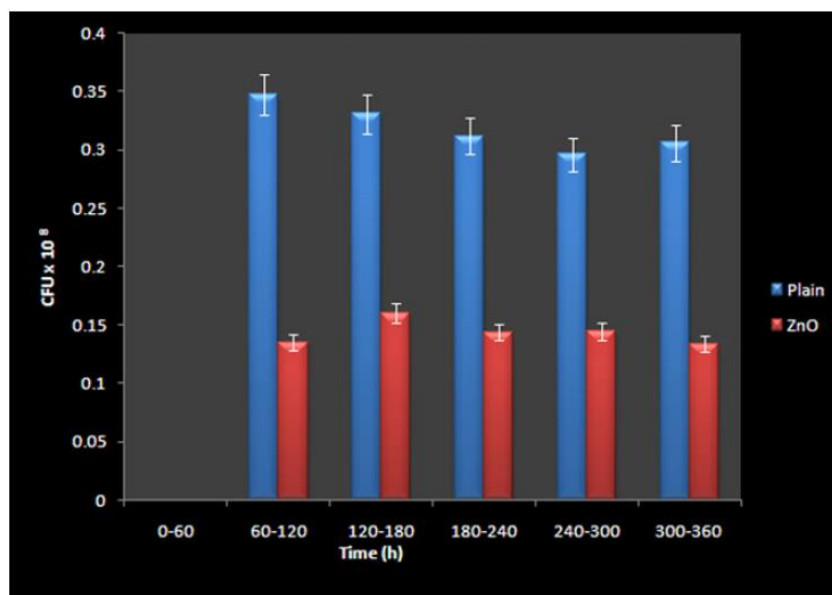
Cinkov oksid dodan kao dodatak u polietilensku matricu utječe na brojna svojstva dobivenog kompozita te na taj način utječe i na njegovu primjenu. Neka svojstva koje cinkov oksid mijenja su električna provodnost, optička svojstva, mehanička svojstva, antibakterijska, katalitička svojstva itd. Polietilen je zbog svojih vrlo dobrih izolacijskih svojstava često upotrebljavan kao materijal za električnu izolaciju u mnogim električnim uređajima, ali razvitkom raznih električnih vodiča i električnih uređaja koji mogu provoditi visoke vrijednosti električne struje razvila se potreba za razvitkom boljih izolacijskih materijala. Kompozit polietilena i cinkovog oksida pokazao se kao izvanredan izolacijski materijal, a poboljšanje izolacijskog svojstva temelji se na principu smanjenja pokretljivosti prijenosnika naboja unutar matrice polietilena. Na izolacijska svojstva kompozita polietilena i cinkovog oksida utječe nekoliko faktora; količina dodanog cinkovog oksida u matricu polietilena, površina cinkovog oksida te veličina čestica.<sup>13</sup>



**Slika 12.** a) i b) Kondenzatorska struja čistog LDPE i njegovih nanokompozita s različitim masenim udjelima i različitim površinama ZnO pri naponu od 2,6 kV i 60 °C, c) Provodnost istosmjerne struje u funkciji međučestične udaljenosti kompozita polietilena s ZnO česticama različitih površina i veličina od 25 nm. Isprekidana crvena i crna linija odgovaraju provodnosti čistog polietilena pri 1 min, odnosno 1 h. Umetnuti graf prikazuje međučestičnu udaljenost u odnosu na maseni udio, d) Kondenzatorska struja kompozita različitih veličina čestica s masenim udjelom od 3 %.<sup>13</sup>

Rezultati istraživanja pokazali su da je električna vodljivost te kondenzatorska struja svih kompozita polietilena i ZnO znatno niža od čistog polietilena.

Materijal dobiven nanošenjem nanočestica cinkovog oksida na film polietilena upotrebljava se za izradu ambalaže u prehrambenoj industriji. Tako dobiven materijal u velikoj mjeri smanjuje nastanak bakterija te je velika prednost kod korištenja ZnO u odnosu na srebro ili zlato, zbog niže cijene. Naime, cinkov oksid često se upotrebljava kao dodatak raznim polimerima, a najčešće polietilenu s obzirom na činjenicu da je polietilen najčešći ambalažni materijal. Cinkov oksid u matrici polietilena tako djeluje na Gram pozitivne i Gram negativne bakterije te štiti proizvod, odnosno hranu. Iako princip antibakterijskog djelovanja cinkovog oksida nije u potpunosti poznat, postoji nekoliko mehanizama s kojima se može predočiti njegovo antibakterijsko djelovanje. Jedan način antibakterijskog djelovanja je oksidacijsko djelovanje na proteine, lipide te DNA bakterije koje uzrokuje propadanje tih staničnih dijelova. Drugi mehanizam podrazumijeva interakciju cinkovog oksida s membranom, odnosno akumulacijom nanočestica cinkovog oksida na membranu bakterije pri čemu dolazi do raspada strukture membrane. Akumulacijom cinkovog oksida na membranu bakterije dolazi do otpuštanja cinkovih iona koji također imaju antibakterijsko djelovanje. Cinkov oksid moguće je aktivirati vidljivim elektromagnetskim zračenjem te UV elektromagnetskim zračenjem.<sup>11</sup>

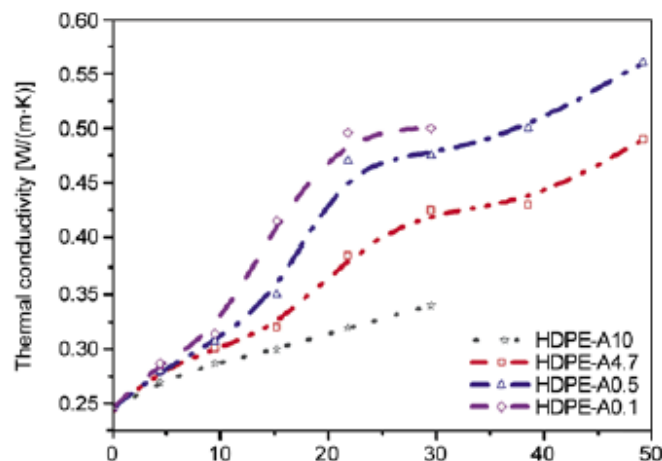


**Slika 13.** Rast bakterija kada je prisutan običan polietilenski film (plava boja) te kada je prisutan polietilenski film na kojem se nalaze nanočestice ZnO (crvena boja)<sup>11</sup>.

Cinkov oksid dodaje se matrici polietilena kako bi spriječio degradirajući učinak UV elektromagnetskog zračenja zato što djeluje blokirajuće prema UV zračenju. Cinkov oksid, baš kao i titanov dioksid, uz svoje UV blokirajuće svojstvo ima brojna druga svojstva koja ga čine jako dobrim izborom za dodatak matrici polietilena. Nanočestice cinkovog oksida unutar matrice polietilena znatno smanjuju transmitanciju UV elektromagnetskog zračenja što je vrlo bitno prilikom izrade zaštitnih ili ambalažnih polietilenskih materijala. Prethodno je navedeno kako kompoziti polietilena i cinkovog oksida imaju dobro antibakterijsko djelovanje, no svojstvo smanjenja utjecaja UV zračenja na hranu ili neki drugi organski proizvod također je vrlo bitno kako bi se postigao najbolji rezultat po pitanju zaštite određenog proizvoda. Cinkov oksid jedan je među najčešće upotrebljavanim dodacima s matricom polietilena zbog poboljšanja velikog broja svojstava materijala koje je moguće njime ostvariti.<sup>25</sup>

### 4.3. KOMPOZITI POLIETILENA I ALUMINIJEVOG OKSIDA

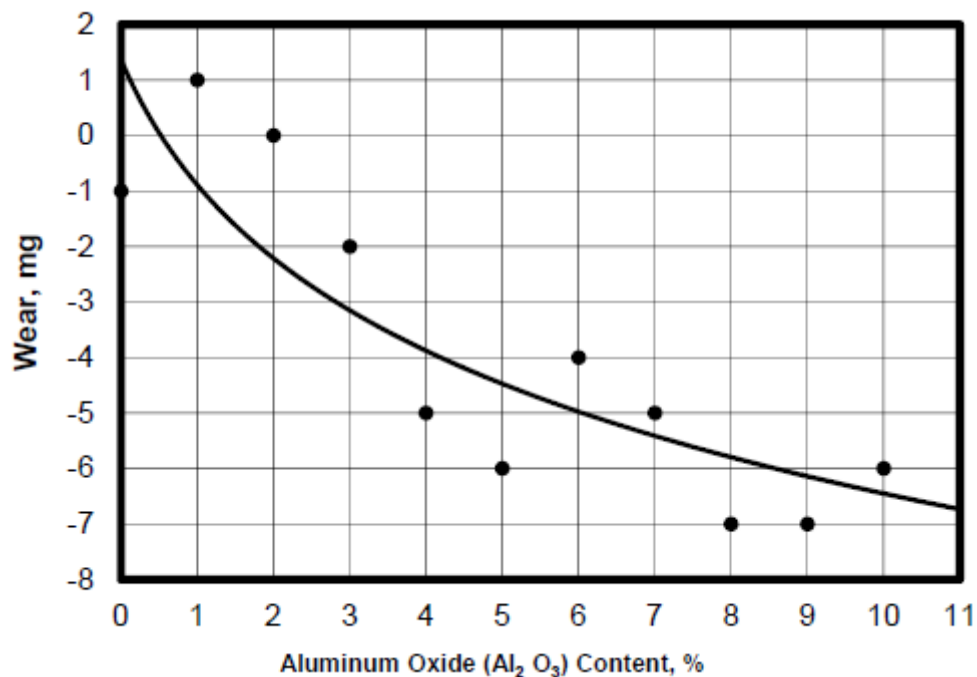
Dodatkom aluminijevog oksida u matricu polietilena moguće je dobiti kompozit različitih i boljih svojstava od čistog polietilena, a samim time postoji mogućnost šire primjene dobivenog kompozita u odnosu na čisti polietilen. Najbitnija svojstva na koja utječe dodatak nanočestica aluminijevog oksida u matricu polietilena su toplinska vodljivost, električna vodljivost te mehanička svojstva. Kompozit polietilena i aluminijevog oksida ima znatno veću toplinsku provodnost od čistog polietilena. Toplinska provodnost polietilena izuzetno je bitna zbog toga što se polietilen najčešće primjenjuje kao električni izolator. Naime, prilikom protjecanja struje kroz određeni metalni vodič dolazi do pretvorbe dijela energije u toplinsku energiju. Metali pokazuju dobru toplinsku vodljivost, no polimeri od kojih se najčešće izrađuju električni izolatori imaju uvelike nižu toplinsku vodljivost u odnosu na metale. Niska vodljivost polimernih materijala za posljedicu ima akumulaciju topline koja ima negativan utjecaj na vodljivost električne energije s obzirom da povećanjem temperature opada vodljivost električne energije. Kako bi se spriječila akumulacija topline kod polietilena koji služi kao izolator, kao dodatak mu se dodaje aluminijev oksid u obliku nanočestica i nanovlakana. Dobiveni kompozit ima znatno bolju toplinsku provodnost te se na taj način sprečava akumulacija topline, a samim time postiže se bolja električna vodljivost cijelog sustava. Toplinska provodnost kompozita polietilena i aluminijevog oksida ovisi o veličini čestica aluminijevog oksida, odnosno smanjenjem čestica aluminijevog oksida toplinska se provodnost povećava.



**Slika 14.** Grafički prikaz toplinske vodljivosti kompozita polietilena i aluminijevog oksida, gdje se aluminijev oksid nalazi u obliku nanočestica različitih veličina; A10 su čestice  $\text{Al}_2\text{O}_3$  veličine 10  $\mu\text{m}$ , A4.7 su čestice  $\text{Al}_2\text{O}_3$  veličine 4,7  $\mu\text{m}$ , A0.5 su čestice  $\text{Al}_2\text{O}_3$  veličine 0,5  $\mu\text{m}$ , A0.1 su čestice  $\text{Al}_2\text{O}_3$  veličine 0,1  $\mu\text{m}$  <sup>15</sup>



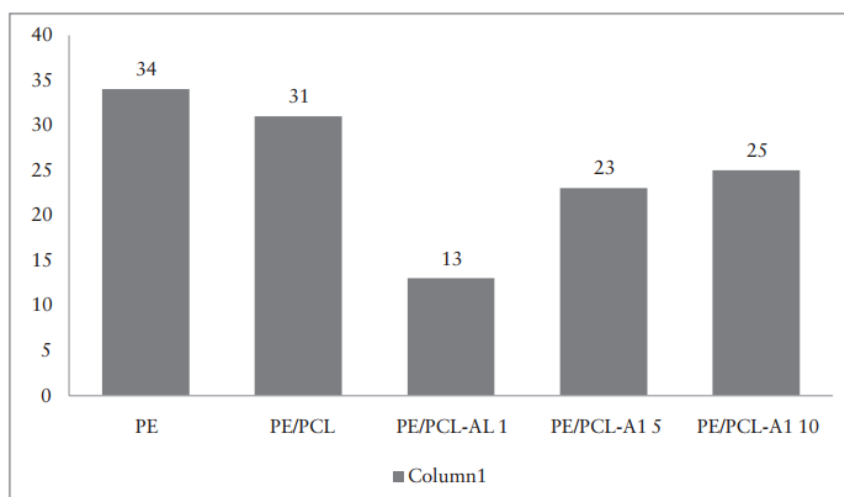
Dodatak aluminijevog oksida te ulja u matricu polietilena mijenja i njegova mehanička svojstva, odnosno otpornost na mehaničko trošenje i tvrdoću. Kompozit koji nastaje dodatkom aluminijevog oksida i ulja u matricu polietilena pokazuje veću otpornost prema mehaničkom trošenju i veću tvrdoću u odnosu na čisti polietilen. Aluminijev oksid u kompozitu ima ulogu punila, a zbog svoje iznimne tvrdoće povećava otpornost prema mehaničkom trošenju i tvrdoću kompozita s matricom polietilena. Najbolju otpornost prema mehaničkom trošenju ima kompozit polietilena s 8 ili 9 %  $\text{Al}_2\text{O}_3$  te 10 % ulja.<sup>15, 16</sup>



**Slika 15.** Grafički prikaz prikazuje masu potrošenog kompozita s 10 mas. % ulja u odnosu na maseni udio aluminijevog oksida prilikom provođenja testa „suhi pijesak/gumeni kotač“<sup>16</sup>

Mogućnost dobivanja kompozita polietilena koji pokazuje vrlo dobru otpornost na mehaničko trošenje bitna je zbog toga što se na taj način može izbjeći uporaba drugih materijala koji su znatno skuplji, kao što je to npr. UHMWPE.

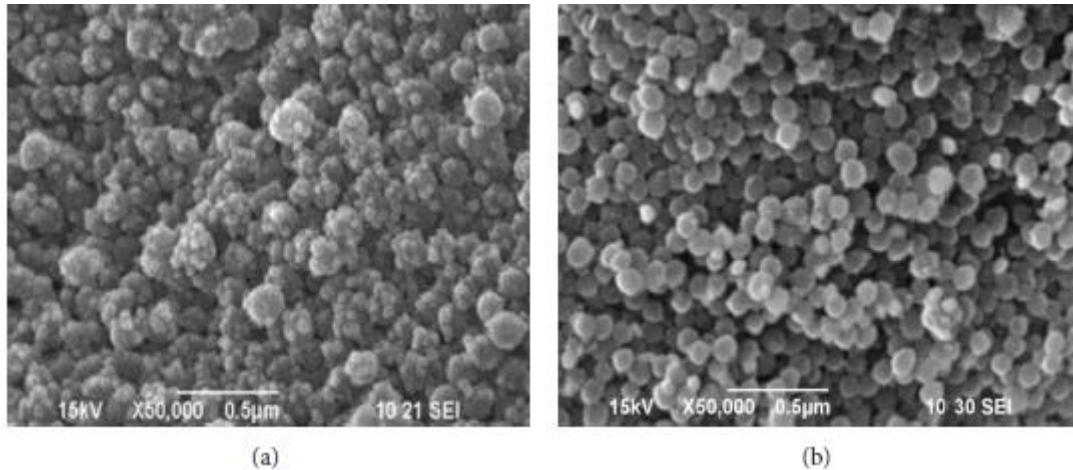
Aluminijev oksid spoj je koji veoma dobro apsorbira vlagu te može služiti i kao senzor za vlažnost zraka i raznih industrijskih plinova. Upravo radi tog svojstva služi kao nepropusna barijera kada se nalazi u obliku nanočestica nanesenih na film nekog polimera, tj. polimernog kompozita. Uzevši u obzir da se za ambalažu vrlo često koriste različiti tipovi polietilena te da se ambalaža sastoji od nekoliko slojeva različitih tipova polimera s različitim ulogama, bitno je imati na umu da su barijerna svojstva takve ambalaže po pitanju propusnosti vlage ponekad nedovoljno dobra ili je potreban tanki, laki i jednoslojni film koji ne propušta vlagu. Kako bi se proizvod pakiran polimernom ambalažom zaštitio od vlage, na površinu mu se dodaje tanki film nanočestica aluminijevog oksida koji služi kao izvrsna zaštita od vlage iz razloga što apsorbira polarne molekule vode. Takav oblik primjene aluminijevog oksida nanesenog na površinu tankog filma polimera omogućava upotrebu tankih filmova za zaštitu određenih objekata bez straha od penetracije vlage do štice objekta. Pozitivna strana upotrebe aluminijevog oksida kao zaštite od vlage nalazi se u tome što polimerna ambalaža može biti tanja, a i dalje jednako ili više učinkovita prilikom zaštite od vlage te je moguće dobiti transparentnu i jeftinu ambalažu koja je otporna na mehanička opterećenja. Najčešće se nanočestice aluminijevog oksida nanose na različite tipove polietilena, a na sljedećoj slici dan je primjer barijernih svojstava filma koji se sastoji od PE/poli( $\epsilon$ -kapolaktona) (PCL), gdje je polimerni film modificiran dodatkom aluminijevog oksida. Na slici je vidljivo da su vrijednosti propuštene vlage polimernog filma modificiranog aluminijevim oksidom do 60 % niže u odnosu na čisti polietilen. Uzorak PE/PCL-Al 1 pripremljen s 1 % masenog udjela aluminijevog oksida pokazuje najmanju propusnost prema vodenoj pari.<sup>25</sup>



**Slika 16.** Prikaz barijernih svojstava polimernog filma PE/PCL modificiranog s aluminijevim oksidom prema vodenoj pari<sup>25</sup>

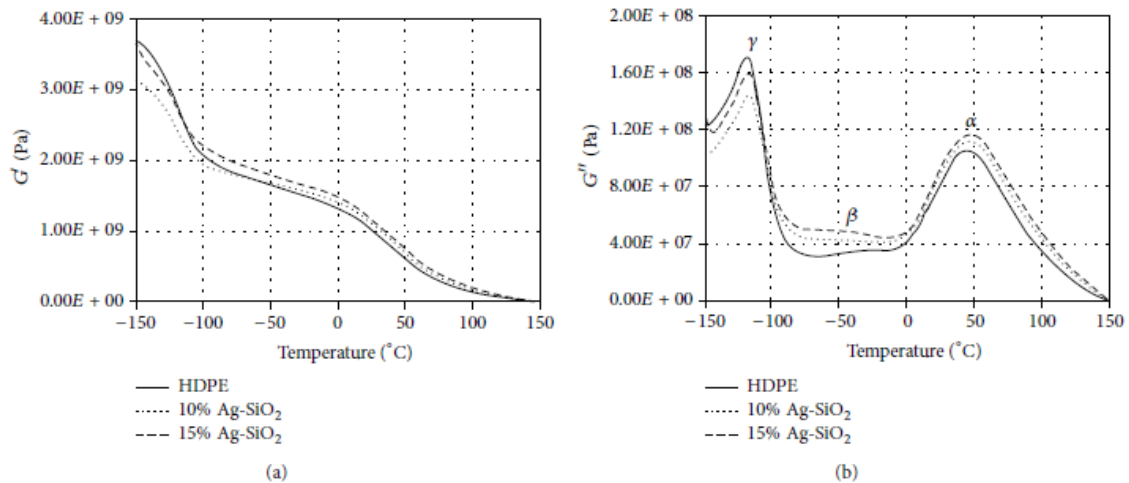
#### 4.4. KOMPOZITI POLIETILENA I SILICIJEVOG DIOKSIDA

Dodatak silicijevog dioksida u matricu polietilena znatno utječe na mehanička i toplinska svojstva. Silicijev dioksid može se dodati polietilenu samostalno, ali češće se dodaje sadržavajući imobilizirane nanočestice nekih metala, npr. bakra ili srebra.

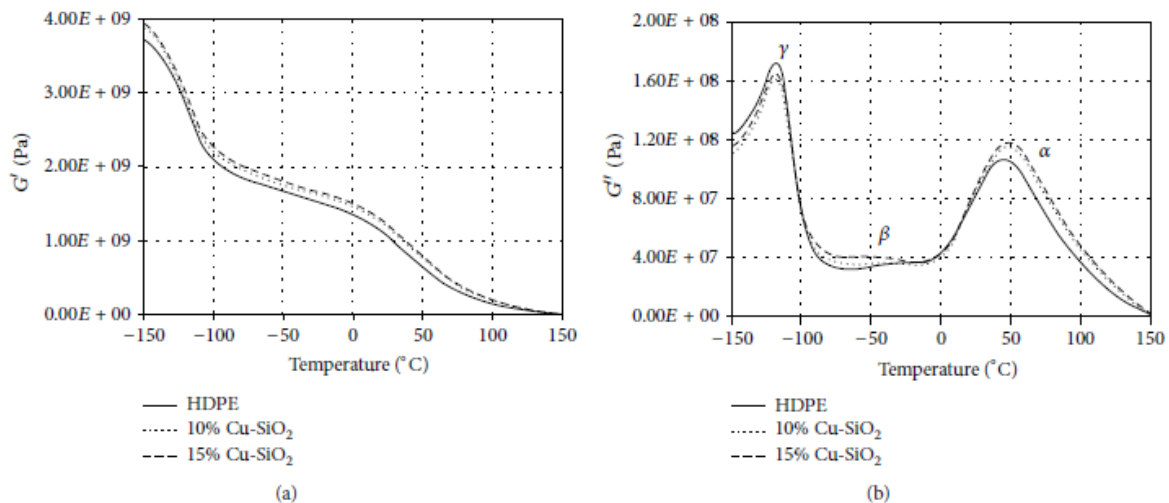


**Slika 17.** SEM prikaz nanočestica silicijevog dioksida koji sadržava imobilizirane nanočestice srebra (a) i bakra (b)<sup>10</sup>

Proizvodnja kompozita različitih tipova polietilena i  $\text{SiO}_2$  sama po sebi nije kompleksna, ali za postizanje dobre kvalitete bitno je dobro dispergirati čestice silicijevog dioksida unutar polietilenske matrice. Problem prilikom dispergiranja mogu predstavljati spojevi s hidroksilnim grupama ili zaostala voda, zbog toga što se tada čestice silicijeva dioksida vežu vodikovim vezama te na taj način tvore aglomerate. Aglomeracija se može izbjeći uklanjanjem hidroksilnih skupina, zaostale vode te dodatkom čestica srebra ili bakra koje se vežu na površinu silicijeva dioksida te na taj način sprečavaju formiranje vodikovih veza. Modul pohrane LLDPE raste dodatkom silicijevog dioksida što ukazuje na povećanje čvrstoće te veće otpornosti LLDPE pri višim temperaturama što je prikazano na slikama 18. i 19. Povećanje čvrstoće te otpornosti pri višim temperaturama rezultat je većeg trenja između dugolančanih molekula matrice i anorganskog punila, nego između samih dugolančanih molekula polimera. Kristalnost polietilena ostaje gotovo ista, bez obzira na dodatak nanočestica silicijevog dioksida modificiranog s bakrom ili srebrom. Toplinska stabilnost kompozita polietilena i silicijevog dioksida znatno je bolja u odnosu na čisti polietilen.<sup>9, 10</sup>



**Slika 18.** Dinamičko - mehanička analiza kompozita PE/SiO<sub>2</sub> modificiranog srebrom. (a) modul pohrane, (b) modul gubitka<sup>10</sup>



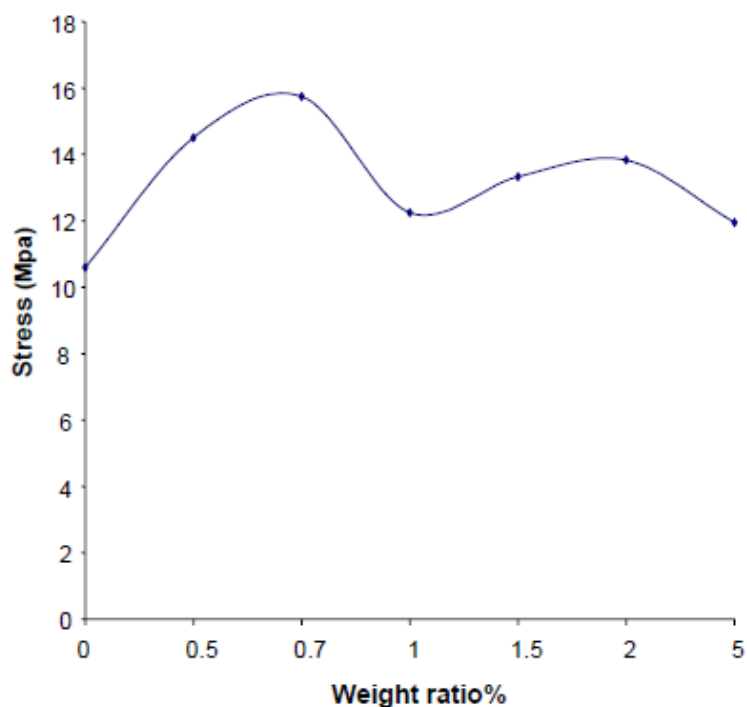
**Slika 19.** Dinamičko - mehanička analiza kompozita PE/SiO<sub>2</sub> modificiranog s bakrom. (a) modul pohrane, (b) modul gubitka<sup>10</sup>

Kompozit polietilena i silicijevog dioksida koji sadrži bakrove ili srebrove nanočestice pokazuje i određen stupanj antibakterijskog djelovanja. Kompozit koji sadrži samo čestice silicija ne pokazuje aktivno antibakterijsko djelovanje, no ako se uz silicij nalaze i imobilizirane čestice srebra ili bakra, kompozit pokazuje relativno dobro antibakterijsko djelovanje. Antibakterijska primjena ovog kompozita nije toliko raširena zbog toga što postoje drugi kompoziti s polietilenskom matricom koji imaju bolje antibakterijsko djelovanje.

Silicijev dioksid nalazi primjenu i u obliku dodatka raznim polimernim matricama, tvoreći kompozit koji je svojstven po veoma dobrim barijernim svojstvima. Najčešće se silicijev dioksid nanosi na film polimera tvoreći tako višeslojnu ambalažu nepropusnu za vlagu i kisik. Ambalažni materijali sačinjeni od polimera, npr. polietilena te silicijevog dioksida specifični su za ambalažnu upotrebu iz razloga što pored veoma dobrih barijernih svojstava imaju željena optička svojstva, tj. transparentnost. Transparentnost je vrlo važno svojstvo kod ambalažnih materijala kojemu se posvećuje sve više pažnje. Takav ambalažni materijal, osim toga što ima poželjno optičko svojstvo, tj. transparentnost, moguće je reciklirati te je inertan prema mikrovalnom zračenju. Silicijev dioksid, koji se dodaje polimerima u obliku nanočestica, može znatno utjecati na svojstva polimera, a jedan primjer takvog utjecaja na svojstva upravo je nepropusnost prema vlazi i kisiku koja može biti i do 100 puta veća od nepropusnosti polimera koji nije tretiran silicijevim dioksidom. S obzirom da se polietilen najčešće nalazi u ulozi ambalaže, silicijev dioksid nanosi se na njegovu površinu tako što se zagrijava zrakom elektrona pri čemu isparava te tvori tanki film na površini polimera. Kako bi se postigla dovoljna čvrstoća te otpornost prema mehaničkom oštećenju filma silicijevog dioksida, bitno je da je orijentacija nanočestica silicijevog dioksida laminarna. Takav tanki film nanočestica na polietilenu ujedno je i fleksibilan te je u mogućnosti podnijeti znatne deformacije polimera na kojem se nalazi. Uloga silicijevog dioksida kao filma nepropusnog prema vlazi i kisiku vrlo je slična kao kod aluminijevog oksida.<sup>25</sup>

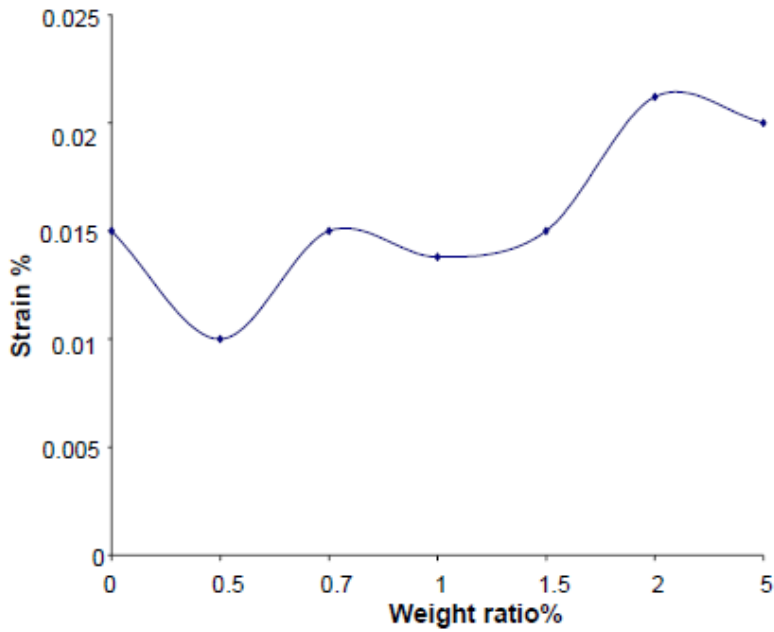
#### 4.5. KOMPOZITI POLIETILENA I ŽELJEZOVIIH OKSIDA

Kompoziti polietilena i željezovih oksida često su predmet istraživanja, no imaju veoma slabu primjenu u usporedbi s ostalim kompozitima polietilena. Razlog slabe upotrebe kompozita željezova(III) oksida i polietilena je što se na današnjem tržištu nalaze kompozitni materijali na bazi polietilena koji imaju slična, a poneki i bolja svojstva za čiju proizvodnju već postoje odgovarajući industrijski pogoni. Željezovi oksidi najviše utječu na mehanička i toplinska svojstva kompozitnog materijala kojem je matrica polietilen. U daljnjem tekstu dan je uvid u rezultate dobivene ispitivanjem kompozita LDPE i nanočestica željezovog oksida veličine 360  $\mu\text{m}$  te sferičnog oblika. Ispitivanjem vlačne čvrstoće u odnosu na udio nanočestica željezovog oksida u kompozitu dobiveni su sljedeći rezultati; najveću vlačnu čvrstoću pokazuje kompozit s 0,7 % masenog udjela željezovog oksida, slika 20.



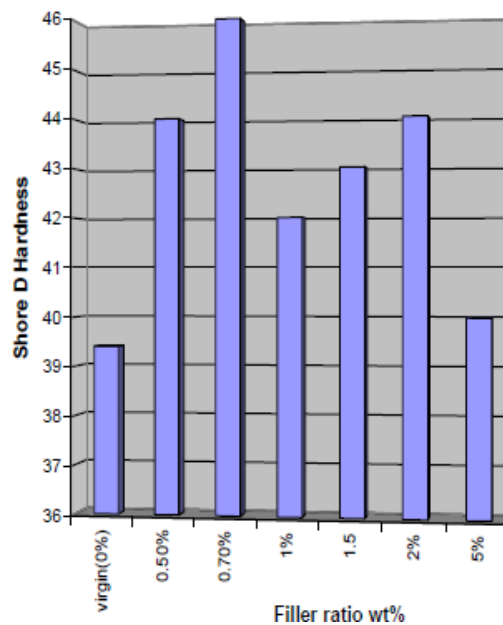
**Slika 20.** Vlačna čvrstoća u točki klonulosti za različite masene udjele željezovog oksida u kompozitu<sup>18</sup>

Istezanje kompozita za različite masene udjele željezovog oksida u području klonulosti pokazuje nepravilan trend promjene gdje je najveće istezanje u slučaju kompozita kod kojeg maseni udio željezovog oksida iznosi 2 %, a najmanje u slučaju kompozita s 0,5 % masenog udjela željezovog oksida, slika 21.



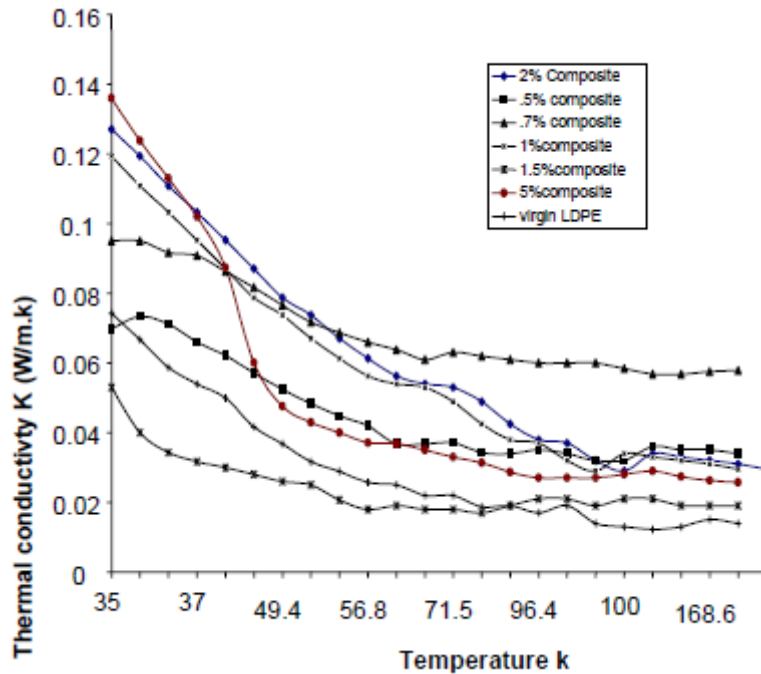
**Slika 21.** Istezanje u točki klonulosti za različite masene udjele željezovog oksida u kompozitu<sup>18</sup>

Najveću tvrdoću po Shore D testu pokazuje kompozit s 0,7 % masenog udjela željezovog oksida, a svi kompoziti sa željezovim oksidom pokazuju veću tvrdoću u usporedbi s čistim polietilenom, slika 22.



**Slika 22.** Shore D test kompozita različitih masenih udjela željezovog oksida<sup>18</sup>

Konačno, ispitana je toplinska vodljivost kompozita polietilena s različitim masenim udjelima željezovog oksida te rezultati pokazuju sljedeće: povećanjem masenog udjela željezovog oksida pada toplinska vodljivost kompozita, slika 23.



**Slika 23.** Toplinska vodljivost kompozita s različitim udjelom željezovog oksida u ovisnosti o temperaturi<sup>18</sup>

Postoji još mnogo neistraženih svojstava kompozita polietilena i željezovog oksida pa ne bi bilo neobično uskoro vidjeti taj kompozit u svakodnevnoj primjeni ili u obliku specijalnih primjena. Bez obzira na poboljšanje pojedinih svojstava u odnosu na čisti polietilen, željezov oksid obično se ne primjenjuje kao dodatak u kompozitima polietilena u svakodnevnoj primjeni iz razloga što postoje drugi kompoziti sa sličnim ili boljim svojstvima koji su već komercijalizirani.<sup>18</sup>

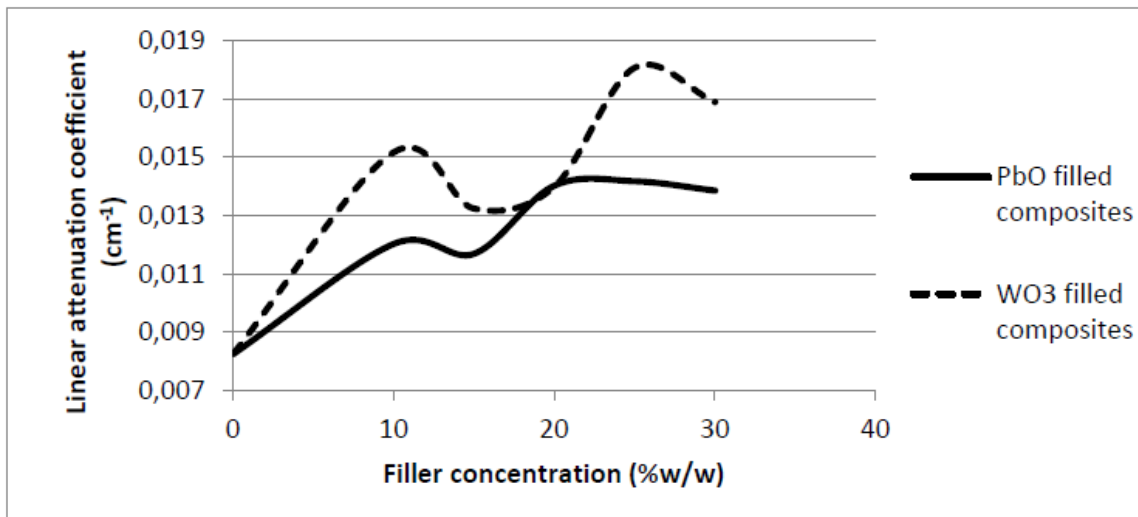


#### 4.6. KOMPOZITI POLIETILENA I OSTALIH METALNIH OKSIDA

Polietilen čini veliki broj kompozita različitih svojstava s metalnim oksidima opisanim u prethodnim poglavljima te uz navedene metalne okside postoji još nekoliko značajnih metalnih oksida i metala s kojima polietilen tvori kompozite.

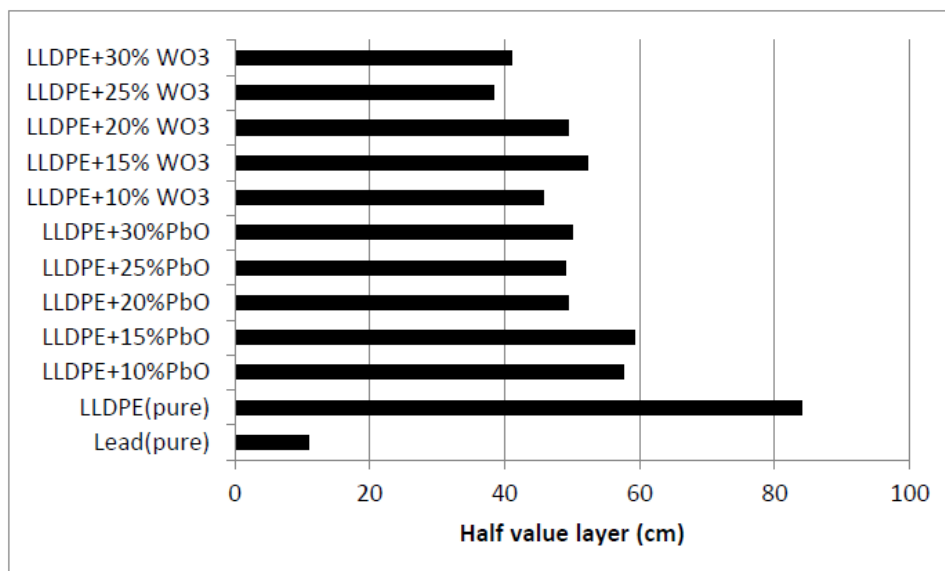
Među značajnim metalnim oksidima za ovakve primjene nalazi se bakar kod kojeg je bitno antibakterijsko svojstvo. Naime, polimeri i njihovi kompozitni materijali imaju različitu upotrebu, a veoma su bitni na području medicine gdje služe kao implantati ili dijelovi implantata. Svojom kompatibilnošću s organizmom te dobrim mehaničkim svojstvima polimeri pokazuju izraziti potencijal kao zamjena za dijelove nekih organa i tkiva, no za takvu ulogu bitno je materijal osigurati od mogućih kontaminacija različitim patogenim mikroorganizmima koji mogu biti štetni za zdravlje. Polietilen jedan je među češćim materijalima čija je upotreba široko rasprostranjena u području medicine, a za njegovu zaštitu od pojedinih patogena bakar pokazuje odlične rezultate. Bakar se na površinu polietilena nanosi izdvajanjem bakrovih iona iz plazme koji se zatim usmjeravaju na površinu polietilena. Bakar je dobar primjer dodatka kojim se modificiraju svojstva polietilena, a da pritom ima sličnu funkciju kao neki metalni oksidi.<sup>26</sup>

Pojedini metalni oksidi s polietilenom tvore kompozitni materijal koji služi za zaštitu od radioaktivnog zračenja, a primjer takvih metalnih oksida su olovov(II) oksid i volframov(VI) oksid. Kompoziti dobivenim dodatkom PbO i WO<sub>3</sub> u matricu polietilena imaju veliku prednost u usporedbi s cementom, olovnim blokovima te drugim upotrebljavanim materijalima za tu svrhu iz razloga što su laki, sigurniji za ljudsko zdravlje, kemijski stabilni te imaju dobra mehanička svojstva. Na slici 25. prikazan je koeficijent linearnog prigušenja za kompozite PE/PbO i PE/WO<sub>3</sub>.



**Slika 24.** Promjena koeficijenta linearnog prigušenja kompozita u odnosu na maseni udio metalnih oksida u matrici polietilena<sup>27</sup>

Bez obzira što se za postizanje jednakog efekta zaštite od radioaktivnog zračenja mora koristiti čak i do 3,5 puta deblji sloj kompozita PE/WO<sub>3</sub> od sloja olova, upotreba kompozita PE/PbO ili PE/WO<sub>3</sub> i dalje je bolja zbog niže cijene i veće stabilnosti. Na sljedećoj slici prikazana je propusnost prema radioaktivnom zračenju za sloj debljine 1 cm za pojedine kompozite, olovo te čisti polietilen.<sup>27</sup>



**Slika 25.** Prikaz propusnosti radioaktivnog zračenja različitih slojeva kompozita, olova i polietilena debljine 1 cm<sup>27</sup>

## 5. ZAKLJUČCI

Iz dobivenih podataka za razna svojstva kompozita polietilena i metalnih oksida, može se zaključiti sljedeće:

Svojstva kompozita polietilena s metalnim oksidima u većini su slučajeva bolja od svojstava čistog polietilena.

Dodatkom metalnih oksida matrici polietilena moguće je, osim poboljšanja postojećih svojstava, dobiti nova bitna svojstva.

Mogućnost dobivanja velikog broja različitih kompozita polietilena i metalnih oksida omogućuje njihovu široku primjenu.

Kompoziti polietilena i metalnih oksida zamjenjuju klasične materijale poput metala, keramike ili stakla za određene specifične primjene, a da su pritom od klasičnih materijala znatno jeftiniji.

Postoje određene vrste kompozita polietilena na kojima još uvijek nisu provedena adekvatna ispitivanja pa zbog toga njihova primjena nije zaživjela.

## 6. POPIS SIMBOLA

Al - aluminij

$\text{Al}_2\text{O}_3$  – aluminijev oksid

DNA – deoksiribonukleinska kislina

Fe - železo

$\text{Fe}_2\text{O}_3$  – železov(III) oksid

$\text{Fe}_3\text{O}_4$  – železov(IV) oksid

$\text{FeO}$  – železov(II) oksid

HDPE – polietilen visoke gustoće

HF – fluorovodična kislina

IUPAC - International Union of Pure and Applied Chemistry

LDPE – polietilen niske gustoće

LLDPE – linearni polietilen niske gustoće

$\text{PbO}$  – olovov(II) oksid

PCL polikaprolakton

PE - polietilen

$\text{SiO}_2$  – silicijev dioksid

$\text{TiO}_2$  – titanov dioksid

UHMWPE – polietilen ultra visokih molekulskih masa

UV – ultraljubičasto elektromagnetsko zračenje

$\text{WO}_3$  – volframov(VI) oksid

$\text{ZnO}$  – cinkov oksid

Zr – cirkonij

## 7. LITERATURA

1. Janović, Z., Polimerizacije i Polimeri, Kemija u industriji, Zagreb, 1997.
2. Kratofil Krehula, Lj., Polimeri i polimerizacijski procesi, predavanje, [www.fkit.unizg.hr](http://www.fkit.unizg.hr), Zagreb, 2016.
3. Erceg, M., Prerada plastike i gume, Predavanje, [www.ktf.unist.hr](http://www.ktf.unist.hr), Split, 2015.
4. Mark, H. F., Bikales, N. M., Overberger, C. G., Menges, G., Encyclopedia of polymer science and technology, New York, Wiley, J. & sons, 2 (1985) 497-743
5. Lee, J., Fabrication of polymer/metal oxide composites through polymerization-induced phase separation and characterization of their mechanical and electrochemical properties, doktorski rad, Sveučilište u Akronu, SAD, 2015
6. Xanthos M., Functional Fillers for Plastics, WILEY-VCH, Newark, 2005., str.6.
7. I. Filipović, Opća i anorganska kemija, II. dio, Zagreb, 1995., str. 921
8. Llorens, A., Lloret, E., Picouet, P. A., Trbojevich, R., Fernandez, A., Metallic – based micro and nanocomposites in food contact materials and active food packaging, Trends. Food. Sci. Tech., **24** (2012) 19-29
9. Huang, Y., Jiang, S., Wu, L., Hua, Y., Characterization of LLDPE/nano – SiO<sub>2</sub> composites by solid state dynamic mechanical spectroscopy, Polym. Test., **23** (2004) 9-15
10. Jeziórska, R., Zielecka, M., Gutarowska, B., Żakowska, Z., High-Density Polyethylene Composites Filled with Nanosilica Containing Immobilized Nanosilver or Nanocopper: Thermal, Mechanical and Bactericidal Properties and Morphology and Interphase Characterization, Int. J. Polym. Sci., **2014** (2014) 1-13
11. Tankhiwale, R., Baipai, S. K., Preparation, characterization and antibacterial applications of ZnO-nanoparticles coated polyethylene films for food packaging, Colloids. Surf. B. Biointerfaces., **90** (2012) 16-20
12. Hong, R. Y., Li, J. H., Chen, L. L., Liu, D. Q., Li, H. Z., Zheng, Y., Ding, J., Synthesis, surface modification and photocatalytic property of ZnO nanoparticles, Powder. Technol., **189** (2009) 426-432
13. Pourrahimi, A. M., Hoang, T. A., Liu, D., Pallon, L. K. H., Gubanski, S., Olsson, R. T., Gedde, U. W., Hedenqvist, M. S., Highly Efficient Interfaces in Nanocomposites Based on Polyethylene and ZnO Nano/Hierarchical Particles: A Novel Approach toward Ultralow Electrical Conductivity Insulations, Adv. Mater., **28** (2016) 8651-8657

14. Wang, S., Zha, J., Wu, Y., Yan, H., Dang, Z., Insulating Properties of Low Density Polyethylene/Alumina Nanocomposites, *Am. J. Eng. & Applied Sci.*, **8** (2015) 405-409
15. Zhang, S., Cao, X. Y., Ma, Y. M., Ke, Y. C., Zhang, J. K., Wang, F. S., The effects of particle size and content on the thermal conductivity and mechanical properties of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/high density polyethylene (HDPE) composites, *Express. Polym. Lett.*, **7** (2011) 581-590
16. Ezzat, A. A., Mousa, M. O., Ali, W. Y., Influence of Aluminum Oxide Nanofibers Reinforcing Polyethylene Coating on the Abrasive Wear, *Egypt, J. Frict. Wear.*, **3** (2016) 3935-3942
17. Yurkov, G. Yu., Gubin, S.P., Pankratov, D. A., Koksharov, Yu. A., Kozinkin, A. V., Spichkin, Yu. I., Nedoseikina, T. I., Pirog, I. V., Vlasenko, V. G., Iron(III) Oxide Nanoparticles in a Polyethylene Matrix, *Inorg. Mater.*, **2** (2002) 137-145
18. Almtori, A. S. A., Nema, A., Dawood, A., Study the Influence of Iron oxide powder on the mechanical properties and thermal conductivity of the low density polyethylene, *Barash Journal of Science*, **30** (2012) 144-152
19. Darmola, O. O., Oladele, I. O., Adewuyi, B. O., Sadiku, R., Agwuncha, S. C., Thermal, structural and morphological properties of High Density Polyethylene matrix composites reinforced with submicron agrosilica particles and Titania particle, *JTUSCI.*, **11** (2017) 645-653
20. Magalhães, F., Moura, F. C. C., Lago, R. M., TiO<sub>2</sub>/LDPE composites: A new floating photocatalyst for solar degradation of organic contaminants, *Desalination.*, **276** (2011) 266-271
21. Yu, W., Shi, J., Wang, L., Chen, X., Min, M., Wang, L., Liu, Y., The structure and mechanical property of silane-grafted polyethylene/ SiO<sub>2</sub> nanocomposite fiber rope, *Aquaculture and Fisheries*, **2** (2017) 34-38
22. Noordin, M. R., Liew, K. Y., Nanofibers, *InTech Publ.*, **21** (2010) 405-418
23. Zhang, H., Hong, C., Qiao, Y., Advances in Nanocomposites – Syntesis, Characterization and Industrial Applications, *InTech Publ.*, **3** (2011) 39-60
24. Rahman, M. M., Khan, S. B., Jamal, A., Faisal, M., Aisiri, A. M., Nanomaterials, *InTech Publ.*, **3** (2011) 43-66
25. Hrnjak-Murčić, Z., Rešček, A., Ptiček Siročić, A., Kratožil Krehula, Lj., Katančić, Z., Nanoparticles in Active Polymer Food Packaging, *Smithers Pira, Zagreb*, 2015.

26. Zhang, W., Zhang, Y., Ji, J., Zhao, J., Yan, Q., Chu, P. K., Antimicrobial properties of copper plasma-modified polyethylene, *Polymer.*, **47** (2006) 7441-7445
27. Belgin, E.E., Aycik, G. A., Isites 2014 : 2nd International symposium on innovative technologies in engineering and science, Karabük, Turska, 2014, str. 1194-1201

## 8. ŽIVOTOPIS

### OSOBNI PODACI:

Ime i prezime:

Filip Petric

████████████████████

██

██████

████████████████████

### OBRAZOVANJE:

2009. – 2013.

XV. Gimnazija, Zagreb, informatički smjer

2013. – 2017.

Preddiplomski studij Fakulteta kemijskog inženjerstva i  
tehnologije Sveučilišta u Zagrebu  
Kemija i inženjerstvo materijala

### STRUČNA PRAKSA:

2017. (01.06. – 04.07.)

KONČAR – Elektroindustrija d.d., Zagreb

### STRANI JEZICI:

engleski

### RAD NA RAČUNALU:

Pascal, C++, Matlab, Origin, Microsoft Office, Adobe  
Photoshop, FL Studio