

Priprema i karakterizacija bio kompozitnog materijala na bazi poli (vinil alkohola) i škroba omekšanog karboksimetiliranom celulozom

Pavičić, Marija

Undergraduate thesis / Završni rad

2022

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **University of Zagreb, Faculty of Forestry and Wood Technology / Sveučilište u Zagrebu, Fakultet šumarstva i drvne tehnologije**

Permanent link / Trajna poveznica: <https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:108:978761>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2024-07-08**



Repository / Repozitorij:

[University of Zagreb Faculty of Forestry and Wood Technology](#)



**SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET ŠUMARSTVA I DRVNE TEHNOLOGIJE
DRVNOTEHNOLOŠKI ODSJEK**

**PREDIPLOMSKI STUDIJ
STRUČNI STUDIJ DRVNA TEHNOLOGIJA**

MARIJA PAVIČIĆ

**PRIPREMA I KARAKTERIZACIJA BIO KOMPOZITNOG MATERIJALA NA
BAZI POLI (VINIL ALKOHOLA) I ŠKROBA OMEKŠANOG
KARBOKSIMETILIRANOM CELULOZOM**

ZAVRŠNI RAD

ZAGREB, rujan 2022.

PODACI O ZAVRŠNOM RADU

| | |
|--------------------------------|--|
| AUTOR: | Marija Pavičić 01.08.1997. 0068230986 |
| NASLOV: | Priprema i karakterizacija bio kompozitnog materijala na bazi poli (vinil alkohola) i škroba omekšanog karboksimetiliranom celulozom |
| TITLE: | Preparation and characterization of bio composite based on poly (vinyl alcohol) and starch softened with carboxymethyl cellulose |
| PREDMET: | Ploče od usitnjenog drva |
| MENTOR: | Doc. dr. sc. Nikola Španić |
| IZRADU RADA JE POMOGAO: | - |
| RAD JE IZRAĐEN: | Sveučilište u Zagrebu – Fakultet šumarstva i drvne tehnologije Zavod za tehnologije materijala |
| AKAD. GOD.: | 2021./2022. |
| DATUM OBRANE: | 02.09.2022. |
| RAD SADRŽI: | Stranica: 23 Slika: 5 Tablica: 13 Navoda literature: 8 |
| SAŽETAK: | <p>Bio kompozitni materijali sve više zamjenjuju one izrađene iz sintetskih (umjetnih) sirovina. Posljedica je to porasta kolektivne svijesti o negativnog utjecaja sintetskih materijala na okoliš i ljudsko zdravlje. No, iako zanimljivi, takvi materijali imaju dosta ograničenja, mahom vezana uz strukturu bio osnova za njihovu pripremu. Stoga se znanstvena zajednica okrenula kombinacijama bioloških sirovina i preuzimanju pozitivnih odlika svake od njih u stvaranju kompozitnih materijala zadovoljavajućih svojstava. Uz primjenu bio sirovina za izradu osnove bio materijala, kemijski modificirani prirodni materijali mogu se koristiti i kao omekšavala, odnosno punila. Time se broj opcija za kombiniranje sirovina višestruko uvećava. Upravo se jedna od tih opcija ispitala u sklopu ovog završnog rada, u kojem se kombinirala drvna (celuloza) i nedrvna (PVA i škrob) sirovina na bio bazi. Ispitala se opcije proizvodnje i izvršila djelomična karakterizacija bio kompozitnog materijala punjenog nano celulozom, omekšanog karboksimetil-celulozom. Pritom se analizirao utjecaj varijabilnog učešća plastifikatora na toplinska (DSC analiza), optička (UV-Vis analiza) i kemijska (FT-IR analiza) svojstva kompozita.</p> |

PREDGOVOR

Ovim putem zahvaljujem se mentoru doc. dr. sc. Nikoli Španiću na uloženom trudu i vremenu prilikom izrade eksperimentalnog dijela i pisanja završnog rada.

Također hvala mojoj obitelji i Zdenku koji su bili uz mene i davali mi podršku tijekom cijelog školovanja.

Marija Pavičić

| | | |
|---|---|----------------------|
|  | IZJAVA O AKADEMSKOJ ČESTITOSTI | OB FŠDT 05 07 |
| | | Revizija: 2 |
| | | Datum: 29.04.2021. |

„Izjavljujem da je moj završni rad izvorni rezultat mojega rada te da se u izradi istoga nisam koristila drugim izvorima osim onih koji su u njemu navedeni“.

U Zagrebu, 02.09.2022. godine

vlastoručni potpis

Marija Pavičić

SADRŽAJ

| | |
|--|----|
| 1. UVOD | 1 |
| 2. PREGLED LITERATURE | 3 |
| 2.1. Kemijski sastav drva | 3 |
| 2.2. Biokompozitni materijali | 4 |
| 2.2.1. Biorazgradivi polimerni materijali na bazi škroba i celuloze..... | 5 |
| 2.2.1.1. Škrob..... | 5 |
| 2.2.1.2. Celuloza..... | 6 |
| 2.2.2. Nanotehnologija..... | 6 |
| 3. CILJ RADA | 8 |
| 4. MATERIJAL I METODE RADA | 9 |
| 4.1. Osnovni materijal..... | 9 |
| 4.2. Karboksimetilacija celuloze..... | 9 |
| 4.3. Priprema nano celuloze..... | 10 |
| 4.4. Priprema matrice i kompozitnog materijala..... | 11 |
| 4.5. Karakterizacija bio kompozitnih materijala..... | 13 |
| 4.5.1. FT-IR analiza | 13 |
| 4.5.2. UV-Vis spektrometrija..... | 14 |
| 4.5.3. Poroznost matrica i kompozita..... | 14 |
| 4.5.4. Diferencijalna pretražna kalorimetrija (DSC)..... | 15 |
| 5. REZULTATI ISTRAŽIVANJA | 17 |
| 5.1. Rezultati FT-IR analize..... | 17 |
| 5.2. Rezultati UV-Vis spektroskopije..... | 19 |
| 5.3. Rezultati utvrđivanja poroznosti matrica i bio kompozita..... | 20 |
| 5.4. Rezultati DSC analize..... | 21 |
| 6. ZAKLJUČCI | 22 |
| 7. LITERATURA | 23 |

1. UVOD

Sintetski su polimeri neizostavni u čovjekovoj svakodnevici, u današnje vrijeme one su glavne komponente za proizvodnju plastičnih materijala. Zahvaljujući njihovim različitim svojstvima, ona se primjenjuju u mnogim područjima kao što su građevina, kućanstvo, znanost, proizvodnja ambalaže, sport i dr. Proizvodnja ovakvih materijala vrlo je jednostavna i jeftina, upravo zbog raspoloživosti sirovina za proizvodnju. Proizvodi koji nastaju imaju iznimno dobra svojstva, stvaraju se novi i kvalitetniji umjetni materijali sa vrlo širokim spektrom primjene. Nasuprot tome, njihova proizvodnja izmaknula je kontroli. Glavni problem koji se nastoji riješiti je razgradnja polimernih materijala. Njihova razgradnja uglavnom je nepotpuna te zaostaju sintetski spojevi, najčešće toksični. Za razliku od prirodnih polimera i tvari, ovi materijali su proizvedeni tako da ne mogu podlijeći bio degradaciji. Razvija se nova vrsta polimernih materijala, koja se lako razgrađuje. Dobivaju se iz obnovljivih izvora energije te se za njihovu proizvodnju koriste škrob, celuloza, aminokiselina te ne štetne organske kiseline. Često se ovakav tip polimernih materijala naziva bio plastikom. Biorazgradivi polimerni materijali idealno su rješenje za prijetnju krutog otpada koji proizlazi iz sintetskih polimera. Škrob je najčešće korišten zbog niske cijene i biorazgradivosti, međutim upotreba samog škroba nije dovoljna. Među postojećim sintetiziranim polimerima, polivinil alkohol (PVA) posjeduje mnoga korisna svojstva kao što su biorazgradivost i mehanička čvrstoća. Dodatak PVA nedvojbeno poboljšava snagu, fleksibilnost i jedna je od najboljih opcija za stapanje sa škrobom u smislu biorazgradivosti. Limunska kiselina s monohidroksilnom i tri karboksilne skupine je prirodna organska kiselina koja se koristi kao sredstvo za umrežavanje.

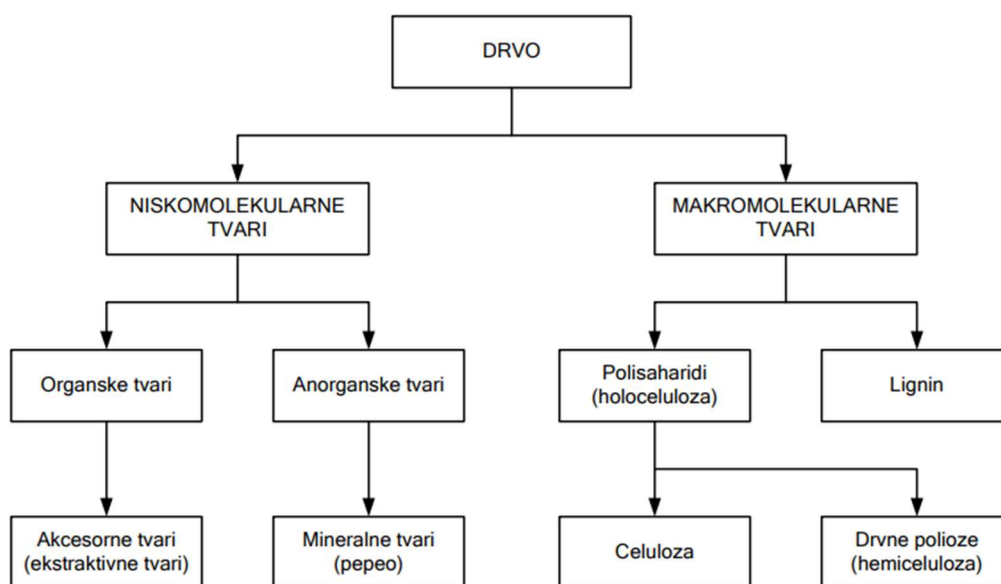
Osim škroba, koristi se i celuloza koja je ujedno i najveći održiv, obnovljiv i biorazgradiv polimer. Mnogi su izvori celulozne tvari, ali kao najveće uzimaju se biljke, zatim alge, gljive, bakterije i dr. Preradom celuloze dobiva se novi materijal, tzv. nano celuloza, koja se u zadnje vrijeme mnogo proučava te se pokazala kao vrlo dobar materijal u proizvodnji lijekova, ambalaže, kozmetičkoj industriji, elektronici, biomedicinskom inženjerstvu itd. Spojevi na bazi celuloze naširoko se koriste za poboljšanje ukupne kvalitete kompozitnih ploča. Karboksimetil-celuloza visoke viskoznosti koja nije toksična može biti bolja opcija pločama za pružanje stabilnosti i biorazgradivosti.

Nano kompozitni materijali u literaturi se objašnjavaju kao materijali kojima punilo ima jednu dimenziju manju od 100 nm. Koristi se relativno mali udio dispergirano nano punila iz razloga što nije potrebno imati veliki postotak da bi se dobila bolja svojstva materijala.

2. PREGLED LITERATURE

2.1. Kemijski sastav drva

Drvo je kompleksna smjesa prirodnoga polimernog materijala u kojoj celuloza i hemiceluloza (obje polisaharidi), te lignin (prirodni polifenolni materijal) imaju najveći udio. Nadalje, drvo sadržava smole i ostale komponente, npr. minerale koji su zastupljeni u manjim količinama i znatno se razlikuju u različitim vrsta drva. Prilikom znanstvenih istraživanja drva bitno je dobro poznavanje kemijskog sastava drva. Od makromolekularnih tvari razlikujemo celulozu, lignin i hemicelulozu koje su prisutne u svim vrstama drva. Zatim mikromolekularne tvari, odnosno mineralne tvari, akcesorne tvari, organske tvari topljive u vodi i anorganske tvari.



Slika 1. Općenita shema grupnog kemijskog sastava (Izvor: Fengel i Wegener, 1989.)

Detaljnim proučavanjem ustanovljeno je da se kemijski sastav četinjača i listača bitno razlikuje. Sadržaj celuloze za obje vrste nalazi se u granica 40-45% na apsolutno suhu tvar, dok četinjače sadrže manje hemiceluloze a više lignina. Točnije, postotak hemiceluloze u listačama je 30-35% a u četinjačama između 25-30%, dok je postotak lignina u listačama uglavnom 20-25%, u četinjačama se on nalazi između 25-30%. Od ostalih tvari izdvajaju se akcesorne koje se nalaze u postotku od oko 5% gledano na apsolutno suhi uzorak.

Tablica 1: *Kemijski sastav nekih vrsta četinjača i listača (Izvor: Špoljarić, 1985.)*

| Vrsta drva | Smole (%) | Pepeo (%) | Hemiceluloze (%) | | Lignin (%) | Celuloza (%) |
|------------|-----------|-----------|------------------|-----------|------------|--------------|
| | | | pentozani | heksozani | | |
| jelovina | 1,17 | 0,42 | 11,63 | 13,00 | 27,98 | 44,06 |
| borovina | 3,17 | 0,53 | 10,80 | 12,78 | 29,52 | 41,93 |
| bukovina | 2,47 | 0,68 | 25,86 | 4,61 | 28,27 | 41,85 |
| topolovina | 2,66 | 0,84 | 22,71 | 2,60 | 22,45 | 47,33 |
| bukovina | 0,70 | 0,96 | 24,30 | 4,36 | 22,69 | 45,41 |
| jasenovina | 2,24 | 0,83 | 23,68 | 5,70 | 26,01 | 40,24 |
| vrbovina | 2,04 | 0,83 | 23,31 | 5,05 | 24,70 | 42,91 |
| johovina | 2,83 | 0,49 | 22,94 | 3,65 | 24,57 | 43,64 |

2.2. Biokompozitni materijali

Bio kompoziti su materijali sastavljeni od dvije ili više komponenti od kojih je jedna biološkog podrijetla. S obzirom da su izrađeni poput klasičnog drvo-plastičnog kompozitnog materijala ovaj materijal smatramo kompozitnim materijalom. Sastav ovih kompozita je od bio sirovina, koje su po svojim svojstvima obnovljive i dostupne u velikim količinama. Svrha ovih proizvoda je dobivanje svojstva identičnih kao kod drugog materijala, odnosno kako bi se poboljšala postojeća svojstva materijala. Uzimajući u obzir veliku dostupnost drva te vrlo povoljna svojstva prirodnih vlakana, ono zauzima najveći sirovinski udio u proizvodnji kompozita. Pored velike dostupnosti, drvo i drugi prirodni materijali kao punila kod plastomera privukli su pažnju zbog svoje ekološke prihvatljivosti i zbog niske cijene. Valjalo bi izdvojiti nekoliko prednosti bio kompozita kao što su niska gustoća, njihova povoljnost za okoliš, jednostavna prerada, dobra akustična i izolacijska svojstva, za njihovu preradu potreban je mali utrošak energije, niska cijena njihove proizvodnje. Međutim, nailazimo i na određene nedostatke. Podložni su djelovanju mikroorganizama i imaju izraženu osjetljivost na temperaturu. Osim toga, mehanička svojstva su smanjena, javljaju se određena ograničenja prilikom izbora materijala matrice i temperature obrade zbog sklonosti određenih punila prema degradaciji u temperaturnom rasponu od 90 do 200 °C. Veliki problem predstavlja i slaba dimenzijska stabilnost koja se javlja zbog higroskopnosti prirodnih vlakana. Postoji nekoliko načina kojima se ovaj nedostatak pokušava ukloniti, ili barem smanjiti. Dobrim prianjanjem vlakna s matricom, skupom

površinskom zaštitom, i dr. Važno je znati da će sve ove metode znatno povisiti cijenu ali su nužne prilikom proizvodnje kako bi se smanjilo upijanje vode.

2.2.1. Biorazgradivi polimerni materijali na bazi škroba i celuloze

Škrob i celuloza smatraju se najpoznatijim obnovljivim izvorima koji su sposobni za stvaranje biorazgradivih matrica. Bez obzira što se škrob i celuloza prirodno ne pojavljuju kao plastične mase, različitim kemijskim preradama kao što su plastificiranje i ekstruzija oni se u njih pretvaraju.

2.2.1.1. Škrob

Polisaharid koji nastaje kao posljedica procesa fotosinteze. Nalazimo ga u kukuruzu, riži, krumpiru, pšenici i dr. Ima veliku ulogu u ljudskoj prehrani gdje je glavni izvor ugljikohidrata, osim toga, koristi se i u grafičkoj, tekstilnoj i papirnoj industriji gdje služi kao punilo i ljepilo. Već dugi niz godina škrob se upotrebljava za izradu bioplastike, te se teži povećanjem udjela škroba u materijalu čime se povećava ekološka podobnost materijala. Upotrebom plastifikatora moguće je dobiti termoplastična svojstva. U formi bio plastike obrađuje se metodom lijevanja kod koje se formira želatinozna smjesa koja se lako oblikuje u željeni proizvod, odnosno metodom taljenje kod koje je neophodna upotreba plastifikatora za izradu proizvoda ekstruzijom.



Slika 2. Prozirni film izrađen od škroba
(Izvor: <http://m.srla.watersoluble-bag.com/biodegradable-bags/biodegradable-bagfilm-for-packaging-flowers/biodegradable-corn-starch-pla-transparent.html>)

2.2.1.2. Celuloza

Celuloza je organski spoj kojeg nalazimo u biljkama, gdje služi za rast i izgradnju tkiva. Primjer vrste sa izrazito visokim udjelom celuloze je pamuk, dok bi kao vrstu sa nižim udjelom celuloze izdvojili slamu. Celulozu kao materijal nije moguće dobiti u laboratoriju ali se ona koristi na mnogo načina. Upotreba celuloze u današnje vrijeme široko je rasprostranjena. Koristi se u proizvodnji papira, tkanina, plastike te u prehrani bez obzira što ju čovjek ne može probaviti. Ona u prehrani ima ulogu vezanja toksičnih tvari na sebe iz organizama, koje se zatim kroz probavni trakt izbacuju izvan tijela. Izdvajanjem ili kemijskom modifikacijom proizvode se polimeri od celuloznih molekula.



Slika 3. Proizvodi napravljeni od celuloze

(Izvor: <https://radin.hr/hr/grafika/ambalazni-papiri-kartoni-i-ljepenke/celulozni-kartoni-gc-i-gz-kvaliteta>)

2.2.2. Nanotehnologija

Još prije dvadesetak godina predmetak *nano* označivao je samo milijarditi dio neke mjerne jedinice. Predmetak *nano* danas znači mnogo više i odnosi se na razvoj proizvoda s barem jednom dimenzijom manjom od 100 nm. Naime, materijali dimenzija ispod 100 nm pokazuju svojstva bitno različita od svojstava istih materijala na makroskali. Predmetak *nano*, dakle, označuje nova svojstva, nove fenomene, nove znanstvene spoznaje, nove materijale i nove proizvode vezane uz područje veličina manje od 100 nm. Cilj nano tehnologije prvenstveno je dobivanje novih proizvoda i tehnologije koji će služiti za unaprjeđenje života ljudi u različitim

područjima. Energetika, zaštita okoliša i zdravstvo samo su neka od područja gdje bi nanotehnologija bila od velikog značaja.

Priprava nano čestica u načelu je skuplja od pripreme makro tvorevina. Postavlja se pitanje koji su onda razlozi da se objekti, naprave i sustavi učine čim manjim. Prvi značajan motiv je činjenica da se svojstva materijala na nano skali mijenjaju. Primjerice, dolazi do promjena u apsorpcijskom spektru, talištu, strukturi, kemijskoj reaktivnosti itd. Na taj način smanjenjem čestica mogu se proizvesti materijali čija bi svojstva bila znatno drugačija od istih na makro razini. Budući da svojstva ovise o veličini moguće je pri izradi kontrolom veličine fino podešavati svojstva. Primjerice, promjenom radijusa nano čestice mogu se podešavati valne duljine optičke apsorpcije i emisije. Drugi razlog je funkcionalnost koja često ovisi o veličini i može se povećati smanjenjem naprave. Primjerice, preveliki akcelerometri za pobudu zračnih jastuka bili bi nepraktični. Slično je i s bio sensorima za nadzor kliničkih parametara pacijenata. Dobar primjer smanjivanjem povećane funkcionalnosti je mobilni telefon. Koncept je razvijen u 20. stoljeću, ali trebalo je vremena da tehnologija omogući potrebno smanjenje mase i dimenzija kako bi naprava postala dovoljno praktična. Zasigurno najbolji primjer kako je smanjenje naprave promijenilo čitavu paradigmu naprave, ali i društva je računalo. Treći razlog je ekonomičnost, odnosno ušteda na materijalu. Ako se iste funkcije mogu postići s manje materijala naprava će biti jeftinija. Uvjet je da porast troškova izrade nije veći od uštede na materijalu (Kurajica i Lučić, 2017).

Prilikom proizvodnje kompozitnih materijala nano čestice imaju ulogu punila i ojačavala. Pored mehaničkih svojstava nano čestice značajno poboljšavaju toplinsku stabilnost i negorivost, površinska svojstva, električnu vodljivost te smanjuju emisiju plinova i propusnost za vodu i plinove. Međutim, uporaba nanočestica ne svodi se samo na kompozite, već se nanočestice široko koriste u različitim proizvodima i industrijama poput farmaceutske, kozmetičke, automobilske, računalne, tekstilne itd. (Kurajica i Lučić, 2017).

3. CILJ RADA

Osnovni cilj ovog rada je izrada i djelomična karakterizacija bio kompozitnog materijala izrađenog iz polimerne matrice (polivinil alkohola i škroba), punjenog nano celulozom te omekšanog dodatkom karboksimetilirane celuloze. U radu su prikazane pojedine faze pripreme bio kompozita i njegove karakterizacije. Eksperimentalnim radom su određena optička, toplinska i kemijska svojstva bio kompozita, a utvrđen je i utjecaj varijabilnog dodatka plastifikatora (karboksimetil-celuloze) na svojstva kompozita punjenih nano celulozom.

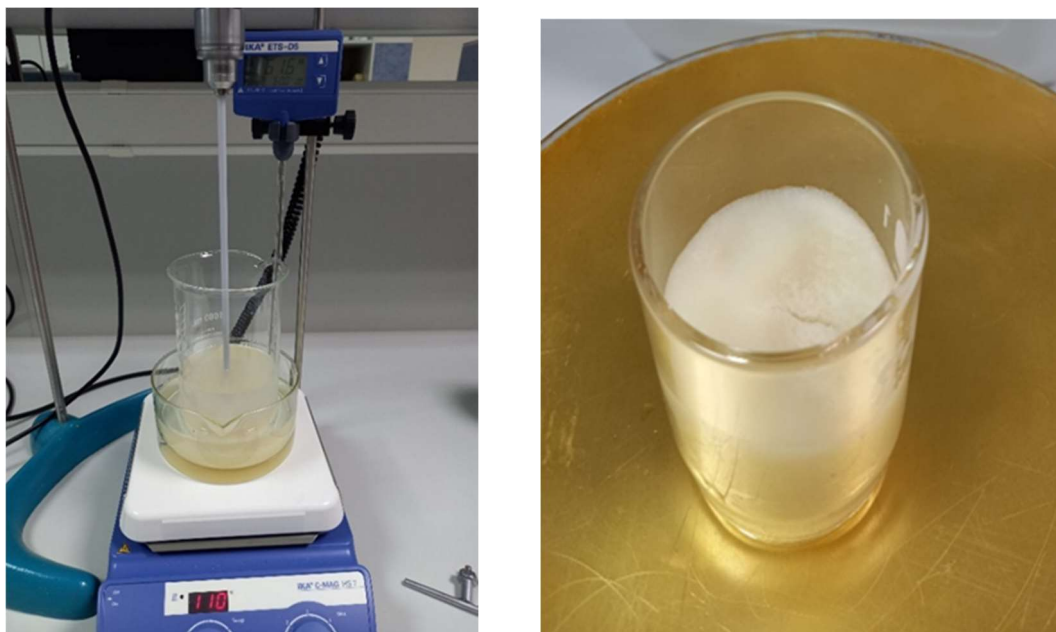
4. MATERIJAL I METODE RADA

4.1. Osnovni materijal

Kao osnovni materijal, u ovom je istraživanju korištena holoceluloza (smjesa celuloze i hemiceluloza) ranije pripremljena izbjeljivanjem ekstrahiranog drva smjesom natrijeva klorita i octene kiseline, po principu Wise-ove klorinacije. Ukratko, drvo bijele vrbe (*Salix alba* Mill.) najprije je usitnjeno i ekstrahirano smjesom benzena i etilnog alkohola (1:1 volumno) u Soxhletovom ekstraktoru. Tako ekstrahirano drvo je zatim kroz 5 sati tretirano sa smjesom natrijeva klorita i octene kiseline, pri temperaturi od 70 °C, s ciljem izdvajanja maksimalne količine lignina i hemiceluloza. Holoceluloza je ranije pripremljena laboratorijski i u ovom je eksperimentu, nakon pročišćavanja, korištena za pripremu karboksimetil-celuloze, odnosno za pripremu celuloznih nano kristala. Pročišćavanje je izvršeno tretmanom holoceluloze sa 6 % otopinom kalijeva hidroksida (KOH), pri čemu se izdvojila maksimalna količina hemiceluloza. Nakon tretmana s KOH, ispiranja i sušenja pri 45 °C, dobiveni produkt je usitnjen primjenom analitičkog mlina IKA A10 i prosijan kroz sito s otvorom oka 0,4 mm.

4.2. Karboksimetilacija celuloze

Za karboksimetilaciju korištena je pročišćena holoceluloza (celuloza) iz koje se tretmanom sa 6% otopinom KOH izdvojio najveći dio hemiceluloza. Karboksimetilacija je provedena tretmanom 5 g razvlaknjene suhe celuloze sa smjesom 400 ml izopropil alkohola (2-propanol) i 100 ml 30% otopine natrijeve lužine (NaOH). U prvoj fazi karboksimetilacije u čaši se nalazio izopropanol koji se ugrijao na 60,5 °C, i u koji je zatim dodano 100 ml pripremljene otopine NaOH, i zatim 5 g holoceluloze. Dodatkom holoceluloze u otopinu, čestice su vrlo brzo počele bubriti. Inkubacija reakcijske smjese provedena je kroz 1 sat na 60 °C. Po isteku navedenog vremena u smjesu je dodano 6 g monokloracetata i reakcijska je smjesa zagrijavana kroz 3 sata na 60 °C. Zatim je u čašu dodan metanol i otopina je iz prozirne poprimila žućkasto obojenje te je pH izuzetno narastao. Zatim je smjesa neutralizirana (na pH ≈7) dodatkom octene kiseline i otopine NaOH. Zbog otrovnosti metanola, dobiveni produkte je više puta ispran destiliranom vodom, uz primjenu vakuum pumpe. Tako pripremljena karboksimetil celuloza je zatim sušena na 30°C, 3 dana.



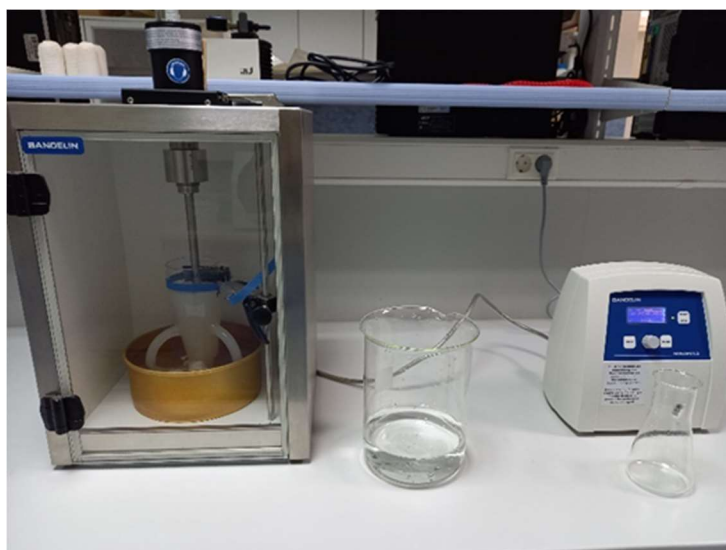
Slika 4. Sinteza i dobivena karboksimetil-celuloza prije sušenja

4.3. Priprema nano celuloze

Punilo na bazi nano celuloze pripremljeno je postupkom kisele hidrolize, pri čemu je razgradnja amornog dijela celuloze provedena tretmanom s 64 % sulfatnom kiselinom, pri 40 °C, kroz 30 minuta. Po isteku navedenog vremena nano celuloza i reakcijska smjesa razrijeđeni su s 1000 ml destilirane vode kako bi se zaustavila reakcija hidrolize. Tako dobiven produkt je najprije vakumski filtriran preko filter lončića poroznosti G2 (s ciljem uklanjanja svih potencijalnih dijelova celuloze koja nije reagirala sa sulfatnom kiselinom u procesu hidrolize), a zatim je smjesa vode i nano celuloze centrifugirana (pri 12 000 min⁻¹) uz ispiranje destiliranom vodom (3 puta). Po završetku procesa centrifugiranja i ispiranja uslijedio je proces dijalize. Otopina nano celuloze je dijalizirana primjenom slabog mlaza vodovodne vode koja je tjedan dana lagano kapala na nano celulozom punjene dijalizacijske membrana (MWCO = 12 000 do 14 000 kDa) u staklenoj čaši od 2000 ml. Po završetku procesa dijalize, otopina u membranama je prebačena u kvarcnu rozetu i smjesa je homogenizirana primjenom Sonoplus HD 3200 ultrazvučnog homogenizatora. Proces homogenizacije trajao je 5 minuta, uz izlaznu snagu sonde homogenizatora od 30 %.



Slika 5. Dijalizacijske membrane napunjene smjesom nano celuloze i vode

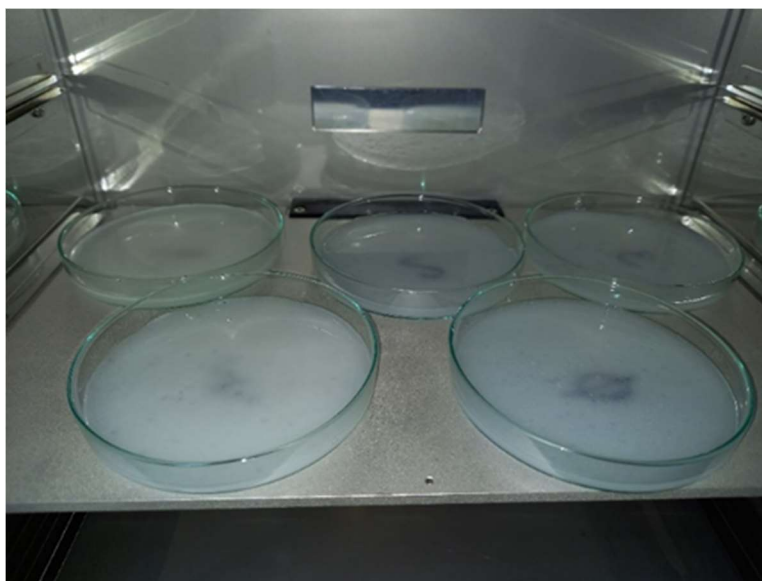


Slika 6. Homogenizacija nano celuloze pomoću ultrazvučnog homogenizatora

4.4. Priprema matrice i kompozitnog materijala

Matrice i kompoziti pripremljeni su metodom lijevanja. Polimerna matrica pripremljena je otapanjem poli (vinil alkohola), škroba i glicerola u vrućoj destiliranoj vodi uz snažno miješanje kroz 4 sata na 95 °C. Tako pripremljena matrica korištena je za lijevanje uzoraka čiste matrice i kompozitnih materijala. Pripremljen je uzorak čiste matrice, a zatim uzorak čiste matrice uz dodatak 5% nano celuloze. Osim toga, pripremljeni su i kompoziti s 5% nano celuloze sa različitim udjelima karboksimetil celuloze (5, 10 i 15 % dodatka). S ciljem izbjegavanja acidolize, pri lijevanju uzoraka

matrice/kompozita u reakcijsku je smjesu dodavana otopina limunske kiseline (5 %). Kompozitne smjese pripremljene su miješanjem svih individualno pripremljenih tekućih (gel forme u slučaju matrice) komponenti i lijevanjem u Petrijeve zdjelice. Pri lijevanju Petrijeve zdjelice nalazile su se na niveliranoj podlozi kako bi razlijevanje bilo što ravnomjernije i debljina filma kompozitnog materijala što ujednačenija. Nakon lijevanja Petrijeve su zdjelice prebačene u vakuum sušionik i sušene su kroz 3 dana na 50 °C i 500 mbar. Osušeni filmovi od zdjelica su odvojeni pomoću špatule i do analize pohranjeni iznad silika gela u eksikatora.

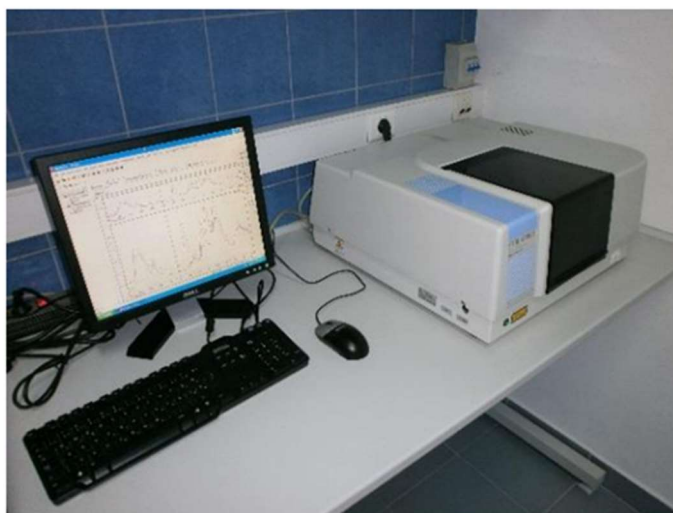


Slika 7. Lijevani kompoziti neposredno prije i nakon sušenja

4.5. Karakterizacija bio kompozitnih materijala

4.5.1. FT-IR analiza

Infracrvenim spektrometrijskim (FT-IR) uređajem proizvođača Shimadzu, tip 8400 S generiran je spektralni pregled uzoraka čiste polimerne matrice i kompozitnih materijala. Uređaj se koristi za kvalitativnu, kvantitativnu i strukturnu analizu različitih tipova materijala na osnovi položaja i intenziteta apsorpcijskih vrpca infracrvenog spektra. Rad uređaja baziran je na mjerenju intenziteta elektromagnetskog zračenja uslijed apsorpcije pri prolasku infracrvenih zraka (IC) svjetlosti kroz ispitnu tvar. Apsorbirano infracrveno zračenje (IC), zbog relativno male energije, rezultira promjenama vibracijske energije molekula ispitivane tvari. Uslijed apsorpcije svjetlosti na različitim valnim duljinama nastaje tzv. spektralni otisak definiran vrijednostima frekvencija pri kojima ispitivani materijal apsorbira svjetlost i intezitet apsorpcije. Tako dobiveni spektralni sken, neovisno radi li se o apsorpciji ili transmitanciji (udjelu upadnog zračenja dane valne duljine koji je prošao kroz medij na koji pada zračenje), u većini je slučajeva specifičan za određenu vrstu materijala, prema čemu se može identificirati (Španić, 2014). U ovom je završnom radu korišten spomenuti FT-IR uređaj u ATR modu, primjenom Ge prizme.



Slika 8. Spektrofotometrijski uređaj Shimadzu tip 8400 S

4.5.2. UV-Vis spektrometrija

Primjenom UV-Vis spektrometrije provelo se mjerenje transmitancije uzoraka kompozita, s ciljem određivanja njihove prozirnost. Za to je korišten UV spektrofotometar Shimadzu UV-mini 1240. Ovaj se uređaj koristi u kvantitativnoj analizi spojeva koji apsorbiraju svjetlo u vidljivom i UV području. Skenovi su napravljeni na slobodnim filmovima pričvršćenim za nosač kiveta u radnom dijelu spektrofotometra. Vrijednost transmitancije T (%) određena je pri valnoj duljini od 550 nm. Prije postavljanja uzoraka u uređaj izmjerena im je debljina uz pomoć mikrometra. Iz dobivenih rezultata izračunala se transparentnost uzoraka; prema formuli:

$$\text{Transparentnost} = \frac{ABS}{d} \times 100 [\%]$$

gdje je:

ABS – *apsorbancija*

d – *debljina uzorka (mm)*



Slika 9. UV-Vis spektrofotometar Shimadzu UV mini-1240

4.5.3. Poroznost matrica i kompozita

Poroznost matrice i kompozita ispitana je njihovim potapanjem u destiliranu vodu, sušenjem i vaganjem. Prije samog izlaganja djelovanju vode uzorci su izvagani i zatim potopljeni u 20 ml destilirane vode kroz 1 sat. Nakon potapanja i vaganja uzoraka po isteku vremena izlaganja, uzorci su stavljani u vakuumski sušionik na 2 sata na temperaturu od 40 °C i tlak od 600 mbar. Po završetku sušenja izmjerena im je masa i izračunata je poroznosti materijala, korištenjem formule:

$$\text{Poroznost} = \frac{(W_a - W_b)/\rho_w}{W_b/\rho_c}$$

gdje je:

W_a – masa filma matrice/uzorka nakon potapanja u vodu (g)

W_b – masa filma matrice/uzorka nakon sušenja (g)

ρ_w – gustoća destilirane vode (1,0 g/cm³)

ρ_c – gustoća poli (vinil alkohola) (1,19 g/cm³)

4.5.4. Diferencijalna pretražna kalorimetrija (DSC)

Diferencijalna pretražna kalorimetrija (DSC, engl. differential scanning calorimetry) je analitička metoda kojom se bilježi toplinski tok ili snaga koja se dovodi ispitivanom i referentnom uzorku ovisno o temperaturi ili vremenu pri programiranom zagrijavanju, uz protjecanje određenog plina. Ovom metodom određuje se toplinsko ponašanje materijala, staklasti prijelaz, kemijske i fizičke promjene i dr. U eksperimentalnom dijelu ovog rada korišten je heat flux DSC uređaj 6000, proizvođača Perkin Elmer opremljen Intracooler SP rashladnim uređajem istog proizvođača. Uređaj se koristi za određivanje karakterističnih temperatura procesa i toplinskih tokova (vezanih uz fazne promjene) materijala ovisno o vremenu i temperaturi. Intracooler uređaj bitan je sastavni dio sustava DSC analizatora, obzirom da se upravo njegovim korištenjem ostvaruje pravilna brzina zagrijavanja, odnosno hlađenje uzorka.



Slika 10. DSC uređaj Perkin Elmer, DSC 6000

DSC analiza matrice i biokompozita izvršena je u atmosferi dušika (N₂) uz protok 20 ml/min, zagrijavanjem i hlađenjem uzorka mase 5 mg, odvagnutog na analitičkoj vagi s točnošću od 0,1 mg u zatvorenoj aluminijskoj posudici od -50 do 150 °C pri brzini od 20 °C/min. Naknadna obrada dobivenih podataka i determinacija temperature staklastog prijelaza (T_g) izvršena je primjenom računalnog softvera Pyris ver. 11.

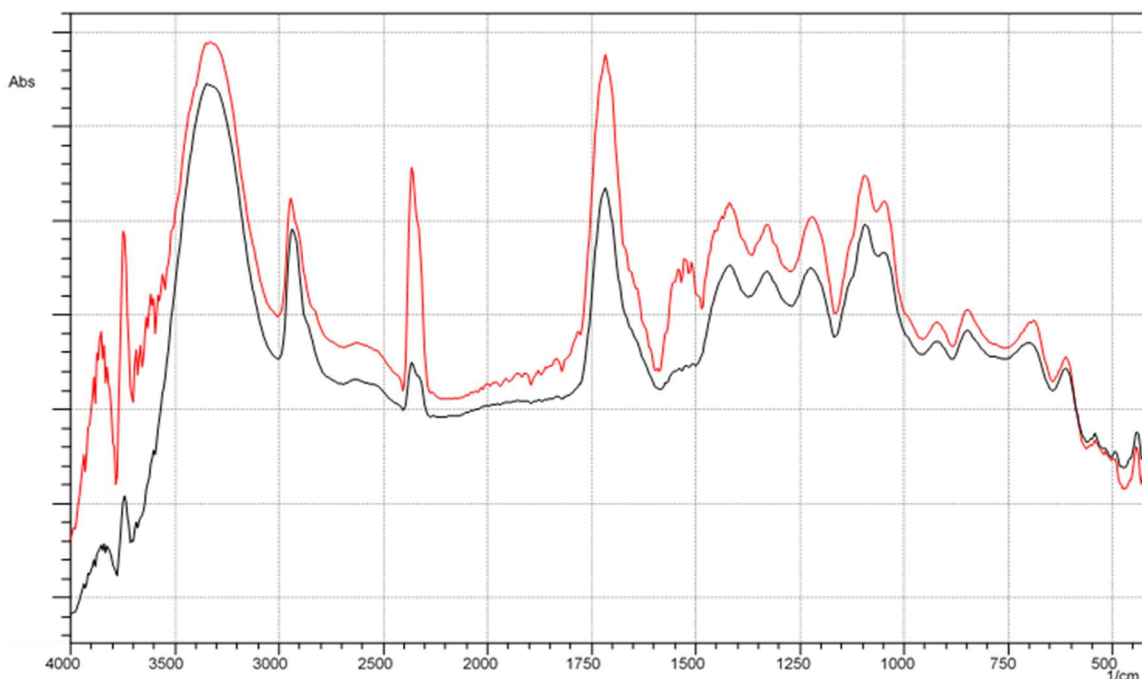
5. REZULTATI ISTRAŽIVANJA

Prije opisa rezultata ovog istraživanja, a zbog lakšeg snalaženja u tekstu i u tablicama u tablici 2. navedene su oznake i opisi pripremljenih i analiziranih uzoraka.

Tablica 2. Oznake uzoraka i opis njihovog sastava

| Oznaka uzorka | Sastav |
|---------------|--|
| 0. | polimerna matrica na bazi poli (vinil alkohola) (PVA) i škroba |
| 1. | PVA / škrob / 5 % nano celuloza |
| 2. | PVA / škrob / 5 % karboksimetil-celuloza (CMC) / 5 % nano celuloza |
| 3. | PVA / škrob / 10 % CMC / 5 % nano celuloza |
| 4. | PVA / škrob / 15 % CMC / 5 % nano celuloza |

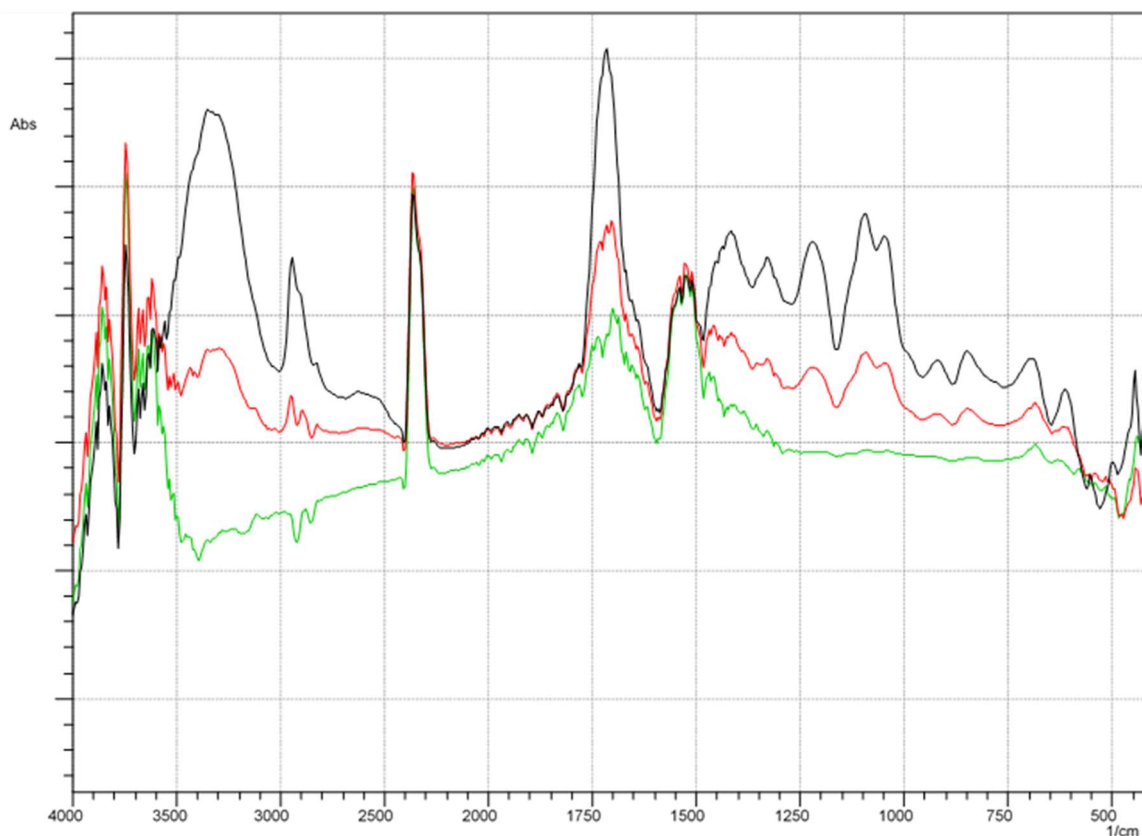
5.1. Rezultati FT-IR analize



Slika 11. ATR FT-IR spektri čiste matrice (crno) i matrice uz dodatak 5 % nano celuloze (crveno)

Kako je vidljivo iz slike 11. FT-IR spektri čiste matrice (uzorak 0.; crna vrpca) i kompozita kod kojeg je u matricu dodana nano celuloza (uzorka 1.; crvena vrpca) razmjerno su slični. Ipak primjetna je razlika u intenzitetu pika na 2369 cm^{-1} povezanog uz C-H veze metilenskih i metilnih skupina celuloze (Thakur i sur., 2020.), odnosno pika 1716 cm^{-1} , poveznog uz karboksilnih skupina nano celuloze nastalih kao produkt procesa kisele hidrolize (An i sur., 2016.). Kako se u oba slučaja radi o povećanju intenziteta pika što je karakteristično za povećanje ukupnog volumena pojedine funkcionalne grupe povezane uz specifične molekulske veze,

ove promjene u strukturama spektara su i očekivane budući da je u sustav (kompozitni materijal) uvedeno celulozno punilo na nano skali.



Slika 12. ATR FT-IR spektri uzorka 2. (crno), uzorka 3. (crveno) i uzorka 4. (zeleno)

Iako su, zbog prisustva šuma, FT-IR spektri na slici 12, ponešto teški za determinaciju, iz njih je jasno vidljivo da između tri promatrana uzorka kompozitnog materijala izrađenog uz varijabilni dodatak karboksimetil-celuloze nema bitnijih razlika. Male su razlike jedino primjetne u intenzitetima pojedinih pikova vezanih prvenstveno uz nano celulozno punilo. Izostanak većih razlika u intenzitetima i pozicijama pikova potvrđuje da je karboksimetil-celuloza djelovala isključivo kao omekšavalo (plastifikator), bez promjene kemijskog sastava kompozitnih materijala (izuzev onih koje se ne mogu utvrditi FT-IR spektroskopijom).

5.2. Rezultati UV-Vis spektroskopije

Tablica 3. *Transparentnost ispitivane matrice i bio kompozita na bazi PVA/škrob*

| Oznaka uzorka | Debljina uzorka (mm) | ABS | Transparentnost (%) |
|---------------|----------------------|-------|---------------------|
| 0. | 0,438 | 0,177 | 40,4 |
| 1. | 0,433 | 0,163 | 37,6 |
| 2. | 0,324 | 0,198 | 61,1 |
| 3. | 0,412 | 0,203 | 49,2 |
| 4. | 0,316 | 0,175 | 55,3 |

Podaci UV-Vis spektroskopije u tablici 3. jasno pokazuju razlike u transparentnosti matrice i uzoraka punjenih nano celulozom omekšanih karboksimetil-celulozom. Ako se usporede podaci za prva dva uzorka (oznaka uzorka 0. i 1.) vidljivo je da uvođenje nano celuloze kao punila uzrokuje pad transparentnosti što je i očekivano, budući da je poznato da uvođenje nano celuloznog punila u strukturu kompozitnih materijala u formi filmova uzrokuje smanjenje njihove transparentnosti i njihovu povećava neprozirnost (de Souza Coelho i sur., 2020). Isti autori navode i da uvođenje nano celuloze (nano kristala) kao punila negativno utječe na povećanje debljine kompozitnog materijala što je također zabilježeno u ovom istraživanju, a što neminovno utječe i na transparentnost kompozita. No, zanimljivi su podaci dobiveni kod kompozita omekšanih različitim dodacima karboksimetil-celuloze, gdje je vidljiv izraziti pad debljine uzorka 2., ali i ne linearna promjena (pad) transparentnosti i debljine uzorka povećanjem udjela karboksimetil-celuloze u sustavu. Takvi podaci sugeriraju da je omekšavalo svakako utjecalo na proces formacije filma (na gibljivost molekula), ali i na evidentne poteškoće kod lijevanja filmova i njihove formacije (nejednolika debljina filma formiranog u pojedinoj Petrijevoj zdjelici). Stoga bi u narednim istraživanjima trebalo više pažnje posvetiti upravo na postizanje što je moguće višeg stupnja homogenosti materijala prije lijevanja, ali i na sam proces izrade kompozitnih materijala (nivelacija).

5.3. Rezultati utvrđivanja poroznosti matrica i bio kompozita

Tablica 4. Poroznost ispitivane matrice i bio kompozita na bazi PVA/škrob

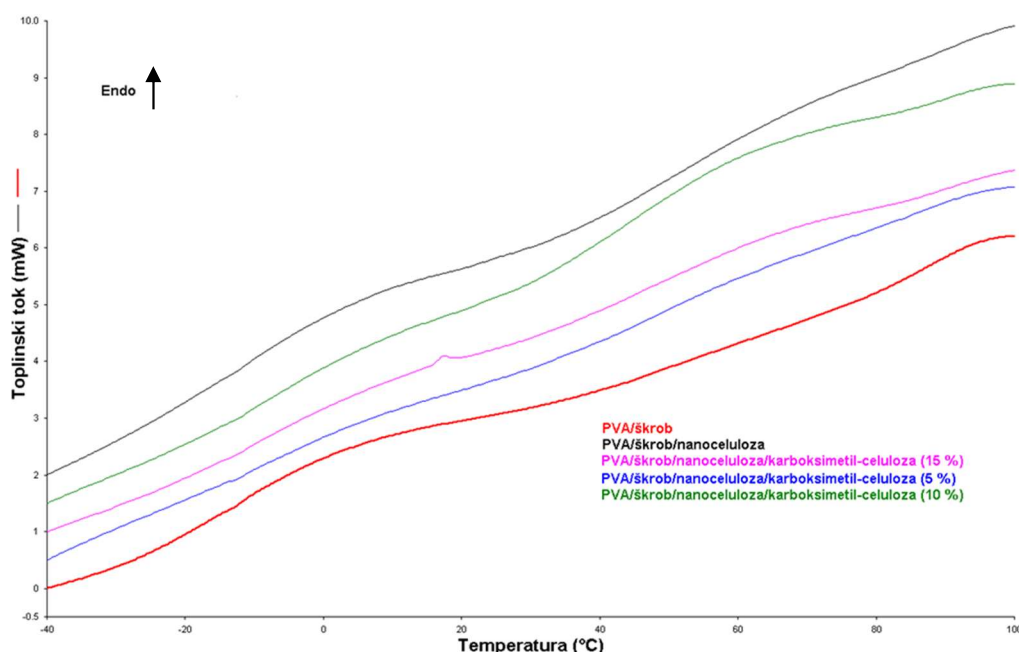
| Oznaka uzorka | Masa ispitnog uzorka nakon potapanja (g) | Masa ispitnog uzorka nakon sušenja (g) | Poroznost (%) |
|---------------|--|--|---------------|
| 0. | 0,33414 | 0,12778 | 1,9 |
| 1. | 0,42364 | 0,17668 | 1,6 |
| 2. | 0,25814 | 0,09100 | 2,1 |
| 3. | 0,33724 | 0,12585 | 2,0 |
| 4. | 0,38558 | 0,13790 | 2,1 |

Podaci u tablici 4. pokazuju da je poroznost matrice na bazi PVA i škroba, odnosno da je i poroznost kompozitnih materijala s istom matricom vrlo niska (do 2,1 %). Takvi podaci sugeriraju da je metoda izrade (lijevanje) kompozitnih materijala dobra i da su odabrani dobri parametri sušenja u vakuum sušioniku. Ako se pak pogledaju međusobni odnosi podataka o poroznosti može se primijetiti da poroznost pada s dodatkom čestica nano celuloznog punila, što je i očekivano jer se u sustav uvodi punilo. No, zamjetno je da se takva tendencija bitno mijenja kad se u sustav uvodi i treća komponenta, a to je karboksimetilirana celuloza. Posljedica je to očekivano povećane gibljivosti molekula koje je automatski rezultiralo boljim raspršenjem čestica nano punila. Ipak, kao i u ranijem slučaju (transparentnost) djelomično je to i posljedica varijacije u debljini dobivenih filmova. Točnije, individualnog karaktera pojedinog ispitnog uzorka.

5.4. Rezultati DSC analize

Tablica 5. Rezultati DSC analize kompozita na bazi PVA/škrob punjenih nano celulozom i karboksimetil-celulozom

| Oznaka uzorka | Onset (°C) | Endset (°C) | T _g (°C) |
|---------------|------------|-------------|---------------------|
| 0. | -18,72 | -5,51 | -11,93 |
| | 60,52 | 94,09 | 75,50 |
| 1. | -25,14 | -1,83 | -12,84 |
| | 39,07 | 65,96 | 53,15 |
| 2. | -10,26 | 1,29 | -3,11 |
| | 42,38 | 56,36 | 50,11 |
| 3. | -12,41 | -0,23 | -3,77 |
| | 31,96 | 60,45 | 46,72 |
| 4. | -13,87 | -5,71 | -9,00 |
| | 34,07 | 62,25 | 49,34 |



Slika 13. DSC termogrammi kompozita na bazi PVA/škroba punjenih nano celulozom uz varijabilno učešće karboksimetil-celuloze

Kako je vidljivo iz podataka u tablici 5. u termogramima matrice/kompozita vidljive su dvije specifične vrijednosti temperature staklastog prijelaza (T_g). Pritom se vrijednosti ispod temperature od 0 °C najvjerojatnije odnose na T_g limunske kiseline dodane s ciljem izbjegavanja acidolize, a one na temperaturama iznad 45 °C na T_g vrijednosti PVA. Pritom je svakako interesantnije promatrati vrijednosti dobivene za PVA jer iste otkrivaju da uvođenje nano celuloze u strukturu matrice drastično smanjuje vrijednosti temperature staklastog prijelaza, a da je pritom efekt dodatka karboksimetil-celuloze daleko manji od efekta dodanog punila.

6. ZAKLJUČCI

Na temelju provedenog istraživanja moguće je donijeti slijedeće zaključke:

- Iz rezultata dobivenih FT-IR analizom možemo zaključiti kako karboksimetil-celuloza nije uzrokovala promjene kemijskog sastava kompozita već djeluje isključivo kao omekšavalo.
- Dodatkom nano punila u strukturu kompozitnih materijala smanjuje se transparentnost filma, odnosno povećava njegova neprozirnost. Osim toga važno je naglasiti da omekšavalo utječe na proces formacije filma zbog čega može biti uzrok nejednolike debljine konačnog filma ukoliko se ne posveti dovoljna pažnja materijalu prije lijevanja.
- S obzirom na vrlo niske postotke poroznosti možemo zaključiti da su korišteni dobri parametri pripreme i sušenja kompozitnog materijala. Dodatak nano punila smanjuje poroznost filma. S druge strane dodatak omekšavala uzrokuje povećanom gibljivošću molekula zbog čega su čestice nano punila u ovom slučaju bolje raspršene unutar strukture kompozitnog materijala i samim time uzrokuje veću poroznost kompozita.
- Dodatak nano punila bitno utječe na smanjenje temperature staklastog prijelaza što se utvrdilo DSC analizom.

7. LITERATURA

1. An, X.; Wen, Y.; Cheng, D.; Zhu, X.; Ni, Y., 2016: Preparation of cellulose nano-crystals through a sequential process of cellulase pretreatment and acid hydrolysis. *Cellulose*, 23: 2409-2420.
2. deSouza Coelho, C.C.; Soares Silva, R.B.; Piler Carvalho, C.W.; Rossi, A.L.; Teixeira, J.A.; Freitas-Silva, O.; Correa Cabral, L.M., 2020: Cellulose nanocrystals from grape pomace and their use for the development of starch-based nanocomposite films. *International Journal of Biological Macromolecules*, 159: 1048-1061.
3. Fengel, D.; Wegener, G., 1989: *Wood – Chemistry, Ultrastructure, Reactions*. Verlag Kessel, Remagen, Germany.
4. Kurajica S., Lučić B. *Uvod u nanotehnologiju*. Hrvatsko društvo kemijskih inženjera i tehnologa. Zagreb, 2017.
5. Špoljarić, Z., 1985: *Osnovne nauke o drvu i izrada proizvoda iz masivnog i usitnjenog drva*. Skripta, Šumarski fakultet, Zagreb.
6. Thakur, M.; Sharma, A.; Ahlawat, V.; Bhattacharya, M.; Goswami, S., 2020: Process optimization for the production of cellulose nanocrystals from rice straw derived α -cellulose. *Materials Science for Energy Technologies*, 3: 328-334.
7. ***<http://m.srla.watersoluble-bag.com/biodegradable-bags/biodegradable-bagfilm-for-packaging-flowers/biodegradable-corn-starch-pla-transparent.html> (pristupljeno: 09.07.2022.).
8. ***<https://radin.hr/hr/grafika/ambalazni-papiri-kartoni-i-ljepenke/celulozni-kartoni-gc-i-gz-kvaliteta> (pristupljeno: 09.07.2022.).