

UV-degradacija biorazgradivih polimernih folija

Pavlica, Nikola

Master's thesis / Diplomski rad

2016

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **University of Zagreb, Faculty of Mechanical Engineering and Naval Architecture / Sveučilište u Zagrebu, Fakultet strojarstva i brodogradnje**

Permanent link / Trajna poveznica: <https://um.nsk.hr/um:nbn:hr:235:437056>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2025-02-10**

Repository / Repozitorij:

[Repository of Faculty of Mechanical Engineering and Naval Architecture University of Zagreb](#)



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET STROJARSTVA I BRODOGRADNJE

DIPLOMSKI RAD

Nikola Pavlica

Zagreb, 2016.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET STROJARSTVA I BRODOGRADNJE

DIPLOMSKI RAD

Mentor:

dr. sc. Irena Žmak, doc.

Student:

Nikola Pavlica, univ. bacc. ing. mech.

Zagreb, 2016.

Izjavljujem da sam ovaj rad izradio samostalno koristeći stečena znanja tijekom studija i navedenu literaturu.

Zahvaljujem mentoru doc. dr. sc. Ireni Žmak koja je sa svojim stručnim savjetima oblikovala ideju i pomogla mi u izradi ovog diplomskog rada.

Također zahvaljujem tehničkom suradniku Božidaru Bušetinčanu na velikoj pomoći oko eksperimentalnog dijela rada.

Zahvaljujem asistentima Amaliji Horvatić Novak, mag. ing. i Marinu Kurteli, dipl. ing. te prof. dr. sc. Suzani Jakovljević i doc. dr. sc. Vinku Šimunoviću koji su svojim znanjem pridonijeli oblikovanju eksperimentalnog dijela ovog diplomskog rada.

Također zahvaljujem prof. dr. sc. Biserki Runje i prof. dr. sc. Vesni Alar koje su omogućile dostupnost laboratorija u kojima su se odvijala ispitivanja.

Konačno, zahvaljujem svojoj obitelji i prijateljima na nesebičnom razumijevanju i podršci tijekom cijelog studiranja, kao i pri izradi ovog diplomskog rada.

Nikola Pavlica



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET STROJARSTVA I BRODOGRADNJE



Središnje povjerenstvo za završne i diplomske ispite
Povjerenstvo za diplomske ispite studija strojarstva za smjerove:
proizvodno inženjerstvo, računalno inženjerstvo, industrijsko inženjerstvo i menadžment, inženjerstvo
materijala i mehatronika i robotika

| | |
|--|--------|
| Sveučilište u Zagrebu Fakultet strojarstva i brodogradnje | |
| Datum | Prilog |
| Klasa: | |
| Ur.broj: | |

DIPLOMSKI ZADATAK

Student: **NIKOLA PAVLICA**

Mat. br.: 0035180022

Naslov rada na hrvatskom jeziku: **UV-DEGRADACIJA BIORAZGRADIVIH POLIMERNIH FOLIJA**

Naslov rada na engleskom jeziku: **UV-DEGRADATION OF BIODEGRADABLE POLYMER FOILS**

Opis zadatka:

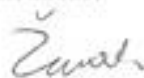
Razvoj i primjena biorazgradivih polimera za izradu različitih vrsta ambalaže trenutno je vrlo aktualna u svijetu. Posebice se to odnosi na dobivanje materijala iz obnovljivih izvora biljnog porijekla. Cilj razvoja ovakvih materijala je proizvesti kvalitetne i ekonomski isplative biorazgradive polimerne materijale i proizvode, koji će najmanje opteretiti okoliš, kako u fazi proizvodnje, tako i na kraju njihovog životnog vijeka.

U ovom diplomskom radu potrebno je opisati različite vrste biorazgradivih polimernih materijala, njihovu proizvodnju, svojstva, primjenu i biorazgradivost. Za odabrani biorazgradivi polimerni materijal dostupan na tržištu provesti UV-degradaciju tijekom različitih vremena izloženosti, karakterizaciju materijala i promjenu vrijednosti mehaničkih svojstava.

Zadatak zadan:

29. rujna 2016.

Zadatak zadao:


Doc. dr. sc. Irena Žmak

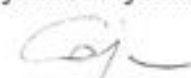
Rok predaje rada:

1. prosinca 2016.

Predviđeni datum obrane:

7., 8. i 9. prosinca 2016.

Predsjednik Povjerenstva:


Prof. dr. sc. Franjo Cajner

SADRŽAJ

| | |
|--|-----|
| POPIS SLIKA | II |
| POPIS TABLICA..... | III |
| POPIS OZNAKA | IV |
| SAŽETAK..... | V |
| SUMMARY | VI |
| 1. UVOD..... | 1 |
| 2. BIORAZGRADIVI POLIMERNI MATERIJALI | 3 |
| 2.1. Vrste biorazgradivih polimernih materijala | 4 |
| 2.1.1. Škrob | 4 |
| 2.1.2. Polihidroksialkanoati (PHA)..... | 5 |
| 2.1.3. Polihidroksi-butirat (PHB)..... | 6 |
| 2.1.4. Polilaktička kiselina (PLA)..... | 7 |
| 2.2. Primjena i svojstva biorazgradive ambalaže | 9 |
| 2.3. Proizvodnja biorazgradive ambalaže | 10 |
| 2.3.1. Biorazgradivi gel..... | 10 |
| 2.3.2. Biorazgradive folije | 11 |
| 2.3.3. Biorazgradive vrećice | 12 |
| 2.3.4. Ekološki aspekt primjene biopolimera..... | 12 |
| 3. RAZGRADNJA POLIMERA | 13 |
| 3.1. Fotodegradacija | 16 |
| 3.2. Podjela ultraljubičastog zračenja | 18 |
| 4. EKSPERIMENTALNI DIO | 19 |
| 4.1. Priprema ispitnog uzorka za daljnja ispitivanja | 19 |
| 4.2. Izlaganje uzoraka ultraljubičastom zračenju | 21 |
| 4.3. Debljina folije | 27 |
| 4.4. Ispitivanje mehaničkih svojstava | 33 |
| 4.4.1. Vlačna čvrstoća i relativno produljenje | 33 |
| 4.4.2. Vlačna žilavost..... | 45 |
| 4.5. Analiza mikrostrukture | 53 |
| 5. ZAKLJUČAK..... | 61 |
| LITERATURA..... | 62 |
| PRILOZI..... | 64 |

POPIS SLIKA

| | |
|---|----|
| Slika 1. Biorazgradiva vrećica na bazi kukuruznog škroba [2]..... | 4 |
| Slika 2. Biorazgradive posude za sadnju na bazi polihidroksialkanoata (PHA) [3] | 5 |
| Slika 3. Četkica za zube na bazi PHB [4] | 6 |
| Slika 4. Polimerizacija polilaktičke kiseline iz cikličkog dimera [5]..... | 7 |
| Slika 5. Kompostabilni proizvodi na bazi PLA [6] | 8 |
| Slika 6. Pomoćni uzorci od kartona | 19 |
| Slika 7. Izrada epruveta za ispitivanje vlačne čvrstoće | 20 |
| Slika 8. Izrada epruveta za ispitivanje vlačne žilavosti..... | 20 |
| Slika 9. Solarbox 1500 e [15]..... | 22 |
| Slika 10. Solarbox 1500 e sa sustavom za poplavu [1]..... | 23 |
| Slika 11. Parametri vanjskog i unutrašnjeg UV-filtra u Solarboxu [1]..... | 24 |
| Slika 12. Tehnički podaci svih vrsta Solarbox uređaja [15] | 25 |
| Slika 13. Joint DMS 680 | 27 |
| Slika 14. Postavljanje mjernog uzorka za ispitivanje..... | 28 |
| Slika 15. Softver za direktno očitavanje debljine uzoraka | 28 |
| Slika 16. Debljina folija uzorka 1..... | 32 |
| Slika 17. Debljina folija uzorka 2..... | 32 |
| Slika 18. Epruveta za ispitivanje vlačne čvrstoće i relativnog produljenja [18] | 34 |
| Slika 19. Izrezane epruvete za ispitivanje vlačne čvrstoće i relativnog produljenja..... | 34 |
| Slika 20. Ispitivanje vlačne čvrstoće i relativnog produljenja na univerzalnoj kidalici..... | 35 |
| Slika 21. Vlačna čvrstoća ispitivanih uzoraka | 42 |
| Slika 22. Relativno produljenje ispitivanih uzoraka | 43 |
| Slika 23. Charpyjev bat | 45 |
| Slika 24. Epruveta za ispitivanje vlačne žilavosti [20] | 46 |
| Slika 25. Izrezane epruvete za ispitivanje vlačne žilavosti | 46 |
| Slika 26. Vlačna žilavost ispitivanih uzoraka | 52 |
| Slika 27. Tescan Vega 5136 MM i nosač uzoraka..... | 53 |
| Slika 28. Mikrostruktura neozračenog uzorka uz povećanje 500x | 54 |
| Slika 29. Mikrostruktura neozračenog uzorka uz povećanje 1000x | 54 |
| Slika 30. Mikrostruktura uzorka ozračenog na 5 sati uz povećanje 500x..... | 55 |
| Slika 31. Mikrostruktura uzorka ozračenog na 5 sati uz povećanje 1000x..... | 55 |
| Slika 32. Mikrostruktura uzorka ozračenog na 20 sati uz povećanje 500x..... | 56 |
| Slika 33. Mikrostruktura uzorka ozračenog na 20 sati uz povećanje 1000x..... | 56 |
| Slika 34. Mikrostruktura uzorka ozračenog na 50 sati uz povećanje 500x..... | 57 |
| Slika 35. Mikrostruktura uzorka ozračenog na 50 sati uz povećanje 1000x..... | 57 |
| Slika 36. Mikrostruktura uzorka ozračenog na 70 sati uz povećanje 500x..... | 58 |
| Slika 37. Mikrostruktura uzorka ozračenog na 70 sati uz povećanje 1000x..... | 58 |
| Slika 38. Promjena mikrostrukture pri povećanju 1000x, neozračenog uzorka (a), uzorka ozračenog na 5 sati (b), 20 sati (c), 50 sati (d), 70 sati (e) | 59 |

POPIS TABLICA

| | |
|--|----|
| Tablica 1. Tipovi razgradnje polimera | 13 |
| Tablica 2. Podjela ultraljubičastog zračenja prema normi ISO 21348 [14] | 18 |
| Tablica 3. Debljina folije neozračenih uzoraka | 29 |
| Tablica 4. Debljina folije uzoraka ozračenih na 5 sati | 29 |
| Tablica 5. Debljina folije uzoraka ozračenih na 20 sati | 30 |
| Tablica 6. Debljina folije uzoraka ozračenih na 50 sati | 30 |
| Tablica 7. Debljina folije uzoraka ozračenih na 70 sati | 31 |
| Tablica 8. Debljina folije u ovisnosti o vremenu zračenja | 31 |
| Tablica 9. Rezultati mjerenja i izračunate vrijednosti vlačne čvrstoće i relativnog produljenja neozračenih epruveta | 37 |
| Tablica 10. Rezultati mjerenja i izračunate vrijednosti vlačne čvrstoće i relativnog produljenja epruveta ozračenih na 5 sati | 38 |
| Tablica 11. Rezultati mjerenja i izračunate vrijednosti vlačne čvrstoće i relativnog produljenja epruveta ozračenih na 20 sati | 39 |
| Tablica 12. Rezultati mjerenja i izračunate vrijednosti vlačne čvrstoće i relativnog produljenja epruveta ozračenih na 50 sati | 40 |
| Tablica 13. Rezultati mjerenja i izračunate vrijednosti vlačne čvrstoće i relativnog produljenja epruveta ozračenih na 70 sati | 41 |
| Tablica 14. Vlačna čvrstoća uzoraka u ovisnosti o vremenu zračenja | 42 |
| Tablica 15. Relativno produljenje uzoraka u ovisnosti o vremenu zračenja | 43 |
| Tablica 16. Rezultati mjerenja i izračunate vrijednosti vlačne žilavosti neozračenih epruveta | 49 |
| Tablica 17. Rezultati mjerenja i izračunate vrijednosti vlačne žilavosti epruveta ozračenih na 5 sati | 49 |
| Tablica 18. Rezultati mjerenja i izračunate vrijednosti vlačne žilavosti epruveta ozračenih na 20 sati | 50 |
| Tablica 19. Rezultati mjerenja i izračunate vrijednosti vlačne žilavosti epruveta ozračenih na 50 sati | 50 |
| Tablica 20. Rezultati mjerenja i izračunate vrijednosti vlačne žilavosti epruveta ozračenih na 70 sati | 51 |
| Tablica 21. Vlačna žilavost uzoraka u ovisnosti o vremenu zračenja | 51 |

POPIS OZNAKA

| Oznaka | Jedinica | Opis |
|---------------|-----------------|---|
| L_3 | mm | Ukupna duljina epruvete |
| L | mm | Početni razmak između oslonaca |
| b | mm | Širina epruvete |
| h | μm | Debljina epruvete |
| R_m | MPa | Vlačna čvrstoća |
| F_{\max} | N | Sila pri kojoj je došlo do pucanja epruvete |
| ε | % | Relativno produljenje |
| ΔL | mm | Razlika konačnog i početnog razmaka između čeljusti |
| a_{iU} | kJ/m^2 | Vlačna žilavost |
| E_c | J | Korekcija energije vlačne žilavosti |
| x | mm | Širina struka epruvete |
| m_p | g | Reducirana masa njihala |
| E_{\max} | J | Maksimalna energija udara |
| g | m/s^2 | Gravitacijsko ubrzanje |
| L_p | m | Duljina njihala |
| α | $^\circ$ | Kut između maksimalne i minimalne visine pozicije njihala |
| E_s | J | Energija udara izmjerena na Charpyjevom batu |
| μ | | Omjer mase držača epruvete i reducirane mase njihala |
| m_{cr} | g | Masa držača epruvete |
| E_q | J | Korekcija energije tijekom plastične deformacije i kinetičke energije držača epruvete |

SAŽETAK

Tema diplomskog rada prikazati je UV-degradaciju biorazgradivih polimernih folija te na temelju izmjerenih vrijednosti vlačne čvrstoće i vlačne žilavosti na degradiranim normiranim ispitnim tijelima ocijeniti postojanost biorazgradive polimerne folije na ultraljubičasto zračenje te analizirati mikrostrukturu iste.

U prvom dijelu rada dan je opći prikaz o biorazgradivim polimernim materijalima, njihovoj proizvodnji, svojstvima, primjeni i biorazgradivosti. Također je istražena fotodegradacija materijala s posebnom naznakom na ultraljubičasto zračenje. U eksperimentalnom dijelu rada prikazana je izrada epruveta za ispitivanje kao i rad s uređajem za ultraljubičasto zračenje Solarbox 1500 e. U završnom dijelu rada prikazana je usporedba mehaničkih svojstava neozračenih uzoraka s uzorcima ozračenim u različitim vremenskim intervalima (5, 20, 50, 70 sati) te analiza mikrostrukture istih.

Ključne riječi: UV-degradacija, biorazgradive polimerne folije, mehanička svojstva, mikrostruktura

SUMMARY

The thesis shows UV-degradation of the biodegradable polymer foils, and on the basis of measured values of tensile strength and tensile-impact strength on degradable testing bodies, resistance of biodegradable polymer foils to ultraviolet radiation, and changes in microstructure will be shown.

The first part of the thesis presents information about biodegradable polymer foils and its manufacturing, properties, application and biodegradability. Photodegradation of materials with particular indication on ultraviolet radiation has been explored. The experimental part of the thesis demonstrates the production of testing bodies and working with the ultraviolet radiation device Solarbox 1500 e. The final stage of the project compares the mechanical properties and microstructure results of the samples that haven't been submitted to ultraviolet radiation with the results of the samples that have been submitted to ultraviolet radiation in different time intervals (5, 20, 50, 70 hours).

Key words: UV-degradation, biodegradable polymer foils, mechanical properties, microstructure

1. UVOD

Polimerni se proizvodi, posebno ambalaža, često prozivaju kao velik ekološki problem suvremenog svijeta, iako tijekom proizvodnje, transporta i primjene troše relativno malo energije. Porast temperature na Zemlji se povezuje s industrijalizacijom i rastom uporabe fosilnih goriva, a upravo iz nafte i prirodnog plina se proizvodi najveći dio današnjih polimernih materijala koji nisu biorazgradivi, pa se uz kisele kiše, globalno zatopljenje, nestanak biljnih i životinjskih vrsta, plodnog tla i ozonskog omotača smatraju jednim od najvećih ekoloških problema današnjice. Kao rješenje ovog problema nudi se mogućnost dobivanja biopolimera, u kojima leži budućnost izrade materijala koji su ekonomičniji te bolji za okoliš, što bi nam kao ljudskoj vrsti trebala biti izrazito važna komponenta na kojoj se temelji budućnost industrije u svim smjerovima, jer očuvanje prirodnog staništa je primaran cilj svakog živog bića.

Biorazgradivi polimeri pokrivaju širok spektar materijala od kojih svaki ima različita svojstva, što im daje mogućnost primjene u raznim poljima industrije. Biopolimeri se proizvode različitim postupcima iz obnovljivih izvora životinjskog ili biljnog podrijetla, kao što su škrob iz žitarica i krumpira ili celuloza iz slame i drva. Poznati su već više od tri desetljeća, ali je tek posljednjih godina njihova proizvodnja dosegla komercijalnu razinu. [1]

Tijekom procesa proizvodnje, prerade, uporabe, oporabe i odlaganja polimeri su konstantno izloženi različitim opterećenjima i utjecaju okoline te dolazi do postupne razgradnje. Prilikom degradacije dolazi do različitih promjena u mikrostrukturi te samim time i u mehaničkim svojstvima promatranog polimera. Razgradnja polimera uglavnom je nepoželjan proces te kako bi se usporilo vrijeme degradacije, polimeru se dodaju razni stabilizatori. Iznimka tome jest npr., uporaba biorazgradivih polimernih vrećica koje moraju imati što kraće vrijeme fotodegradacije kako bih se što manje opteretio okoliš prilikom nemarnog odbacivanja vrećica od strane potrošača.

Zbog sve izraženijeg problema gomilanja ambalažnog materijala, prije svega polimera koji imaju koja ima poprilično dug životni ciklus, pojavila se potreba za samouništivim ambalažnim materijalima. Kao rezultat ove potrebe nastali su biopolimeri. Samouništiva biorazgradiva ambalaža se naziva ambalaža IV. generacije. [2]

2. BIORAZGRADIVI POLIMERNI MATERIJALI

Razlikuje se veliki broj polimernih materijala koji dolaze iz prirodnih izvora. U tu skupinu spadaju prije svega prirodni polimeri, ali i oni koji su prošli brojne kemijske i fizikalne pretvorbe kako bi ih se moglo nazvati biopolimerima. Po kemijskoj strukturi slični su široko primjenjivim plastomerima, a mogu se prerađivati uobičajenim preradbenim postupcima: ekstrudiranjem, injekcijskim prešanjem i puhanjem. Istraživanja pokazuju da npr. ambalaža od biopolimera dobro sprječava gubitak vlage, smanjuje oksidaciju lipida i daje bolji okus plodova, povećavajući njihovu trajnost i mikrobiološku stabilnost. Kemijska struktura biorazgradivih polimernih materijala omogućuje posebne uporabne karakteristike gotovih proizvoda, npr. od smjese škroba može se proizvoditi film koji bolje štiti od vlage i potpuno je proziran, za razliku od nekih konvencionalnih plastomera. [1]

Osnovna osobina biopolimera jest njihova biorazgradivost. Konvencionalni biopolimeri nisu biorazgradivi jer imaju veoma duge lance molekula koji su preveliki i previše međusobno povezani da bi bili razgrađeni od strane mikroorganizama. Za razliku od konvencionalnih biopolimera, polimeri građeni od prirodnih biljnih tvari sadrže molekule koje nisu toliko čvrsto povezane pa je moguća razgradnja putem mikroorganizama. Da bi bili razgradivi, u biosferi mora postojati barem jedan enzim koji ubrzava razgradnju kemijskog lanca danog materijala. Zahtjevi variraju od 90 do 60 % razgradnje materijala u vremenskom periodu od 60 do 180 dana od trenutka odlaganja materijala u sredinu pogodnu za kompostiranje. [1]

2.1. Vrste biorazgradivih polimernih materijala

Postoje dvije skupine biorazgradivih polimera koje su važne za komercijalnu uporabu. U prvoj skupini su prirodno proizvedeni nemodificirani polimeri koji su podložni prirodnoj razgradnji pomoću enzima mikroorganizama. To su polihidroksialkanoati (PHA) te polimeri na bazi škroba. Drugu skupinu predstavljaju sintetički dobiveni polimeri, uglavnom poliesteri, koji su podložni biorazgradnji. Također, tu još spadaju i polimeri na bazi polimljične kiseline (PLA). Još se koriste kao biorazgradivi materijali papir i karton, posebice u ambalažnoj industriji. [1]

2.1.1. Škrob

Na osnovi škroba i njegovih svojstava izrađuje se nekoliko vrsta biorazgradivih polimera. Danas se govori o trećoj generaciji biopolimera na osnovi škroba. U prvoj je generaciji bio zapravo sintetski polimer sa škrobom kao punilom. Zatim je udio škroba kod druge generacije biopolimera iznosio između 50 % i 80 % te se miješao s hidrofiličnim sintetskim polimerima. Ni prva niti druga generacija biopolimera na osnovi škroba zbog manjeg ili većeg dodatka sintetskih polimera, nisu u potpunosti biorazgradive te isti sintetski polimeri nakon degradacije škroba ostaju u obliku malenih čestica. Najnovija generacija biopolimera načinjena je u potpunosti od škroba te je potpuno biorazgradiva. Od biorazgradivih polimera na osnovi škroba izrađuju se kruta pakiranja kao što su toplooblikovani podlošci i spremnici, različite vreće i vrećice te proizvodi za punjenje praznina u paketima. Ovim se materijalom u najnovije vrijeme vrlo uspješno zamjenjuje polistiren i polietilen u mnogim primjenama. [2]



Slika 1. Biorazgradiva vrećica na bazi kukuruznog škroba [2]

2.1.2. Polihidroksialkanoati (PHA)

Tražeci alternativu za polimere, proizvođači i istraživači našli su rješenje u polihidroksialkanoatima, porodici za okoliš prihvatljivih, biorazgradivih poliestera. Osim iz obnovljivih izvora, biorazgradivi polimeri se mogu proizvoditi od sintetskih polimera s pomoću bakterija, npr. polihidroksialkanoat (PHA) je netopiv u vodi, biorazgradiv i kompostabilan materijal na čijim se poboljšanjima intenzivno radi prije njegove komercijalizacije. [3]



Slika 2. Biorazgradive posude za sadnju na bazi polihidroksialkanoata (PHA) [3]

2.1.3. Polihidroksi-butirat (PHB)

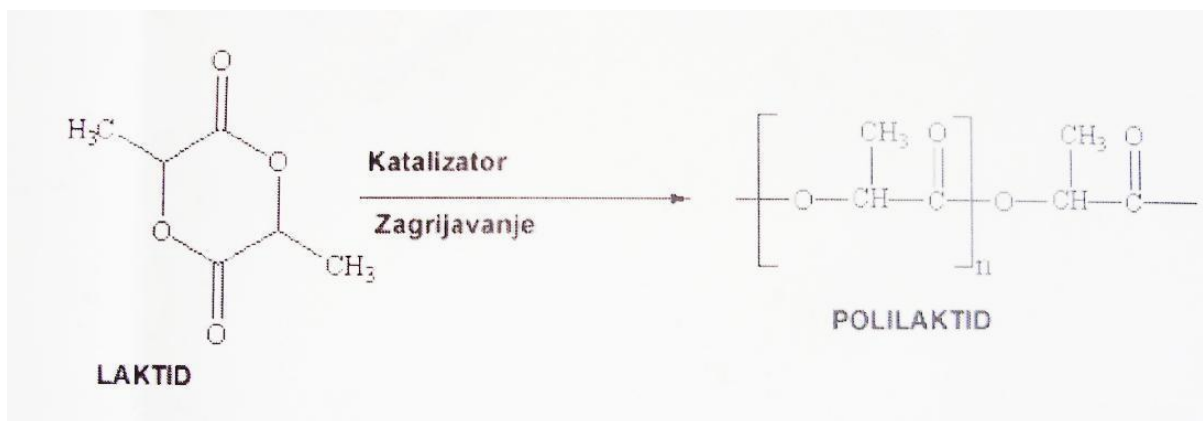
Polihidroksi-butirat (PHB) je najpoznatija forma polihidroksialkanoata koja predstavlja biorazgradivi linearni poliestar. Proizvodi se bakterijskom fermentacijom šećera ili lipida. Može se koristiti za pakiranje hrane, kozmetičkih i farmaceutskih proizvoda te u poljoprivredi. U aerobnim uvjetima se potpuno razgrađuje na vodu i ugljični dioksid. Kad se govori o prednostima PHB onda svakako treba istaknuti da je netopiv u vodi i relativno otporan na hidrolitičku razgradnju. Otporan je na UV-svjetlost, ali ima slabu otpornost na kiseline i baze. Kada se otopi, manje je ljepljiv u odnosu na ostale vrste polimera. Biorazgradnja u povoljnim uvjetima traje 5 do 6 tjedana. [4]



Slika 3. Četkica za zube na bazi PHB [4]

2.1.4. Polilaktička kiselina (PLA)

Polilaktička kiselina, popularnija pod skraćenicom PLA je alifatski poliester otkriven 1932. godine. Sredinom 20. stoljeća, odnosno početkom 1960-ih počelo je istraživanje primjene ovog materijala kao biorazgradivog polimernog materijala za medicinske svrhe. U novije doba se PLA također primjenjuje za izradu biorazgradivih pakiranja i pribora za jednokratnu upotrebu, kao što su, polimerne vrećice, pakiranja hrane, posude za kontejnerski uzgoj presadnica u zaštićenim prostorima, pelene, bočice, jednokratne čaše za hladna pića, folije i filmovi. Dobiva se iz obnovljivih prirodnih izvora, šećera (dekstroze, glukoze i saharoze), šećerne repe, melase ili iz škroba dobivenog iz kukuruza, pšenice i riže. Postoje dvije metode polimerizacije polilaktičke kiseline: polimerizacija polilaktičke kiseline kao monomer u otopini i polimerizacija iz cikličkog dimera (laktida) kao što je prikazano na slici 4 [5]. U aerobnim uvjetima potpuno se razgrađuje preko mliječne kiseline na vodu i ugljični dioksid, a biorazgradnja u povoljnim uvjetima traje 3-4 tjedna. PLA izvrsno propušta vodenu paru što je važno pri pakiranju svježih hrane, gdje je nužno da vodena para što brže ispari uz istodobno smanjenje orošavanja ambalaže. [5]



Slika 4. Polimerizacija polilaktičke kiseline iz cikličkog dimera [5]

Osim upotrebe u medicini, ova grupa polimera se u današnje vrijeme sve više koristi kao materijal pogodan za tehničke primjene zbog svoje čvrstoće. PLA je unikristalni, plastomerni poliestar (čiji stupanj kristaliziranja ovisi o svojstvima polimerizacije), s temperaturom taljenja oko 155 °C. [5]

PLA i njegova svojstva odgovaraju velikom broju metoda prerade kao što su injekcijsko prešanje, puhani filmovi, oblikovanje puhanjem, ekstrudiranje i oblikovanje ekspanzijom. Također PLA ima potencijalnu primjenu u inženjerskim područjima kao što su ambalaže i spremnici, materijali za poljoprivredu i materijali za kompostiranje. Posjeduje izrazito povoljnu kombinaciju fizikalnih svojstava kao što su transparentnost i biorazgradivost koji čine polilaktičku kiselinu pogodnom i za upotrebu kao što je pakiranje. Ovi biorazgradivi polimeri mogu ponuditi rješenja za ekološke probleme s otpadom koji nije biorazgradiv. Mega korporacije od kojih je prva Toyota Motor Corp, prve su primijenile PLA u svojim automobilima kao dijelove prekrivača za rezervnu gumu i prekrivača podova za modele automobila Raum i Prius.

Nažalost, žilavost i toplinska svojstva nisu dovoljno dobra za pojedine primjene. Iz tog se razloga trenutno intenzivno proučava PLA koji se proizvodi iz L-laktida i D-laktida, jer posjeduju visoku temperaturu taljenja od približno 230 °C.



Slika 5. Kompostabilni proizvodi na bazi PLA [6]

2.2. Primjena i svojstva biorazgradive ambalaže

Biorazgradiv je onaj polimerni materijal koji se razgrađuje s pomoću mikroorganizama kao što su određene vrste bakterija, gljivica ili algi. Brzina razgradnje takvog materijala ovisi o temperaturi (50-70 °C), vlažnosti, broju i vrsti mikroorganizama. Kompostiranje je kontrolirani proces biološke razgradnje proizvoda i njegovo pretvaranje u kompost, proizvod sličan humusu. Sam proces za posljedicu ima mineralizaciju do CO₂ i H₂O u aerobnim uvjetima, pri čemu nastaju stabilizirani organski ostaci, dok u anaerobnim uvjetima (biometanizacija) nastaje ugljični dioksid i metan. [7]

Stupanj i brzina razgradnje materijala, osim o osnovnoj sirovini, ovisi i o kemijskom sastavu te sastavu i okolini krajnjeg proizvoda, koji se može modificirati dodavanjem punila ili plastifikatora da bi se smanjila cijena ili poboljšala svojstva. Postoje različiti standardi za mjerenje biorazgradivosti, pri čemu svaka država ima svoje standarde.

Razvoj biorazgradivih materijala povezan je i s razvojem posebnih normi. Kvaliteta biopolimernog proizvoda osigurava se procjenom stvarne funkcionalnosti proizvoda, a ne samo kontrolom biorazgradivih parametara. Biorazgradivi proizvod je beskoristan ako nema ista ili bolja uporabna svojstva od trenutno prevladavajućeg proizvoda. Biomaterijali za izradu ambalaže moraju biti zadovoljavajuće čvrstoće, povećane otpornosti na lom i promjene temperature, povećane izdržljivosti i dugotrajnosti. Zatim, razgradnja se mora odvijati u obujmu i brzini sličnima onima kod uobičajenog organskog materijala (unutar nekoliko tjedana), a prilikom kompostiranja ne smije biti kontaminirajućih tvari. Proizvod mora biti izrađen prema ISO 14001 i ISO 9001 smjernicama i certifikatima, a također mora zadovoljavati međunarodne ASTM D 6400-99, DIN V 54900 i CERTCO norme. Sustav ISO 9001 predstavlja garanciju kupcu da proizvod ima kontroliranu zdravstvenu i ekološku ispravnost i da je usklađen s pozitivnim propisima i normama. [7]

Inženjerstvo biomaterijala za ambalažne materijale zahtjeva dobro poznavanje svojstava polimera. Ako svojstva prirodnih biopolimera ne zadovoljavaju određene zahtjeve, postoji mogućnost modificiranja materijala na određeni način. Za ispunjavanje nekih specifičnih zahtjeva (izrazito mala propusnost plinova i velika otpornost na koroziju) mogu se kombinirati različiti materijali u smjesi, lijepljenjem slojeva ili koekstruzijom. Da bi se proizvela 100 % biorazgradiva ambalaža, materijalu su potrebni i biorazgradivi aditivi kao što su plastifikatori, stabilizatori, adhezivi i boje. Biološki polimerni derivati mogu se koristiti za formiranje svih vrsta i oblika ambalaže, koristeći opremu za proizvodnju konvencionalnih materijala. Od biomaterijala proizvode se koekstrudirani filmovi, lijevani filmovi, folije za termoformiranje posudica i čaša te brizgani i puhani proizvodi, kao što su čaše, podlošci, boce i sl.

2.3. Proizvodnja biorazgradive ambalaže

Proizvodnja biorazgradive ambalaže odvija se u nekoliko različitih oblika kako bi se prilagodila različitim zahtjevima kao što su pakiranje i čuvanje različitih proizvoda. Najviše se koriste vrećice, biorazgradivi gelovi te folije.

2.3.1. Biorazgradivi gel

Biorazgradivi gelovi se najčešće upotrebljavaju za sprečavanje mikrobiološke kontaminacije. U tu se svrhu rabe polimerna mreža, hidrogel te kemijski hidrogel. Kod bilja kao što je salata, impregnacija biorazgradivim gelom nema vidljivih pozitivnih učinaka na održavanje kvalitete i sadržaja pektinskih tvari, ali kod nekih drugih biljnih plodova zaštitni biorazgradivi gel pozitivno utječe na održavanje sadržaja β -karotena. Kod rotkvice se premaz gelom na bazi škroba pokazao učinkovitim za održavanje sadržaja pektina dok se taj premaz nije pokazao dobrim za održavanje sadržaja glukozinata. Biolozi Garcia i Berrett su utvrdili da kombinacija hidrogelova za različite polimerne materijale smanjuje vijek trajanja ploda opuncije, vjerojatno zbog migracije vode iz okolnih prostora. Bijeli ekstrudirani ekstrakt ginsenga ima dobar potencijal za održavanje koncentracije antioksidansa ako se primjenjuje zajedno s biorazgradivim rastezljivim folijama. [8]

2.3.2. Biorazgradive folije

Biorazgradive folije su dizajnirane s namjerom da zamjene polietilenske folije korištene za različite namjene: od različitih industrijskih folija, pakiranja proizvoda sve do vrećica za prikupljanje organskog otpada. Takvi materijali imaju bolja svojstva od tradicionalnih nerazgradivih polimernih materijala: oporne su na vlagu, tople organske medije i to u trajanju od nekoliko tjedana ili čak mjeseci bez promjene u fizikalnim svojstvima. To omogućuje veću fleksibilnost programa kompostiranja. Dobra su zamjena za dosadašnje folije korištene u čuvanju, transportu i pakiranju proizvoda i potpuno su biorazgradive. Osim toga, ne sadrže polietilen, ne ostavljaju rezidue nakon kompostiranja i napravljene su od obnovljivog biomaterijala, npr. poliestera dobivenog iz dekstroze kukuruza. [8]

Provedeno je komparativno istraživanje permeabilnosti biorazgradive folije za kisik i ugljični dioksid kao ambalažnog oblika za plod rajčice. Rezultati su pokazali da su folije sa slabom permeabilnošću negativno djelovale na kakvoću ploda. Međutim, kada se permeabilnost biorazgradive folije uskladi s respiracijom ploda, uz prevenciju onečišćenja mikroorganizmima i insektima, ostvaruje se i pozitivan učinak na trajnost proizvoda i kakvoću. U usporedbi s polifenolnom folijom, vodopropusnost biorazgradivih folija je značajno manja. [8]

Dvije vrste eksperimentalnih folija primijenjene su na svježe narezanu dinju i ananas te je praćen njihov utjecaj na mikrobiološku kontrolu i kvalitetu ploda tijekom čuvanja na 10 °C. Vrste folija koje su korištene u ovom istraživanju su komercijalne polimerne rastezljive folije i eksperimentalna metil-celulozna folija koja uključuje vanilin kao prirodni antimikrobni agens. Svježe narezano voće, bez ikakve folije za omatanje služilo je kao kontrola. Metil-celulozna folija imala je inhibitorni učinak protiv bakterije *Escherichia coli* te je zabilježen smanjen broj kvašćevih gljivica. Metil-celulozna folija s vanilinom povećala je intenzitet žute boje kod ananasa. Ananas koji je bio čuvan u običnoj komercijalnoj polimernoj foliji je imao veću količinu etanola. Međutim, kod komadića ananasa obloženih biorazgradivom folijom s vanilinom zabilježeno je smanjenje askorbinske kiseline za 90 %. [8]

2.3.3. Biorazgradive vrećice

Biorazgradive vrećice su ekološki prihvatljiv proizvod koji je stabilan pri različitim atmosferskim uvjetima, a u tlu i prilikom kompostiranja se potpuno razgrađuje na CO₂ i vodu za šest tjedana. Za razgradnju vrećica potrebne su određene bakterije kojih nema u uvjetima klasičnog skladištenja vrećica kod kuće, u tvornici ili na klasičnom skladištu tako da ne postoji mogućnost da se vrećice počnu razgrađivati ili gubiti na čvrstoći dok su u uporabi. Osnovna sirovina je poliester dobiven iz dekstroze kukuruza. Proizvod je iznimno elastičan i nema negativnih učinaka na ljudsko zdravlje. [8]

2.3.4. Ekološki aspekt primjene biopolimera

Jedan od izrazito važnih strateških problema s kojim se suočava prehrambena industrija je zagađivanje okoline u kojoj živimo, u najvećoj mjeri ambalažnim otpadom. Već više od desetljeća ambalažni otpad je, kao rezultat pritiska javnosti, medija i nevladinih organizacija koje se bave pitanjem zaštite životne sredine, jedan od najvažnijih problema proizvodnje hrane. Težnja k povećanju ekološke kompatibilnosti korištenih ambalažnih materijala u prehrambenoj industriji vodi sve široj uporabi materijala na bazi biopolimera.

Napori da se smanji zagađenje životne sredine ne smiju biti usmjereni samo na rješavanje pitanja otpada, već i na vrstu i obnovljivost korištene sirovine. S ciljem da se ispune zahtjevi koje suvremeno doba postavlja pred proizvođače hrane, nastala je biorazgradiva ambalaža. Takva ambalaža se lako razgrađuje djelovanjem mikroorganizama, enzima i drugih faktora. Može se fizikalno, kemijski i biološki razgraditi, tako da se najveći dio materijala od kojeg je takva ambalaža proizvedena na kraju razgrađuje na ugljični dioksid, biomasu i vodu. To je najvažniji razlog zašto prehrambena industrija prelazi sve više s dosadašnje sintetičke ambalaže na biorazgradivu, koja zahtjeva posebne uvjete proizvodnje, skladištenja i korištenja. Međutim, zbog potrebe za što hitnijom intervencijom radi spašavanja planete od zagađivanja sintetskim polimerima i ostalim materijalima koji se ne mogu nikada u potpunosti i bez štetnih posljedica razgraditi, znanost ulaže svakodnevne napore da unaprijedi svojstva biorazgradivih polimera i time omogućí njihovu širu primjenu. Danas postoje mnogi projekti, istraživanja i radovi na temu biorazgradive ambalaže, kako na području njenog poboljšanja, tako i na području njene promocije. [9]

3. RAZGRADNJA POLIMERA

Razgradnja je proces kojim materijalu slabe njegova uporabna svojstva. Razgradnja je posljedica promjena u molekularnoj i međumolekularnoj strukturi izazvana kemijskim ili fizikalnim utjecajem. S obzirom na vrstu utjecaja, postoji više tipova razgradnje koji su navedeni u tablici 1. [11]

Tablica 1. Tipovi razgradnje polimera

| Uzrok | Tip razgradnje |
|---------------------------|-----------------------|
| toplina | toplinska |
| kisik | oksidacijska |
| ozon | ozonizacijska |
| elektromagnetsko zračenje | fotokemijska |
| radioaktivno zračenje | ionizacijska |
| kemijski čimbenici | kemijska |
| mehanička naprezanja | mehanička |
| atmosferski čimbenici | starenje |
| biološki čimbenici | biorazgradnja |

Prilikom životnog ciklusa polimeri su konstantno u interakciji s okolinom te postupno dolazi do degradacije, bez obzira pokušavamo li to spriječiti. Razgradnja polimera počinje se odvijati već tijekom procesa proizvodnje, a nastavlja se pri preradi, uporabi, oporabi i odlaganju. Sklonost razgradnji, kao i njena brzina, karakteristike su svakog polimera, a ovise i o okolini u kojoj se polimer nalazi. Polimeri najčešće nisu izloženi samo jednom tipu razgradnje, nego najčešće dolazi do kombinacije nekoliko utjecajnih faktora. Na primjer, tijekom prerade polimeri su istodobno izloženi utjecaju topline, kisika i mehaničkih naprezanja, a tijekom uporabe na njih najčešće djeluju svjetlost, kisik, vlaga, naprezanja i dr. Posljedice razgradnje su otvrdnjavanje, smanjenje žilavosti, obojenost te općenito pogoršanje mehaničkih, električnih, reoloških i ostalih svojstava. [10]

Procesi razgradnje polimera uglavnom su nepoželjni te im se dodaju razni stabilizatori kako bi se razgradnja usporila i time produžio vijek trajanja materijala. Stabilizatori mogu biti toplinski, antioksidansi, antiozonanti ili UV-stabilizatori, a njihov izbor ovisi o vrsti polimera i vanjskim uvjetima kojima je izložen tijekom uporabe. U nekim slučajevima razgradnja može biti i namjerna te se naziva izazvana razgradnja. Jedna od prvih izazvanih razgradnji bila je mastikacija prirodnog kaučuka na razinu koja ga čini preradljivim. Za ubranu razgradnju polimernih tvorevina nakon njihovog uporabnog vijeka primjenjuju se izazvana fotokemijska i biorazgradnja, a kontroliranom ionizacijskom razgradnjom mogu se poboljšati mehanička svojstva nekih vrsta polimernih materijala. Izazvanom razgradnjom mogu se smatrati i neki načini uporabe, kao što je spaljivanje polimera nakon njihovog uporabnog vijeka gdje se dobiva energija i kemijska razgradnja u monomere, pomoću kojih se dobivaju novi polimeri. [10]

Razgradnja se najčešće događa kemijskim procesima, cijepanjem primarnih ili sekundarnih kovalentnih veza, što rezultira smanjenjem molekulne mase te umreženjem i ciklizacijom razgradnih produkata. Ovaj tip razgradnje je ireverzibilan, a ostvaruje se kroz tri osnovna mehanizma:

- cijepanje osnovnog lanca,
- cijepanje bočnih skupina (lanaca) vezanih na osnovni polimerni lanac,
- ionski katalizirane reakcije bočnih skupina (lanaca).

Cijepanje osnovnog lanca može se odvijati kao:

- statističko cijepanje lanca na fragmente manjeg stupnja polimerizacije. Nastali produkti po kemijskom se sastavu uglavnom razlikuju od monomera. To mogu biti kratkolančaste molekule (oligomeri) ili produkti razgradnje monomera,
- depolimerizacija, proces suprotan polimerizaciji i predstavlja uzastopno odvajanje monomera počevši od kraja lanca. Konačan produkt razgradnje je monomer ili produkti razgradnje monomera.

Reakcija cijepanja sastoji se od:

- inicijacije, koja se najčešće javlja nastajanjem radikala i to statistički uzduž lanca ili na krajevima lanca,
- depropagacije (uzastopnog odvajanja fragmenata lanca),
- terminacije.

Cijepanje bočnih skupina (lanaca) vezanih na osnovni polimerni lanac naziva se i strukturiranje te predstavlja pretvorbu linearnih makromolekula u cikličke i/ili umrežene strukture. Taj proces može biti reverzibilan. Ionski katalizirane reakcije bočnih skupina (lanaca) rezultiraju ciklizacijom i/ili umreženjem makromolekulnih lanaca. [10]

Kemijski proces kojim će se polimer razgrađivati ovisi prvenstveno o njegovoj kemijskoj strukturi i o agensu koji izaziva razgradnju. Intenzitet procesa razgradnje ovisi o kemijskim i fizikalnim značajkama polimera. Amorfna područja puno se brže razgrađuju od kristalnih jer su im molekule manje uređene i struktura im je više otvorena te stoga dostupnija kisiku i agresivnim plinovima. Kod temperatura viših od temperature staklišta polimerne molekule su pokretljivije i podložnije nekim tipovima razgradnje. [10]

3.1. Fotodegradacija

Fotodegradacija predstavlja razgradnju materijala pod djelovanjem svjetlosnog zračenja. Štetne tvari iz okoliša, voda, toplina i kisik mogu pokrenuti degradacijske procese, ali kada se govori o vanjskom izlaganju, najutjecajniji je čimbenik koji pokreće degradacijske procese Sunčevo svjetlo, a ostali čimbenici pridonose bržoj ili učinkovitijoj degradaciji u kombinaciji sa svjetlom. Općenito, vanjsko izlaganje proizvoda uvjetima pogodnima za život znači da temperature ne prelaze određene ekstreme, zagađenje zraka nije takvo da predstavlja izuzetno agresivnu atmosferu i dr. U tom smislu definirani uvjeti su sljedeći: temperature koje ne prelaze 100 °C, atmosfera sastavljena od zraka s uobičajenim zagađivačima ili bez njih, različite količine vode (u kapljevitom stanju ili u obliku vodene pare) i Sunčeva svjetlost (prirodni ili simulirani umjetni izvori). [11]

Sunčevo svjetlo nije štetno u cijelom svojem spektru. Što je valna duljina zračenja kraća, to je energija fotona veća i ima veći potencijal za pokretanje kemijske reakcije u nekom polimeru koja uzrokuje promjenu njegovih svojstava. Najštetniji je dio ultraljubičastog ili UV-spektra (UV prema engl. *ultraviolet*) Sunčeva svjetla valnih duljina između 300 i 400 nm. Kako su makromolekule sastavljene od niza ponavljajućih jednostavnih kemijskih funkcionalnih skupina, one su podložne gotovo svim fotokemijskim reakcijama kao i male molekule koje imaju iste kromoforne skupine. Iako se radi o istim vrstama reakcija, brzine kojima se fotokemijske reakcije odvijaju u polimeru razlikuju se od onih u malim molekulama zbog morfoloških utjecaja u polimeru u čvrstom stanju koji se ne javljaju u kapljevitim otopinama i parama jednostavnih organskih molekula. Primjer su makromolekule s cimetnom kiselinom u svojem lancu, koje se umrežuju mehanizmom sličnim mehanizmu dimerizacije cimetne kiseline pri ozračivanju u UV-spektru. Općenito, zbog otežanog ulaska kemijskih spojeva i Sunčeva svjetla u čvrsti polimer brzine degradacije većinom su znatno manje kada se radi o polimeru nego o malim organskim molekulama koje imaju iste funkcionalne skupine. [11]

Ultraljubičasto zračenje, kako je već navedeno, obuhvaća elektromagnetsko zračenje s valnim duljinama manjim od onih koje ima vidljiva svjetlosti, ali većim od onih koje imaju meke X-zrake, tj. u rasponu od 10 nm do 400 nm uz energiju fotona od 3 eV do 124 eV. [12]

Kada se promatra njegovo djelovanje na ljudsko zdravlje i okolinu, ultraljubičasto zračenje se obično dijeli na UVA (400–315 nm) ili dugovalno (*crno svjetlo*), UVB (315–280 nm) ili srednjevalno i UVC (< 280 nm) ili kratkovalno (*antimikrobno*).

Otkriće ultraljubičastog zračenja je povezano s promatranjem srebrnih soli (AgBr, AgCl i AgI), koje potamne kad su izložene Sunčevim zrakama. 1801. godine njemački fizičar Johann Wilhelm Ritter je primijetio da postoje nevidljive zrake svjetlosti u blizini ljubičaste svjetlosti, koje su kemijski djelovale na papir umočen u srebrni klorid na način da papir potamni. [13]

3.2. Podjela ultraljubičastog zračenja

Elektromagnetski spektar ultraljubičastog svjetla se može podijeliti na veliki broj načina. Sljedeća podjela prikazana je u tablici 2. prema prijedlogu međunarodne norme ISO 21348, koja određuje Sunčevo zračenje. [14]

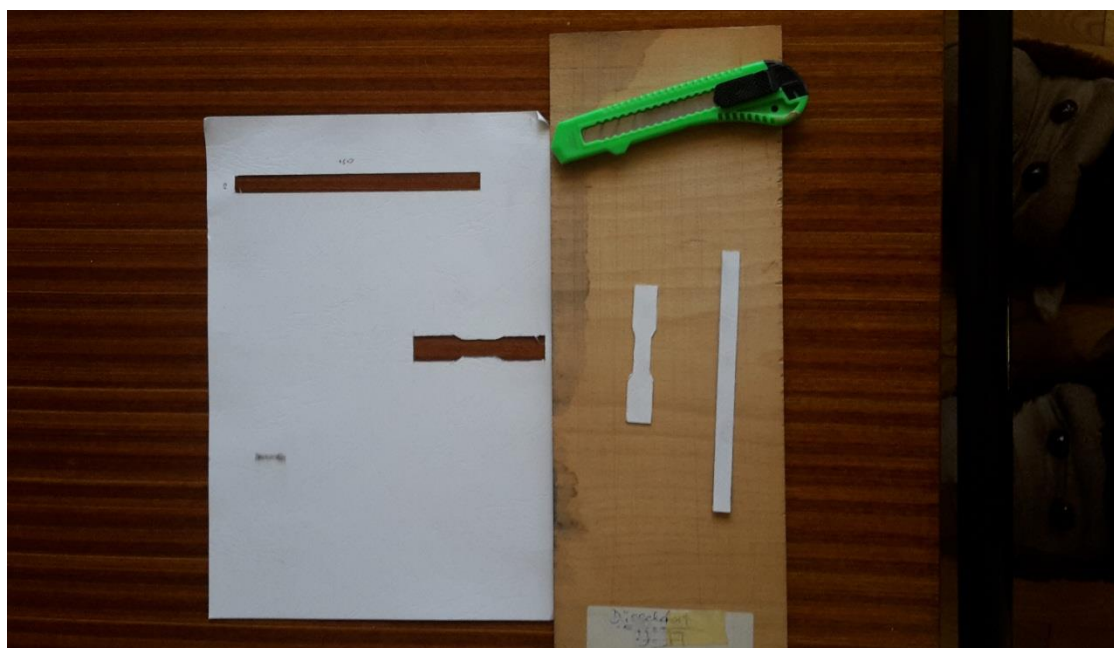
Tablica 2. Podjela ultraljubičastog zračenja prema normi ISO 21348 [14]

| Naziv | Skraćenica | Valna duljina područja u nanometrima | Energija po fotonu |
|---|------------|---|--------------------|
| Ultraljubičasto A ili dugovalno područje (crno svjetlo) | UVA | 315 nm – 400 nm | 3,10–3,94 eV |
| Blisko UV | NUV | 300 nm – 400 nm | 3,10–4,13 eV |
| Ultraljubičasto B ili srednjevalno područje | UVB | 280 nm – 315 nm | 3,94–4,43 eV |
| Srednje UV | MUV | 200 nm – 300 nm | 4,13–6,20 eV |
| Ultraljubičasto C ili kratkovalno područje, | UVC | 100 nm – 280 nm | 4,43–12,4 eV |
| Daleko UV | FUV | 122 nm – 200 nm | 6,20–10,2 eV |
| Vakuumsko UV | VUV | 100 nm – 200 nm | 6,20–12,4 eV |
| Duboko UV | LUV | 88 nm – 100 nm | 12,4–14,1 eV |
| Super UV | SUV | 10 nm – 150 nm | 8,28–124 eV |
| Ekstremno UV | EUUV | 10 nm – 121 nm | 10,2–124 eV |

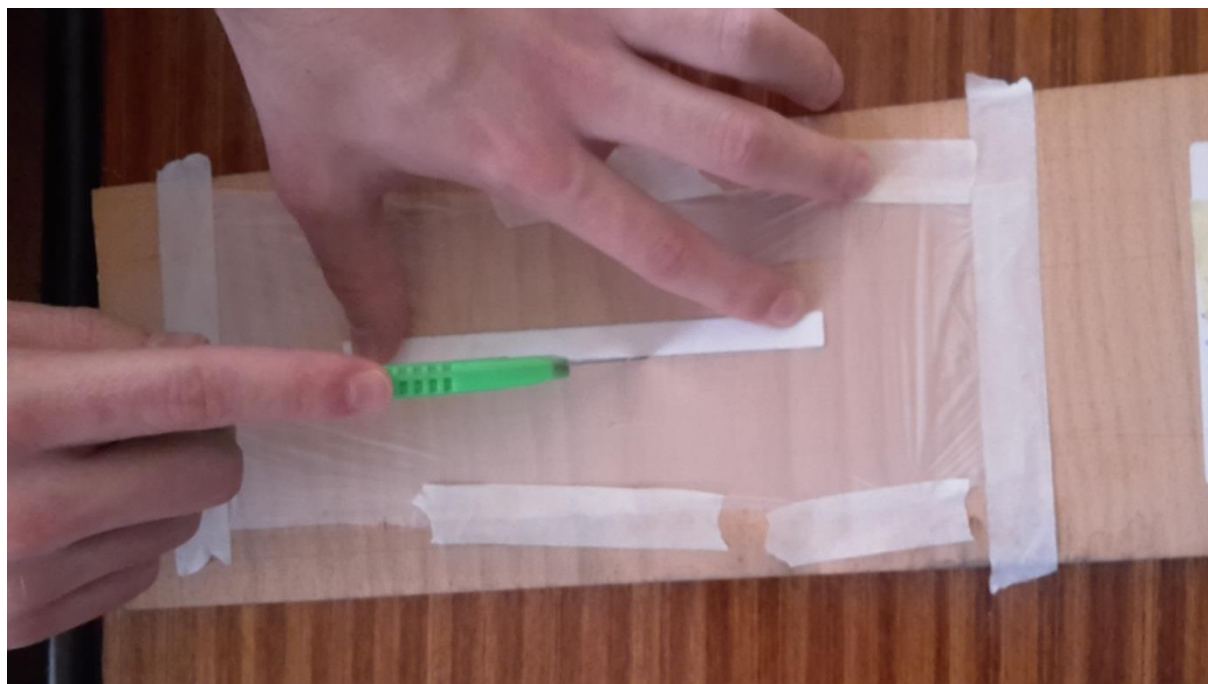
4. EKSPERIMENTALNI DIO

4.1. Priprema ispitnog uzorka za daljnja ispitivanja

Prvi korak pripreme ispitnog uzorka je određivanje dimenzija epruveta za vlačnu žilavost i vlačnu čvrstoću te priprema malih kvadratnih komadića folije pomoću kojih se ispituje mikrostruktura uzorka. Dimenzije za vlačnu čvrstoću i žilavost određene su putem normi te su iste prikazane u nastavku rada. Nakon utvrđenih dimenzija izrađen je plan izrade epruveta, čiji su primjerci prvo izrezani od kartona, kao što je vidljivo na slici [broj], kako bi se dobila tvrda podloga pomoću koje su izrezane tanke epruvete. Ispitana folija građena je od kukuruznog škroba i malog udjela polilaktičke kiseline (PLA) .



Slika 6. Pomoćni uzorci od kartona



Slika 7. Izrada epruveta za ispitivanje vlačne čvrstoće



Slika 8. Izrada epruveta za ispitivanje vlačne žilavosti

4.2. Izlaganje uzoraka ultraljubičastom zračenju

Nakon pripreme epruveta, prvi korak u eksperimentalnoj fazi izrade ovog rada je izlaganje ispitnih uzoraka ultraljubičastom zračenju. Ispitivanje je provedeno pomoću uređaja Solarbox 1500 e koji se nalazi u Laboratoriju za zaštitu materijala na Fakultetu strojarstva i brodogradnje u Zagrebu. Epruvete se ozračuju na različita vremena kako bi se vidio utjecaj zračenja na promjenu u mehaničkim svojstvima i mikrostrukturi. Epruvete se ozračuju na 5 sati, 20 sati, 50 sati i 70 sati. Također, uzima se i dio neozračenih epruveta kojima se ispituju mehanička svojstva i mikrostruktura, te se na taj način može donijeti kvalitetniji zaključak.

Solarbox 1500 e je uređaj za ispitivanje različitih materijala na ultraljubičasto zračenje. Energija zračenja u Solarboxu se dobiva se putem jedne zrakom hladene ksenonske lampe koja ima gotovo dva puta jače zračenje od samoga sunca. Zračenje je stopa po kojoj svjetlosna energija pada direktno na uzorke. Ispitivač mora podesiti sve parametre kako bi dobio točne i precizne rezultate. [15]

Solarbox nudi mogućnost konstantnih mjerenja i kontrole zračenja tijekom svakog ispitivanja, te pomoću malog senzora za kontrolu kompenzira starenje lampe i UV-filtra. Ujednačenost zračenja zajamčena je komorom s paraboličnim reflektorom, ksenonskom lampom te najboljim dizajnom unutrašnjosti, s ravnom podlogom i rotirajućim bubnjem. [15]

Temperatura je jedna od komponenti koja igra ključnu ulogu u razgradnji materijala. Toplina u prirodnom okruženju dolazi iz infracrvenog dijela sunčevog svjetla. Objekt izložen izravnoj sunčevoj svjetlosti je uvijek topliji od zraka koji ga okružuje. Ispitni objekt se u Solarboxu izlaže istim uvjetima koji se nalaze u prirodi. [15]



Slika 9. Solarbox 1500 e [15]

U Solarboxu je također moguće simulirati uvjete kiše i vlage. Ugrađena je opcija mogućnosti sustava za poplavu čiji se parametri mogu kontrolirati te uključuju opcija kao što su:

- Indikator razine vode
- Mogućnost namještanja uzastopnih poplava
- Intervali poplave koji se kreću u rasponu od 1 do 999 minuta
- Temperatura vode od 30 °C do 50 °C

Tijekom poplave ksenonska lampa može biti uključena ili isključena. Sustav poplave sadrži demineraliziranu vodu. PVC i materijali otporni na koroziju osiguravaju dugi vijek trajanja pumpe čiji kapacitet može doseći do 50 litara. [15]

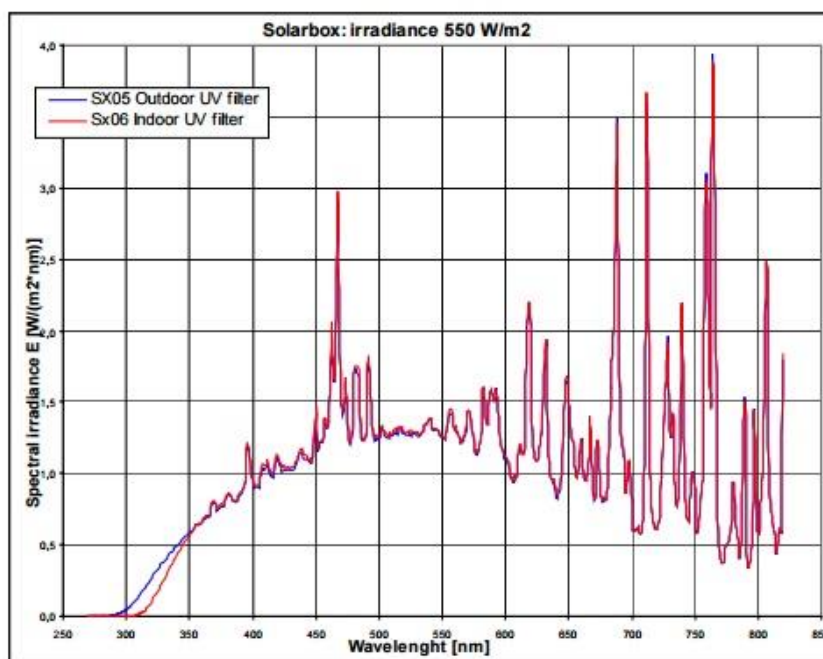


Slika 10. Solarbox 1500 e sa sustavom za poplavu [1]

Ubrzavanje procesa razgrađivanja zahtjeva točnu i preciznu reprodukciju sunčevih zraka. Zrakom hlađena ksenonska lampa u Solarboxu replicira sav spektar sunčevog zračenja i ne samo kratke valne duljine ultraljubičastog zračenja kao što je to slučaj kod korištenja UVA ili UVB fluorescentnih lampi. Lako izmjenjivi svjetlosni filtri omogućuju reproduciranje posebnih spektralnih zahtjeva kod proizvoda koji se moraju ispitivati. [15]

Dostupni optički filtri koji se koriste u ograničavanju zračenja ksenonske lampe su:

- UV-filtar od soda-vapno stakla, produženi životni vijek, simulira vanjsko izlaganje
- UV-filtar od soda-vapno stakla, produženi životni vijek, simulira unutrašnje izlaganje
- UV-filtar od soda-vapno stakla, produženi životni vijek, simulira unutrašnje izlaganje s premazom koji daje infracrveni odraz
- Namjenski UV-filtar posebno prilagođen specifikacijama na zahtjev [15]



Slika 11. Parametri vanjskog i unutrašnjeg UV-filtra u Solarboxu [1]

Solarbox 1500 e uključuje sljedeću opremu:

- Mjerač vremena potreban za kontrolu slijeda ispitivanja
- Zrakom hladenu ksenonsku lampu
- Prekidač za podešavanje razine zračenja
- Kontrolni sustav za konstantno zračenje
- Osnovni 290 nm filtar za maksimalan efekt UV-zračenja [15]

Unaprijeđeni modeli Solarboxa dodatno su opremljeni mikroprocesorom za kontrolu zračenja, ciklusa topline i poplave te nadzor i kontrolu ispitivanja, što uključuje:

- Kontroliranje programiranja parametara ispitivanja putem mikroprocesora
- LCD s 4 linije koje prikazuju parametre ispitivanja i izbornike programa
- Kontrolu i nadzor zračenja
- Opcionalno mjerenje i prikaz temperature i relativne vlažnosti u komori za ispitivanje
- Besplatno programiranje, do 15 različitih programa za ispitivanje, unos putem tipkovnice [15]

Uvjeti i parametri ispitivanja periodički su pohranjeni u računalo ili su poslani na printer kroz RS 232 sučelje koje predstavlja jednostavan, ali koristan alat za pohranu podataka.

| SOLARBOX Model | 1500 | 1500e | 3000 | 3000e |
|---|------------------------|--------------|---------------------|--------------|
| Electrical connection | | | | |
| Mains voltage | 230 Vac 10%, 50/60 Hz. | | | |
| Mains connection | 1/N/PE | | | |
| Current consumption | 16 A (max.) | | | |
| Measures and weight | 1500 | 1500e | 3000 | 3000e |
| Dimensions | 750 x 390 x 400 mm. | | 890 x 390 x 400 mm. | |
| Exposure area (Horizontal Specimen Holder) | 280 x 200 mm. | | 420 x 200 mm. | |
| Weight | 30 Kg. | | 32 Kg. | |
| Number of specimen panels (15 x 30 mm.) | more than 120 | | more than 180 | |
| Features | 1500 | 1500e | 3000 | 3000e |
| Superior air-cooled Xenon Lamp: lasts for 1.500 hours | X | X | X | X |
| Adjustment and control of irradiance level | X | X | X | X |
| Display of current irradiance level | | X | | X |
| Irradiance range: from 250 to 1.100 W/m ² region (290 - 800 nm.) | X | X | X | X |
| BST: control of temperature level, range: up to 100°C | | X | | X |
| BST: display of current temperature value | | X | | X |
| Timer for test time setting up to 999 hours | X | X | X | X |
| Microprocessor control | | X | | X |
| 4 lines LCD for test parameters and program menu | | X | | X |
| Bi-directional RS 232 interface for data output | | X | | X |
| Free programming of 15 tests standards | | X | | X |
| Special sensors calibration program | | X | | X |
| Options and accessories | 1500 | 1500e | 3000 | 3000e |
| Soda-lime glass UV filter, to simulate outdoor exposure | X | X | X | X |
| Soda-lime glass UV filter, to simulate indoor exposure | X | X | X | X |
| Soda-lime glass UV filter, to simulate outdoor exposure with Infra Red reflection coating | X | X | X | X |
| Soda-lime glass UV filter, to simulate indoor exposure with Infra Red reflection coating | X | X | X | X |
| SPECIAL tailored to specifications UV coated filters | X | X | X | X |
| Flooding system for specimen | | X | | X |
| Water cooled specimen table | X | X | X | X |
| Test chamber humidity and temperature display | | X | | X |
| Magnetic stirrer for liquid samples | X | X | X | X |
| XEN 32 REPORT LEVEL | | X | | X |
| XEN 32 MAINTENANCE LEVEL data transfer and calibration software using our radiometer | | X | | X |
| Cooling unit, air refrigerator to reduce test temperature | X | X | X | X |
| Radiometer and thermometer with sensors: | X | X | X | X |
| Sensor 295-400 nm. wide band total UV | X | X | X | X |
| Sensor 340 nm. narrow band | X | X | X | X |
| Sensor 420 nm. narrow band | X | X | X | X |
| Illuminance sensor up to 2 Mlux | X | X | X | X |
| Black Standard Temperature sensor | X | X | X | X |

Slika 12. Tehnički podaci svih vrsta Solarbox uređaja [15]

Norma prema kojoj je rađeno ispitivanje uzoraka na UV-zračenje je ISO 4892-2N. U ovoj metodi dolazi do izlaganja uzoraka ksenonskom svjetlu uz prisustvo vlage kako bi se simulirali vremenski utjecaji kojem su materijali izloženi, prilikom sunčevog zračenja u svakodnevnom okruženju. Uzorci su izloženi filtriranom ksenonskom svjetlu u kontroliranim uvjetima (temperatura, vlažnost). Ovisno o zahtjevima mogu se koristiti različiti filtri te različiti izvori ksenonskog svjetla. Priprema uzoraka i procjena rezultata rade se pomoću internacionalnih standarada za točno određene materijale. [16]

Ksenonska lampa u kojoj su ugrađeni i propisno održavani filtri koristi se za emitiranje spektra ultraljubičastog zračenja. Uzorci su izloženi različitim razinama svjetla, topline i relativne vlage pod kontroliranim okolišnim uvjetima. Uvjeti izlaganja mogu varirati ovisno o:

- svjetlosnom filtru
- razini zračenja
- temperaturi tijekom izlaganja uzoraka
- relativnim duljinama svjetla.

S ciljem da simuliraju sunčevu svjetlost koriste se filtri kako bi se spriječila pojava kratkih valnih duljina UV-zraka. Kako bi se minimaliziralo zračenje kod valnih duljina kraćih od 310 nm, kao filter koristi se prozorsko staklo. Također, mogu se koristiti filtri koji bi spriječili infracrveno zračenje zbog kojeg može porasti toplina unutar komore koja može uzrokovati toplinsku degradaciju materijala koja nije prisutna tijekom vanjskog izlaganja. Dizajn komore za ispitivanje varira, ali mora biti konstruiran od inertnog materijala. Ako je lampa centrirana u središte komore, može se koristiti rotirajuća podloga na kojoj su uzorci kako bi se postigla jednakost izlaganja uzoraka. [16]

Glavni parametri ispitivanja su:

- ukupno vrijeme ispitivanja iznosi 70 sati
- zračivost ili gustoća toplinskog toka u iznosu od 550 W/m^2
- temperatura u komori u iznosu od $65 \text{ }^\circ\text{C}$
- unutarnji UV-filtar

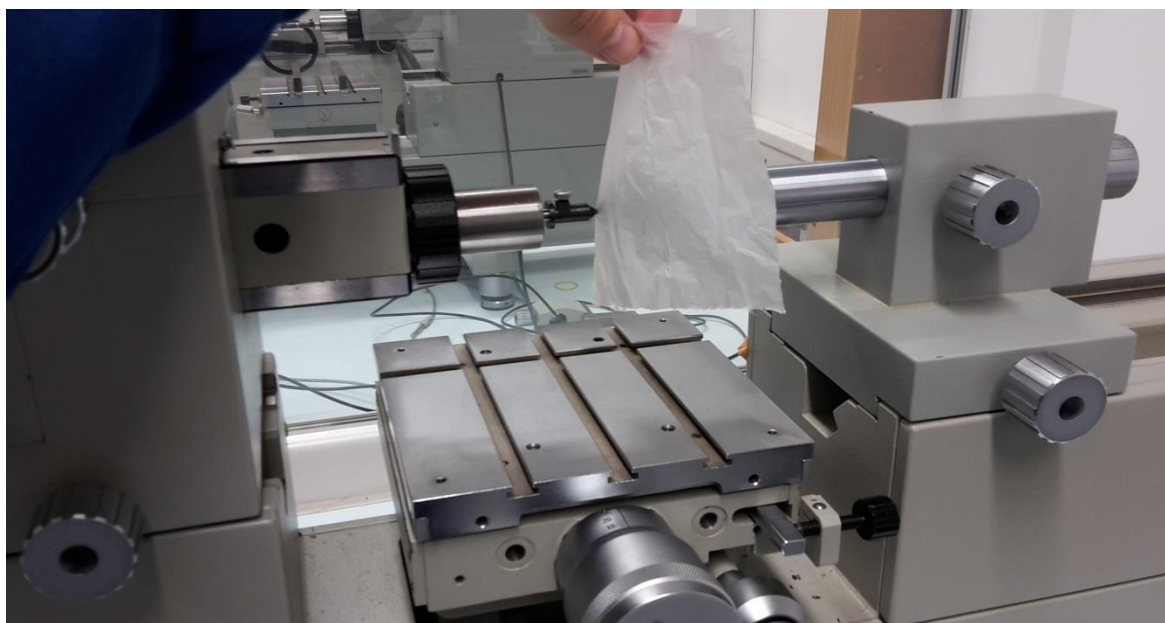
4.3. Debljina folije

Debljina folije mjerena je pomoću uređaja Joint DMS 680 u Laboratoriju za precizna mjerenja dužina na Fakultetu strojarstva i brodogradnje u Zagrebu. Takav uređaj koristi se zajedno sa softverom za mjerenje debljine uzoraka.



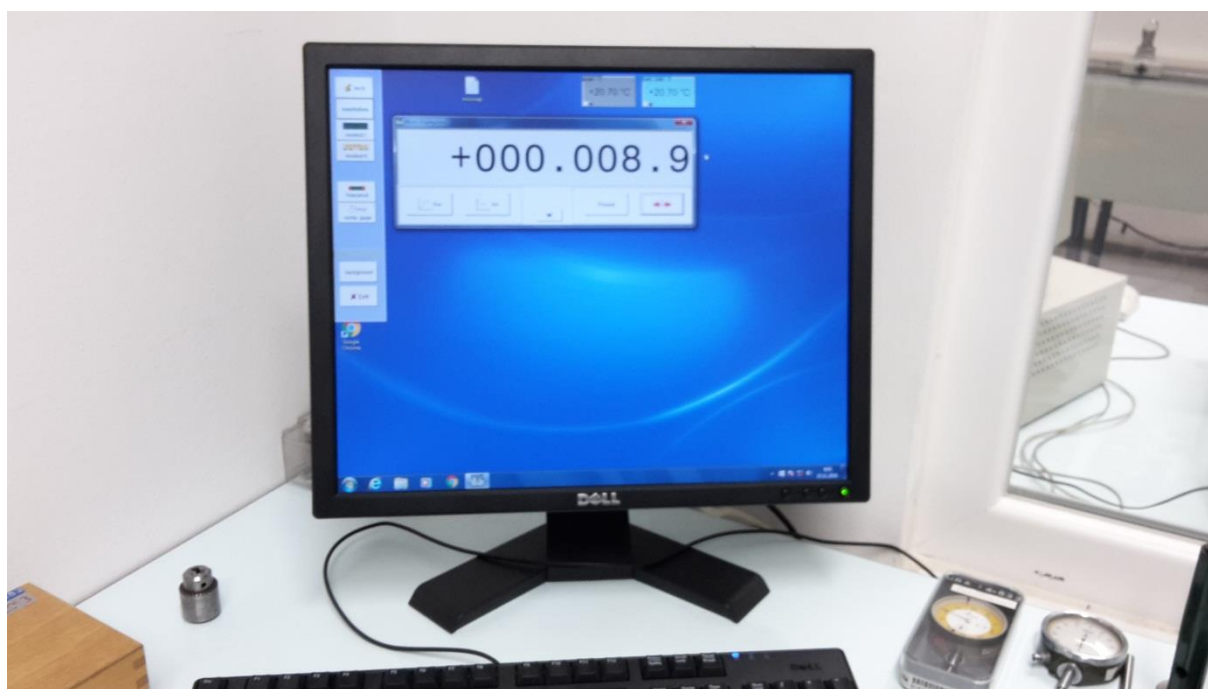
Slika 13. Joint DMS 680

Uzorak stavljamo između bočnih površina dvaju valjaka koji imaju šiljaste rubove s ravnim završetkom pomoću kojih mjerimo debljinu folija.



Slika 14. Postavljanje mjernog uzorka za ispitivanje

Uređaj je povezan na računalo kako bi se direktno mogli očitati rezultati mjerenja.



Slika 15. Softver za direktno očitavanje debljine uzoraka

Pri ispitivanju debljine folije, uzeta su po 2 uzorka za neozračene epruvete te po 2 uzorka za svako vrijeme ozračivanja.

Tablica 3. Debljina folije neozračenih uzoraka

| Broj uzorka | $h, \mu\text{m}$ | | | | | | | | | Srednja vrijednost, μm | Srednja vrijednost, mm |
|-------------------------------|------------------|-----|------|------|------|------|-----|-----|------|-----------------------------------|------------------------|
| | 1 | 9,0 | 9,0 | 9,4 | 9,2 | 8,9 | 8,8 | 9,6 | 9,3 | 8,7 | 9,1 |
| 2 | 8,9 | 9,4 | 10,4 | 10,5 | 10,4 | 10,3 | 9,6 | 9,1 | 10,0 | 9,8 | 0,0098 |
| Srednja vrijednost oba uzorka | | | | | | | | | | 9,45 | 0,00945 |

Tablica 4. Debljina folije uzoraka ozračenih na 5 sati

| Broj uzorka | $h, \mu\text{m}$ | | | | | | | | | Srednja vrijednost, μm | Srednja vrijednost, mm |
|-------------------------------|------------------|------|------|------|------|-----|------|------|------|-----------------------------------|------------------------|
| | 1 | 9,9 | 10,1 | 9,2 | 10,4 | 9,9 | 8,8 | 10,1 | 10,3 | 9,6 | 9,8 |
| 2 | 10,8 | 10,0 | 9,2 | 10,0 | 10,1 | 9,0 | 10,9 | 10,1 | 9,4 | 9,9 | 0,0099 |
| Srednja vrijednost oba uzorka | | | | | | | | | | 9,85 | 0,00985 |

Tablica 5. Debljina folije uzoraka ozračenih na 20 sati

| Broj uzorka | $h, \mu\text{m}$ | | | | | | | | | Srednja vrijednost, μm | Srednja vrijednost, mm |
|-------------------------------|------------------|------|------|------|-----|------|------|------|------|-----------------------------------|------------------------|
| | 1 | 9,2 | 9,6 | 10,4 | 9,0 | 11,4 | 10,0 | 9,3 | 9,7 | 10,2 | 9,9 |
| 2 | 9,2 | 11,2 | 10,0 | 9,6 | 9,7 | 10,0 | 9,1 | 10,5 | 10,0 | 9,9 | 0,0099 |
| Srednja vrijednost oba uzorka | | | | | | | | | | 9,9 | 0,0099 |

Tablica 6. Debljina folije uzoraka ozračenih na 50 sati

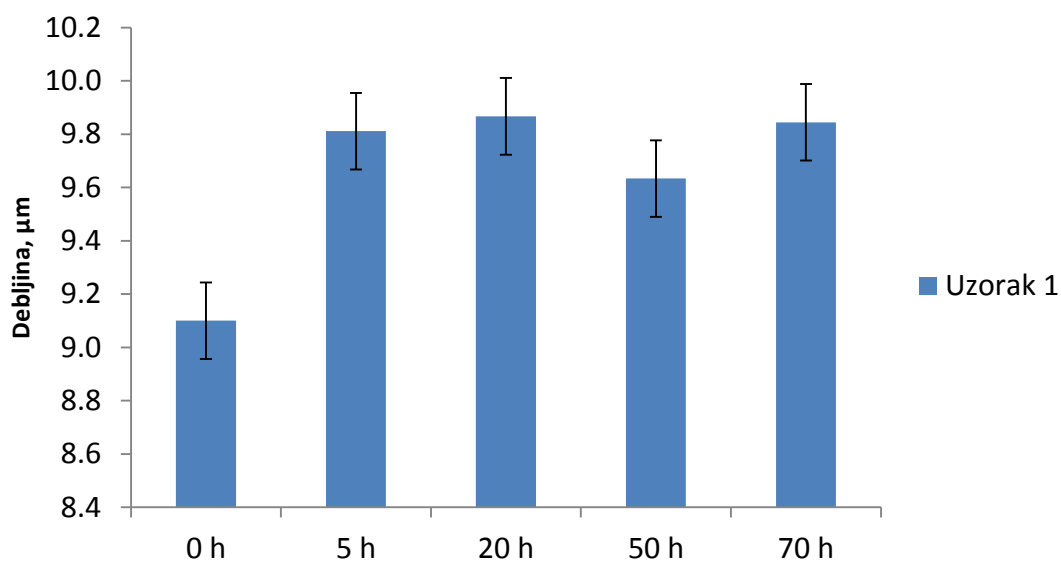
| Broj uzorka | $h, \mu\text{m}$ | | | | | | | | | Srednja vrijednost, μm | Srednja vrijednost, mm |
|-------------------------------|------------------|-----|------|-----|------|-----|-----|-----|------|-----------------------------------|------------------------|
| | 1 | 9,7 | 10,2 | 9,4 | 8,9 | 9,9 | 9,9 | 9,2 | 10,3 | 9,2 | 9,6 |
| 2 | 8,5 | 9,5 | 10,2 | 9,7 | 10,0 | 9,1 | 9,1 | 9,9 | 10,4 | 9,6 | 0,0096 |
| Srednja vrijednost oba uzorka | | | | | | | | | | 9,6 | 0,0096 |

Tablica 7. Debljina folije uzoraka ozračenih na 70 sati

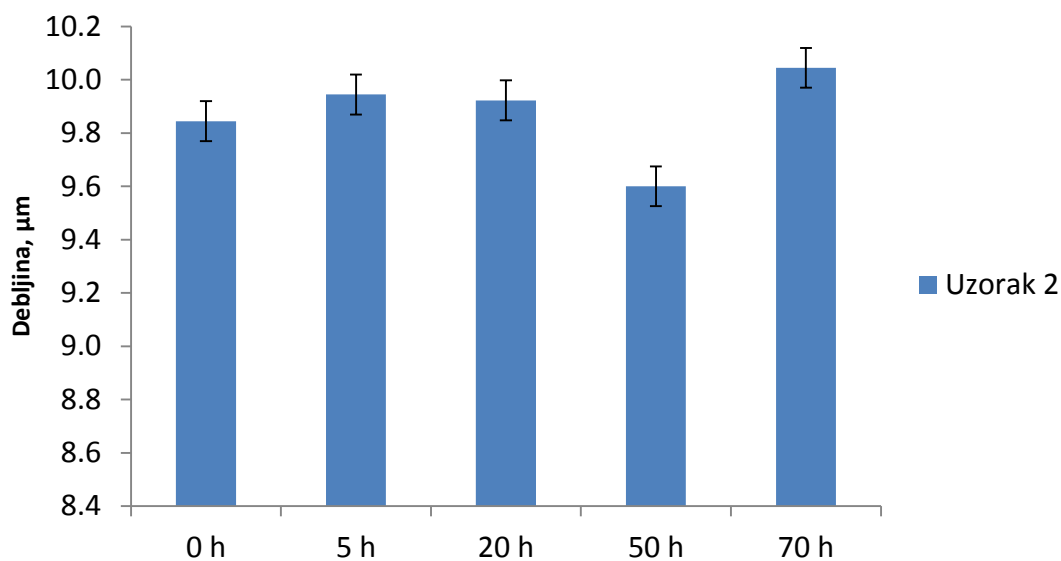
| Broj uzorka | $h, \mu\text{m}$ | | | | | | | | | Srednja vrijednost, μm | Srednja vrijednost, mm |
|-------------------------------|------------------|------|------|------|-----|------|------|------|------|-----------------------------------|------------------------|
| | 1 | 9,4 | 9,7 | 10,7 | 9,7 | 9,7 | 10,0 | 9,4 | 9,8 | 10,2 | 9,8 |
| 2 | 9,7 | 10,3 | 10,9 | 9,2 | 9,8 | 10,0 | 9,8 | 10,3 | 10,4 | 10,0 | 0,0100 |
| Srednja vrijednost oba uzorka | | | | | | | | | | 9,9 | 0,0099 |

Tablica 8. Debljina folije u ovisnosti o vremenu zračenja

| $h [\mu\text{m}]$ | $t [\text{h}]$ |
|-------------------|----------------|
| 9,45 | 0 |
| 9,85 | 5 |
| 9,9 | 20 |
| 9,6 | 50 |
| 9,9 | 70 |



Slika 16. Debljina folija uzorka 1



Slika 17. Debljina folija uzorka 2

Promjena debljine uzoraka koji su podvrgnuti ultraljubičastom zračenju u odnosu na neozračene uzorke nije vidljiva. Male oscilacije debljine uzoraka prisutne su zbog načina izrade same folije.

4.4. Ispitivanje mehaničkih svojstava

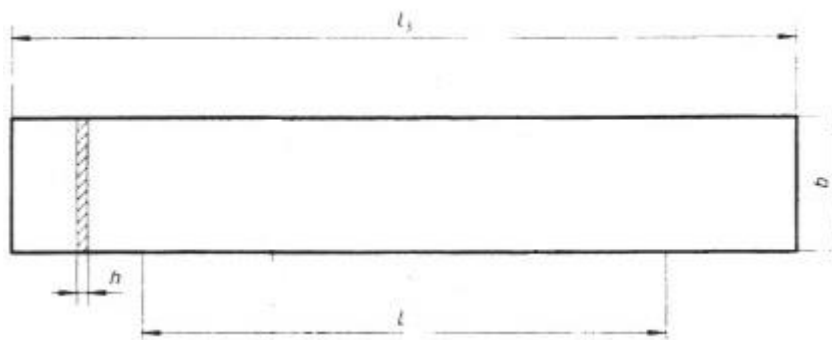
Ispitivanje mehaničkih svojstava provodi se na uzorcima normiranog oblika i dimenzija – epruvetama. Mjesto uzimanja uzorka i smjer izrezivanja epruvete utječu na veličinu mehaničkog svojstva kod svih anizotropnih materijala. Broj epruveta treba biti što veći kako bi se dobio veći broj rezultata, a time i veća točnost mjerenja. Njihov broj ovisi o nehomogenostima prisutnima u materijalu kao posljedica preradbe te o načinu ispitivanja nekog mehaničkog svojstva. Prilikom ovog ispitivanja dobiveno je po šest epruveta za ispitivanje vlačne čvrstoće i vlačne žilavosti. Mjerenja mehaničkih svojstava dobivenih uzoraka napravljena su u Laboratoriju za polimere i kompozite Fakulteta strojarstva i brodogradnje u Zagrebu.

4.4.1. Vlačna čvrstoća i relativno produljenje

Vlačna čvrstoća je osnovno mehaničko svojstvo materijala, uz granicu razvlačenja, na osnovu kojeg se materijali vrednuju prema njihovoj mehaničkoj otpornosti na naprezanje. Vlačna čvrstoća predstavlja omjer maksimalne postignute sile pri vlačnom ispitivanju na kidalici i površine početnog presjeka ispitnog uzorka ili epruvete. Vlačno ispitivanje je postupak ispitivanja mehaničkih svojstava na kidalici, kojim se utvrđuju glavna svojstva koja karakteriziraju mehaničku otpornost materijala, ali i njihovu deformabilnost. Iz materijala koji želimo ispitati izrađuje se uzorak za ispitivanje propisanog oblika i dimenzija, a to je epruveta ili ispitni uzorak. Na kidalici se direktno mjeri vlačna čvrstoća materijala R_m te produljenje ispitnog uzorka Δl . [17]

Određivanje dimenzija epruveta za ispitivanje vlačne čvrstoće i relativnog produljenja vrši se sukladno normi EN ISO 527-3. [18]

Slika 17. prikazuje epruvetu za ispitivanje vlačne čvrstoće i relativnog produljenja. Oznaka L_3 predstavlja ukupnu duljinu epruvete, koja prema normi iznosi $L_3 = 150$ mm. Oznaka L predstavlja početni razmak između čeljusti, koja prema normi iznosi $L = 100 \pm 5$ mm. Debljina epruvete h je izmjerena, kao što je prikazano u prijašnjem dijelu rada, a širina epruvete određena je normom te iznosi $b = 10$ do 20 mm. U ovom radu širina epruveta iznosi ≈ 10 mm. [18]



Slika 18. Epruveta za ispitivanje vlačne čvrstoće i relativnog produljenja [18]



Slika 19. Izrezane epruvete za ispitivanje vlačne čvrstoće i relativnog produljenja



Slika 20. Ispitivanje vlačne čvrstoće i relativnog produljenja na univerzalnoj kidalici

Uređaj na kojemu su provedena ispitivanja je VEP Thuringer Industriewerk Rauenstein, model 2132 iz 1961. godine, mjernog područja od 0 do 4800 N. Mjerno područje koje je korišteno u ovom radu kreće se od 2 do 4 N. U laboratoriju nije dostupan digitalni komparator pa se rezultati očitavaju od strane ispitivača, direktno s mjerne skale. Epruveta se postavlja u dvije čeljusti te se opterećuje na vlak brzinom od 100 mm/min. Ispitni uzorak se razvlači do trenutka pucanja te se u istom trenutku mjeri maksimalna sila pri kojoj je došlo do pucanja epruvete F_{\max} i konačno produljenje l_k .

Vlačna čvrstoća i relativno produljenje računaju se sukladno normi EN ISO 527-1. [19]

Vlačna čvrstoća računa se prema izrazu [19]:

$$R_m = \frac{F_{max}}{bh} , [\text{MPa}]$$

gdje je:

R_m – vlačna čvrstoća, MPa

F_{max} – izmjerena sila pri kojoj je došlo do pucanja epruvete, N

b – širina epruvete, mm

h – debljina epruvete, mm

Relativno produljenje računa se prema izrazu [19]:

$$\varepsilon = \frac{\Delta L}{L} 100 , [\%]$$

gdje je:

ε – relativno produljenje, %

L – početni razmak između čeljusti, mm

ΔL – razlika konačnog i početnog razmaka između čeljusti, mm

Tablica 9. Rezultati mjerenja i izračunate vrijednosti vlačne čvrstoće i relativnog produljenja neozračenih epruveta

| Mjerenje vlačne čvrstoće i produljenja | | | | | | |
|---|--------------------------------|--------------------------------------|----------------------------------|---------------------------------------|---|-----------------------------------|
| Redni broj epruvete | b [mm] | F_{\max} [N] | L_k [mm] | ΔL [mm] | ε [%] | R_m [MPa] |
| 1. | 10 | 2 | 340 | 240 | 240 | 21,05 |
| 2. | 10 | 4 | 340 | 240 | 240 | 42,11 |
| 3. | 10,5 | 4 | 325 | 225 | 225 | 40,10 |
| 4. | 10,4 | 2 | 300 | 200 | 200 | 20,24 |
| 5. | 10,4 | 4 | 375 | 275 | 275 | 40,49 |
| 6. | 10,6 | 3 | 250 | 150 | 150 | 29,79 |
| Srednja vrijednost | | | | | 221,67 | 32,30 |
| Standardna devijacija | | | | | 42,74 | 10,02 |

Tablica 10. Rezultati mjerenja i izračunate vrijednosti vlačne čvrstoće i relativnog produljenja epruveta ozračenih na 5 sati

| Mjerenje vlačne čvrstoće i produljenja | | | | | | |
|---|--------------------------------|--------------------------------------|----------------------------------|---------------------------------------|---|-----------------------------------|
| Redni broj epruvete | b [mm] | F_{\max} [N] | L_k [mm] | ΔL [mm] | ε [%] | R_m [MPa] |
| 1. | 10,2 | 3 | 300 | 200 | 200 | 30,96 |
| 2. | 10,2 | 3 | 320 | 220 | 220 | 30,96 |
| 3. | 10,4 | 3 | 310 | 210 | 210 | 30,36 |
| 4. | 10,1 | 3 | 315 | 215 | 215 | 31,26 |
| 5. | 10,4 | 2 | 330 | 230 | 230 | 20,24 |
| 6. | 10,2 | 3 | 330 | 230 | 230 | 30,96 |
| Srednja vrijednost | | | | | 215 | 30,90 |
| Standardna devijacija | | | | | 11,18 | 0,33 |

Tablica 11. Rezultati mjerenja i izračunate vrijednosti vlačne čvrstoće i relativnog produljenja epruveta ozračenih na 20 sati

| Mjerenje vlačne čvrstoće i produljenja | | | | | | |
|---|--------------------------------|--------------------------------------|----------------------------------|---------------------------------------|---|-----------------------------------|
| Redni broj epruvete | b [mm] | F_{\max} [N] | L_k [mm] | ΔL [mm] | ε [%] | R_m [MPa] |
| 1. | 10,4 | 2,5 | 245 | 145 | 145 | 25,30 |
| 2. | 10,2 | 3 | 305 | 205 | 205 | 30,96 |
| 3. | 10,1 | 2 | 320 | 220 | 220 | 20,84 |
| 4. | 10,4 | 3 | 330 | 230 | 230 | 30,36 |
| 5. | 10,4 | 2 | 325 | 225 | 225 | 20,24 |
| 6. | 10,3 | 4 | 345 | 245 | 245 | 40,88 |
| Srednja vrijednost | | | | | 205 | 25,54 |
| Standardna devijacija | | | | | 34,82 | 5,07 |

Tablica 12. Rezultati mjerenja i izračunate vrijednosti vlačne čvrstoće i relativnog produljenja epruveta ozračenih na 50 sati

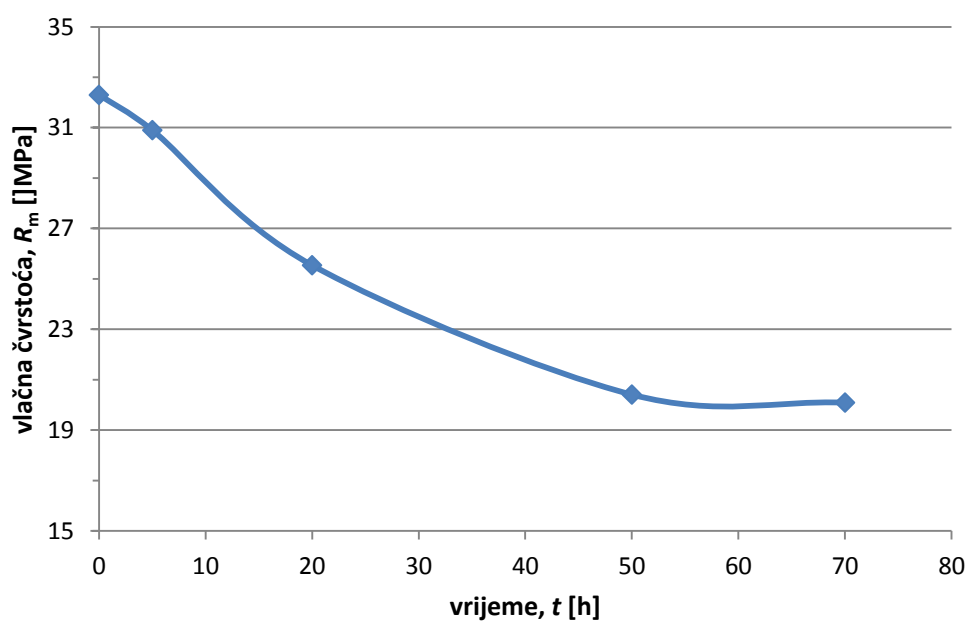
| Mjerenje vlačne čvrstoće i produljenja | | | | | | |
|---|--------------------------------|--------------------------------------|----------------------------------|---------------------------------------|---|-----------------------------------|
| Redni broj epruvete | b [mm] | F_{\max} [N] | L_k [mm] | ΔL [mm] | ε [%] | R_m [MPa] |
| 1. | 10,2 | 2 | 330 | 230 | 230 | 20,64 |
| 2. | 10,3 | 2 | 305 | 205 | 205 | 20,44 |
| 3. | 10,2 | 2 | 285 | 185 | 185 | 20,64 |
| 4. | 10,5 | 2 | 285 | 185 | 185 | 20,05 |
| 5. | 10,3 | 2 | 310 | 210 | 210 | 20,44 |
| 6. | 10,4 | 2 | 295 | 195 | 195 | 20,24 |
| Srednja vrijednost | | | | | 201,67 | 20,41 |
| Standardna devijacija | | | | | 17,22 | 0,23 |

Tablica 13. Rezultati mjerenja i izračunate vrijednosti vlačne čvrstoće i relativnog produljenja epruveta ozračenih na 70 sati

| Mjerenje vlačne čvrstoće i produljenja | | | | | | |
|--|-----------------|-------------------|----------------|--------------------|----------------------|------------------|
| Redni broj epruvete | b [mm] | F_{\max} [N] | L_k [mm] | ΔL [mm] | ε [%] | R_m [MPa] |
| 1. | 10,2 | 2 | 245 | 145 | 145 | 20,15 |
| 2. | 10,4 | 2 | 270 | 170 | 170 | 20,13 |
| 3. | 10,3 | 3 | 305 | 205 | 205 | 30,66 |
| 4. | 10,3 | 2 | 265 | 165 | 165 | 20,07 |
| 5. | 10,2 | 2 | 325 | 225 | 225 | 20,04 |
| 6. | 10,3 | 3 | 220 | 120 | 120 | 30,66 |
| Srednja vrijednost | | | | | 171,67 | 20,09 |
| Standardna devijacija | | | | | 38,43 | 0,05 |

Tablica 14. Vlačna čvrstoća uzoraka u ovisnosti o vremenu zračenja

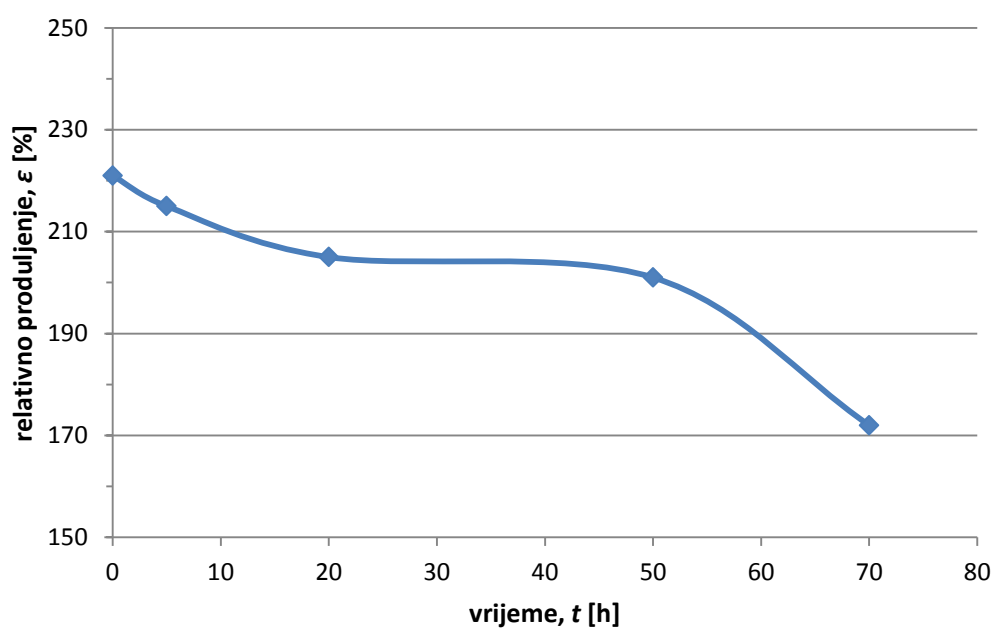
| R_m [MPa] | t [h] |
|-------------|---------|
| 32,3 | 0 |
| 30,9 | 5 |
| 25,54 | 20 |
| 20,41 | 50 |
| 20,09 | 70 |



Slika 21. Vlačna čvrstoća ispitivanih uzoraka

Tablica 15. Relativno produljenje uzoraka u ovisnosti o vremenu zračenja

| ε [%] | t [h] |
|-------------------|---------|
| 221 | 0 |
| 215 | 5 |
| 205 | 20 |
| 201 | 50 |
| 172 | 70 |



Slika 22. Relativno produljenje ispitivanih uzoraka

Ispitivanja vlačne čvrstoće rađena su na šest epruveta uzoraka koji su bili podvrgnuti ultraljubičastom zračenju pri različitim vremenima (5, 20, 50, 70 sati) te na šest epruveta neozračenog uzorka. Vlačna čvrstoća neozračenog uzorka je najveća te postupno pada u ovisnosti o vremenu zračenja. Relativno produljenje također postupno pada u ovisnosti o vremenu zračenja, te se pokazuje da je neozračeni materijal otporniji na vlačno opterećenje u odnosu na ozračene materijale. U tablicama 10, 11, 12 križani su rezultati zbog velikog odstupanja od srednje vrijednosti, stoga njihovi iznosi nisu uzeti u obzir prilikom izračuna. Rasipanje rezultata je dosta veliko. Razlog tome su vjerojatno, uvjeti u kojima se radilo ispitivanje. Mjerna skala na kidalici nije digitalna, te se relativno male maksimalne sile i konačna produljenja očitavaju od strane ispitivača, što nosi mogućnost pogreške.

4.4.2. Vlačna žilavost

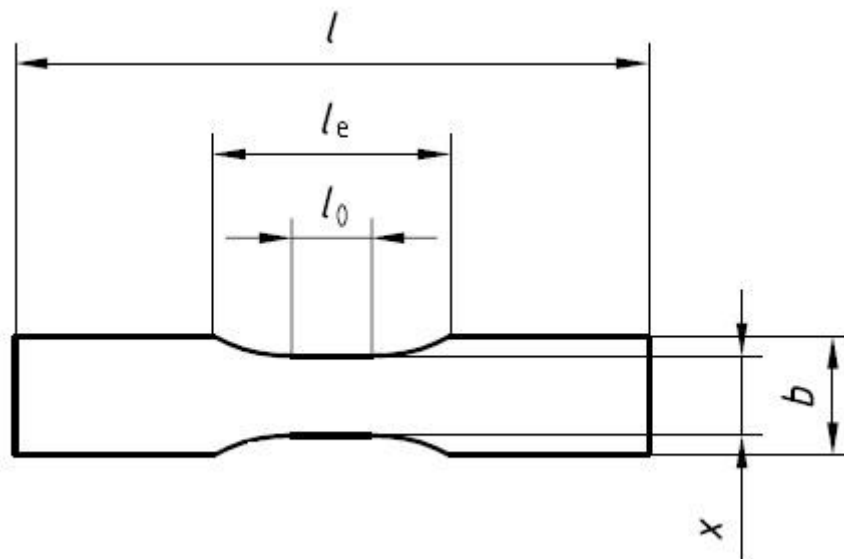
Žilavost je sposobnost materijala da plastičnom deformacijom razgradi naprezanja i na taj način povisi otpornost materijala na krhki lom. Ispitivanje žilavosti provodi se na Charpyjevu batu. Samo ispitivanje izvodi se na način da se epruveta stavi u oslonac te se s određene visine spušta bat da slobodnim padom lomi epruvetu.



Slika 23. Charpyjev bat

Ispitivanje je provedeno u skladu s normom EN ISO 8256. [20]

Slika 24. prikazuje epruvetu za ispitivanje vlačne žilavosti. Oznaka l predstavlja ukupnu duljinu epruvete, koja prema normi iznosi $l = 80 \pm 2$ mm. Oznaka l_e predstavlja duljinu struka epruvete, koja prema normi iznosi $l_e = 30 \pm 2$ mm. Oznaka l_0 predstavlja duljinu struka prije zaobljenja, koja prema normi iznosi $l_0 = 10 \pm 0,2$ mm. Oznaka b predstavlja ukupnu širinu epruvete, a oznaka x širinu struka. Prema normi iznose $b = 15 \pm 0,2$ mm i $x = 10 \pm 0,2$ mm. Debljina epruvete, h je izmjerena, kao što je prikazano u prijašnjem dijelu rada. [20]



Slika 24. Epruveta za ispitivanje vlačne žilavosti [20]



Slika 25. Izrezane epruvete za ispitivanje vlačne žilavosti

Vlačna žilavost računa se prema izrazu [20]:

$$a_{tU} = \frac{E_c}{xh} 10^3, \text{ kJ/m}^2$$

gdje je:

a_{tU} – vlačna žilavost, kJ/m^2

E_c – korekcija energije vlačne žilavosti, J

x – širina struka epruvete, mm

h – debljina epruvete, mm

Korekcija energije vlačne žilavosti računa se prema izrazu [20]:

$$E_c = E_s - E_q, [\text{J}]$$

gdje je:

E_c – korekcija energije vlačne žilavosti, J

E_s – energija udara izmjerena na Charpyjevom batu, J

E_q – korekcija energije tijekom plastične deformacije i kinetičke energije držača epruvete, J

Reducirana masa njihala računa se prema izrazu [20]:

$$m_p = \frac{E_{max}}{gL_p(1-\cos \alpha)}, [\text{g}]$$

gdje je:

m_p – reducirana masa njihala, g

E_{max} – maksimalna energija udara koja iznosi 4 J, a očitava se s mjernog uređaja

g – gravitacijsko ubrzanje, m/s^2

L_p – duljina njihala, koja iznosi 0,319 m [20]

α – kut između maksimalne i minimalne visine pozicije njihala koji iznosi 160°

Korekcija energije tijekom plastične deformacije i kinetičke energije držača epruvete računa se prema izrazu [20]:

$$E_q = \frac{E_{max} \mu(3+\mu)}{2(1+\mu)}, [\text{J}]$$

gdje je:

E_q – korekcija energije tijekom plastične deformacije i kinetičke energije držača epruvete

E_{max} – maksimalna energija udara koja iznosi 4 J, a očitava se s mjernog uređaja

μ – omjer mase držača epruvete i reducirane mase njihala

$$\mu = \frac{m_{cr}}{m_p}$$

gdje je:

m_{cr} – masa držača epruvete koja iznosi 15 ± 1 gram s obzirom na maksimalnu energiju udara od 4 J [20]

Tablica 16. Rezultati mjerenja i izračunate vrijednosti vlačne žilavosti neozračenih epruveta

| Mjerenje vlačne žilavosti | | | |
|---------------------------|-------------|--------------|----------------------------------|
| Redni broj epruvete | x [mm] | E_s [J] | a_{TU} [kJ/m ²] |
| 1. | 9,8 | 0,40 | 2851,45 |
| 2. | 9,9 | 0,37 | 2503,69 |
| 3. | 10,2 | 0,40 | 2739,63 |
| 4. | 10,1 | 0,39 | 2689,16 |
| 5. | 9,8 | 0,36 | 2421,81 |
| 6. | 10,0 | 0,36 | 2373,37 |
| Srednja vrijednost | | | 2596,52 |
| Standardna devijacija | | | 191,31 |

Tablica 17. Rezultati mjerenja i izračunate vrijednosti vlačne žilavosti epruveta ozračenih na 5 sati

| Mjerenje vlačne žilavosti | | | |
|---------------------------|-------------|--------------|----------------------------------|
| Redni broj epruvete | x [mm] | E_s [J] | a_{TU} [kJ/m ²] |
| 1. | 10,1 | 0,40 | 2766,75 |
| 2. | 10,2 | 0,40 | 2739,63 |
| 3. | 9,9 | 0,38 | 2609,10 |
| 4. | 9,9 | 0,42 | 3035,30 |
| 5. | 10,0 | 0,38 | 2583,90 |
| 6. | 9,9 | 0,37 | 2503,69 |
| Srednja vrijednost | | | 2706,40 |
| Standardna devijacija | | | 188,93 |

Tablica 18. Rezultati mjerenja i izračunate vrijednosti vlačne žilavosti epruveta ozračenih na 20 sati

| Mjerenje vlačne žilavosti | | | |
|----------------------------------|--------------------------------|---------------------------------|---|
| Redni broj epruvete | x [mm] | E_s [J] | a_{tU} [kJ/m²] |
| 1. | 9,9 | 0,43 | 3141,63 |
| 2. | 10,2 | 0,39 | 2636,43 |
| 3. | 10,1 | 0,39 | 2662,53 |
| 4. | 10,1 | 0,40 | 2766,75 |
| 5. | 10,0 | 0,40 | 2794,42 |
| 6. | 9,9 | 0,40 | 2822,65 |
| Srednja vrijednost | | | 2736,56 |
| Standardna devijacija | | | 82,43 |

Tablica 19. Rezultati mjerenja i izračunate vrijednosti vlačne žilavosti epruveta ozračenih na 50 sati

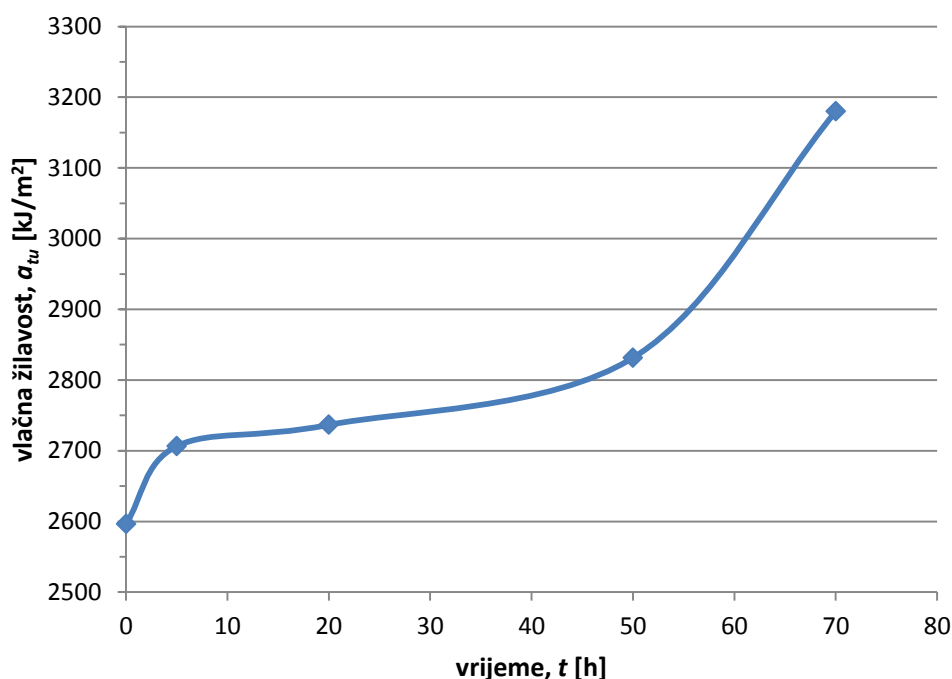
| Mjerenje vlačne žilavosti | | | |
|----------------------------------|--------------------------------|---------------------------------|---|
| Redni broj epruvete | x [mm] | E_s [J] | a_{tU} [kJ/m²] |
| 1. | 9,8 | 0,40 | 2851,45 |
| 2. | 9,8 | 0,44 | 3281,01 |
| 3. | 10,2 | 0,40 | 2739,63 |
| 4. | 10,1 | 0,40 | 2766,75 |
| 5. | 10,0 | 0,38 | 2583,90 |
| 6. | 10,1 | 0,40 | 2766,75 |
| Srednja vrijednost | | | 2831,42 |
| Standardna devijacija | | | 236,97 |

Tablica 20. Rezultati mjerenja i izračunate vrijednosti vlačne žilavosti epruveta ozračenih na 70 sati

| Mjerenje vlačne žilavosti | | | |
|----------------------------------|--------------------------------|---------------------------------|---|
| Redni broj epruvete | x [mm] | E_s [J] | a_{tU} [kJ/m²] |
| 1. | 10,2 | 0,40 | 2739,63 |
| 2. | 10,2 | 0,40 | 3152,43 |
| 3. | 10,1 | 0,40 | 2766,75 |
| 4. | 9,9 | 0,50 | 3885,91 |
| 5. | 9,9 | 0,45 | 3354,28 |
| 6. | 10,0 | 0,97 | 8794,42 |
| Srednja vrijednost | | | 3179,80 |
| Standardna devijacija | | | 472,80 |

Tablica 21. Vlačna žilavost uzoraka u ovisnosti o vremenu zračenja

| a_{tU} [kJ/m²] | t [h] |
|---|---------------------------|
| 2596,52 | 0 |
| 2706,4 | 5 |
| 2736,56 | 20 |
| 2831,42 | 50 |
| 3179,8 | 70 |



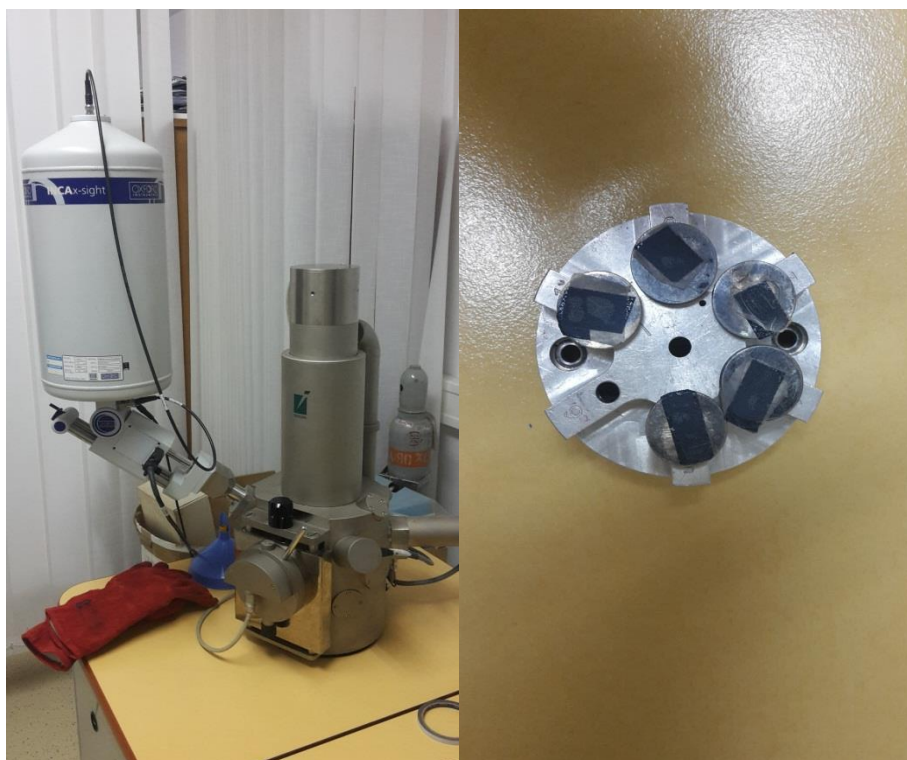
Slika 26. Vlačna žilavost ispitivanih uzoraka

Ispitivanja vlačne žilavosti rađena su na šest epruveta uzoraka koji su bili podvrgnuti ultraljubičastom zračenju pri različitim vremenima (5, 20, 50, 70 sati) te na šest epruveta neozračenog uzorka. Vlačna žilavost neozračenog uzorka je najmanja te postupno raste u ovisnosti o vremenu zračenja. Ozračeni uzorci postaju ljepljivi nakon zračenja čime se moglo unaprijedit zaključiti da će vlačna žilavost istih biti nešto veća. U tablicama 18 i 20 križani su rezultati zbog velikog odstupanja od srednje vrijednosti, stoga njihovi iznosi nisu uzeti u obzir prilikom izračuna. Rasipanje rezultata, također je dosta veliko. Razlog tome su vjerojatno, uvjeti u kojima se radilo ispitivanje. Prilikom zračenja uzoraka, ksenonsko svjetlo koje emitira ultraljubičasto zračenje je fiksno, kao i podloga na kojoj se nalaze uzorci, te je zbog toga onemogućeno ravnomjerno zračenje uzoraka.

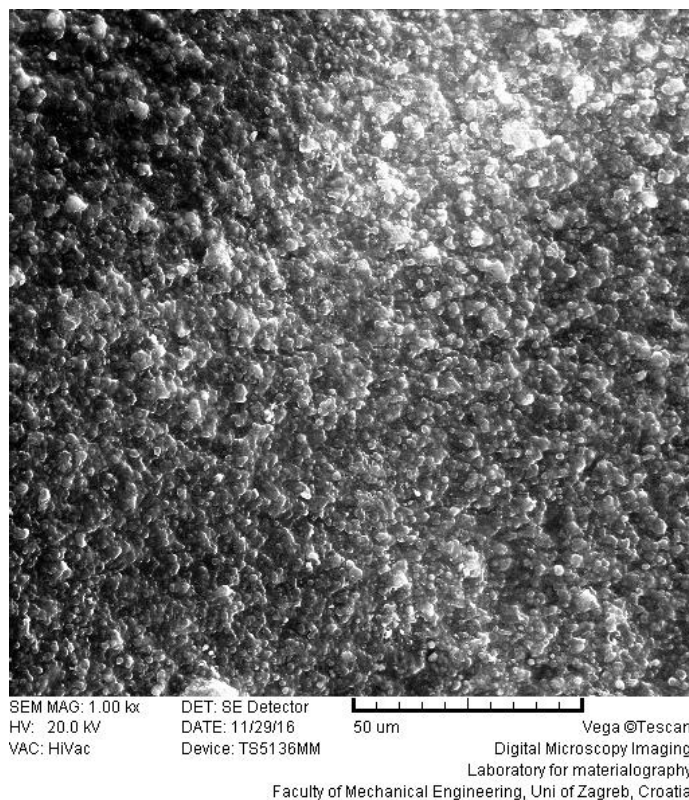
4.5. Analiza mikrostrukture

Analiza mikrostrukture radi se pomoću skenirajućeg elektronskog mikroskopa (SEM) Tescan Vega 5136 MM. Rad skenirajućeg elektronskog mikroskopa temelji se na skeniranju površine ispitnog uzorka precizno fokusiranim snopom elektrona. Uzorci se nalaze na nosaču uzoraka u komori mikroskopa, a kao izvor elektrona koristi se katoda koja je smještena u emisijskoj komori. Elektroni se ubrzavaju na putu između anode i katode koje su pod visokim naponom. Elektroni se dalje fokusiraju pomoću magnetskih leća na površinu uzorka. Komora i kolona elektronskog mikroskopa su za vrijeme ispitivanja mikrostrukture pod niskim ili visokim vakuumom. Pri udaru snopa elektrona o površinu uzorka događaju se različiti efekti koji se koriste za dobivanje slike i analiziranje mikrostrukture na SEM-u. [21]

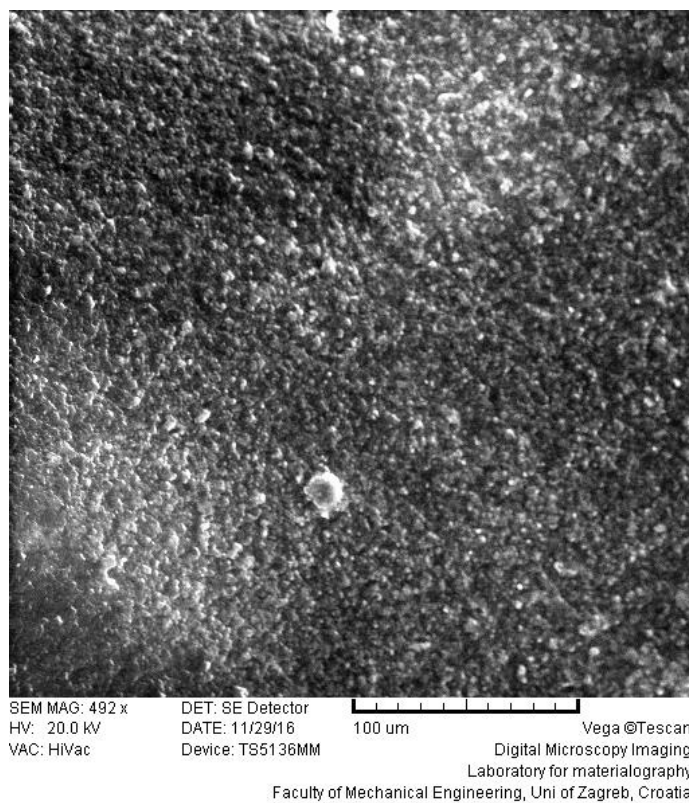
Mikroskop korišten za potrebe ovog diplomskog rada nalazi se u Laboratoriju za materijalografiju na Fakultetu strojarstva i brodogradnje u Zagrebu.



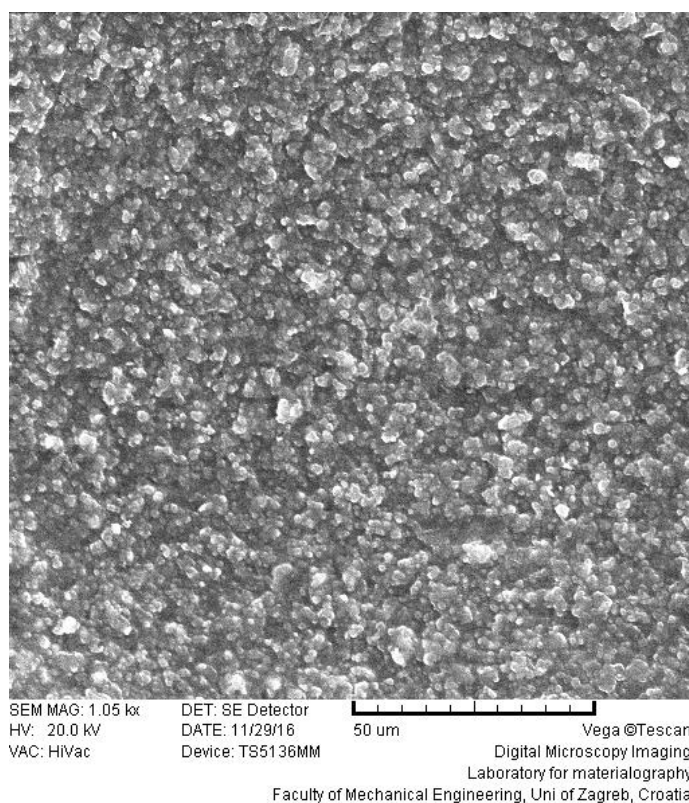
Slika 27. Tescan Vega 5136 MM i nosač uzoraka



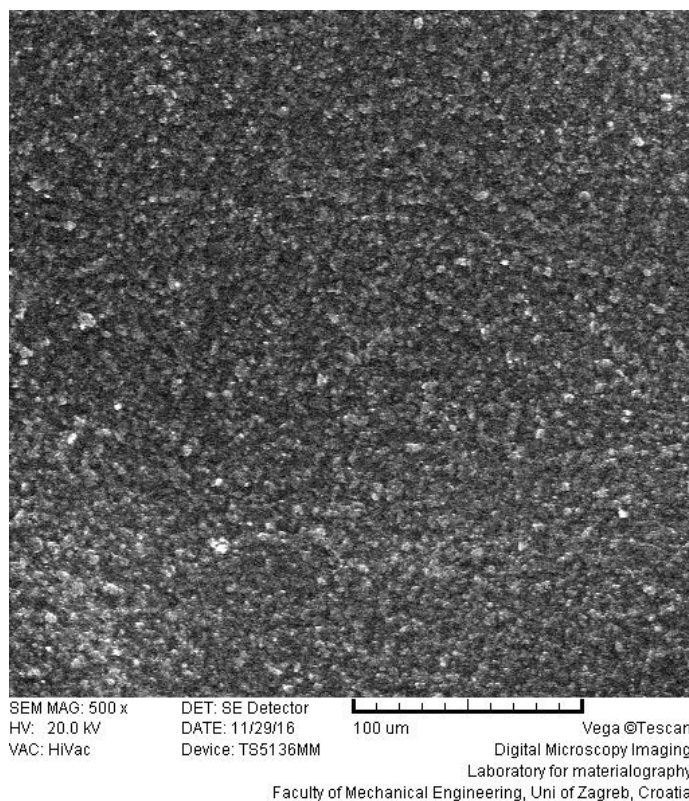
Slika 28. Mikrostruktura neozraćenog uzorka uz povećanje 500x



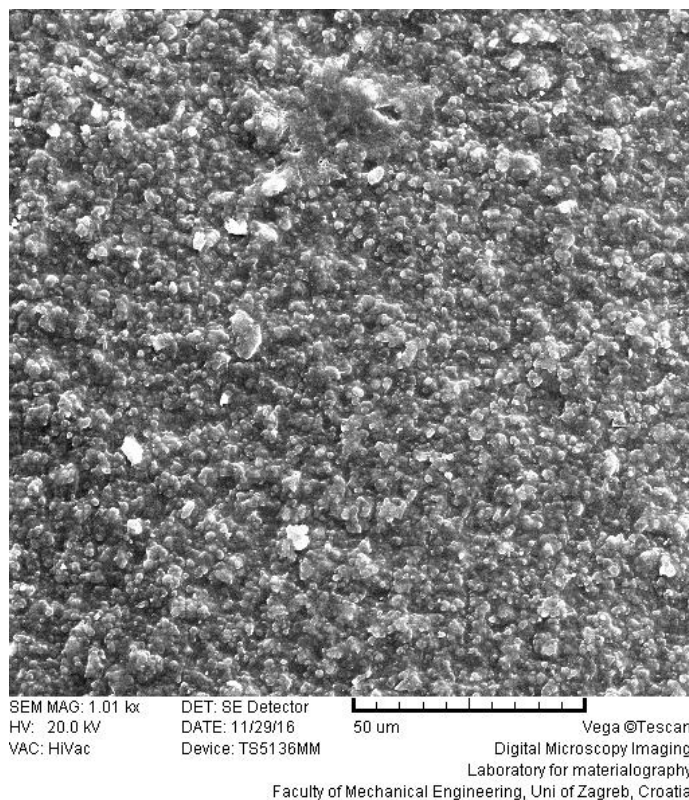
Slika 29. Mikrostruktura neozraćenog uzorka uz povećanje 1000x



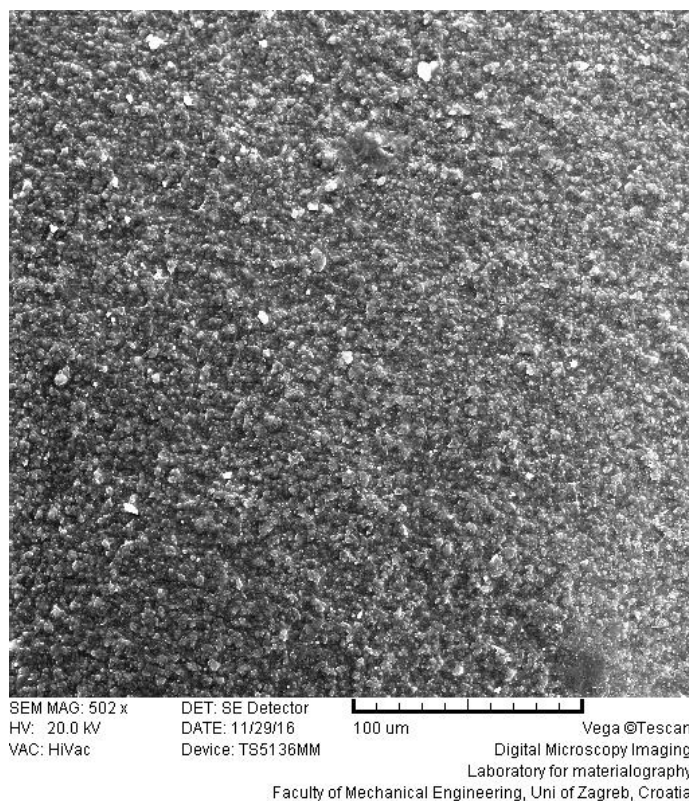
Slika 30. Mikrostruktura uzorka ozračenog na 5 sati uz povećanje 500x



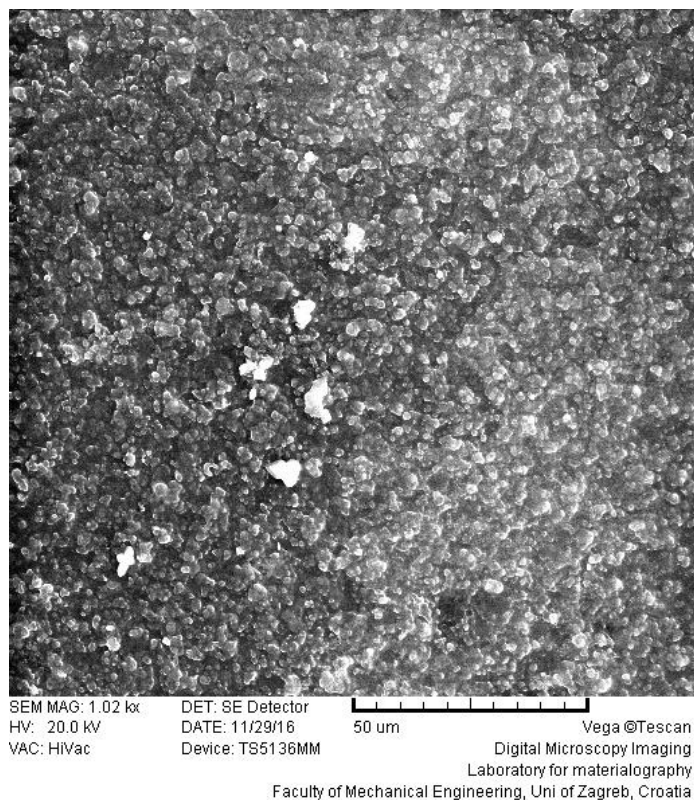
Slika 31. Mikrostruktura uzorka ozračenog na 5 sati uz povećanje 1000x



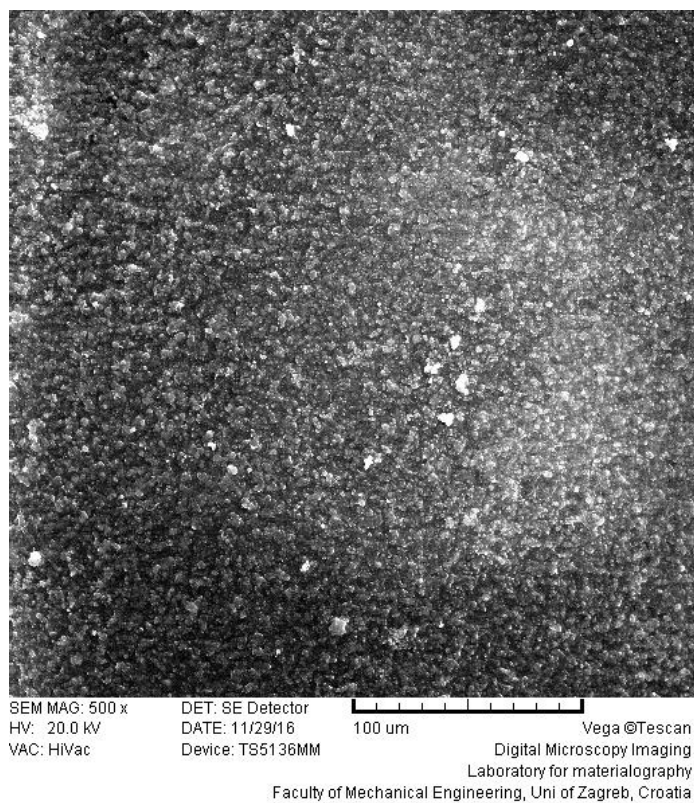
Slika 32. Mikrostruktura uzorka ozračenog na 20 sati uz povećanje 500x



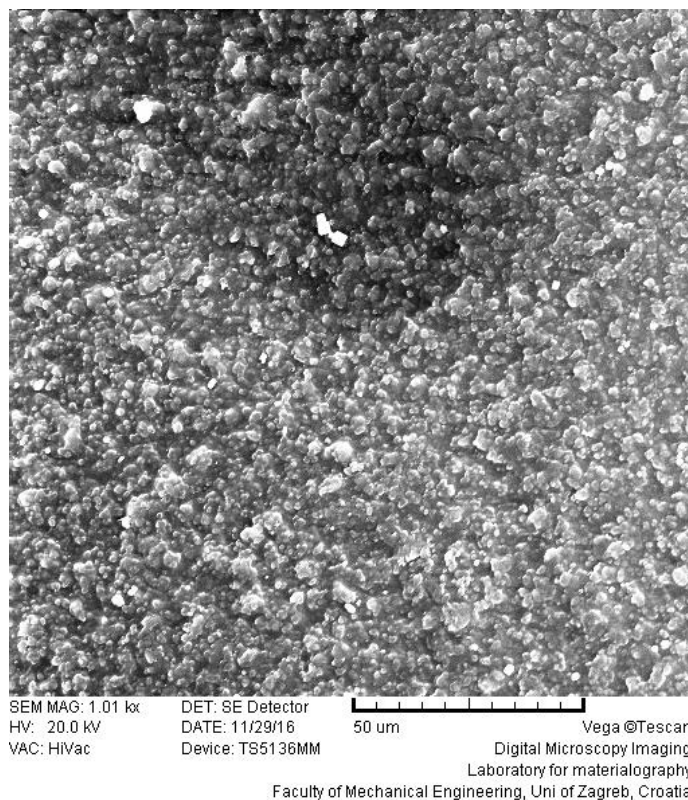
Slika 33. Mikrostruktura uzorka ozračenog na 20 sati uz povećanje 1000x



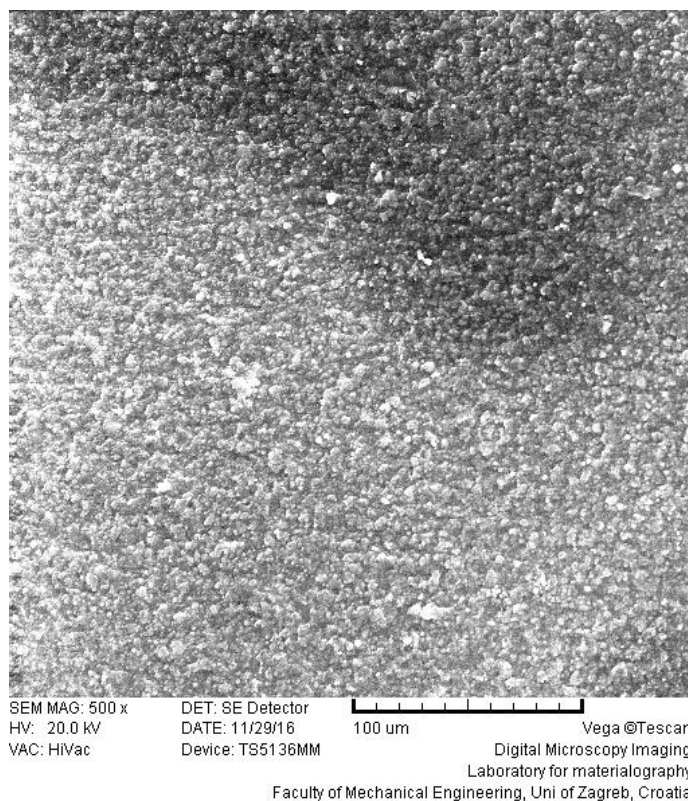
Slika 34. Mikrostruktura uzorka ozračenog na 50 sati uz povećanje 500x



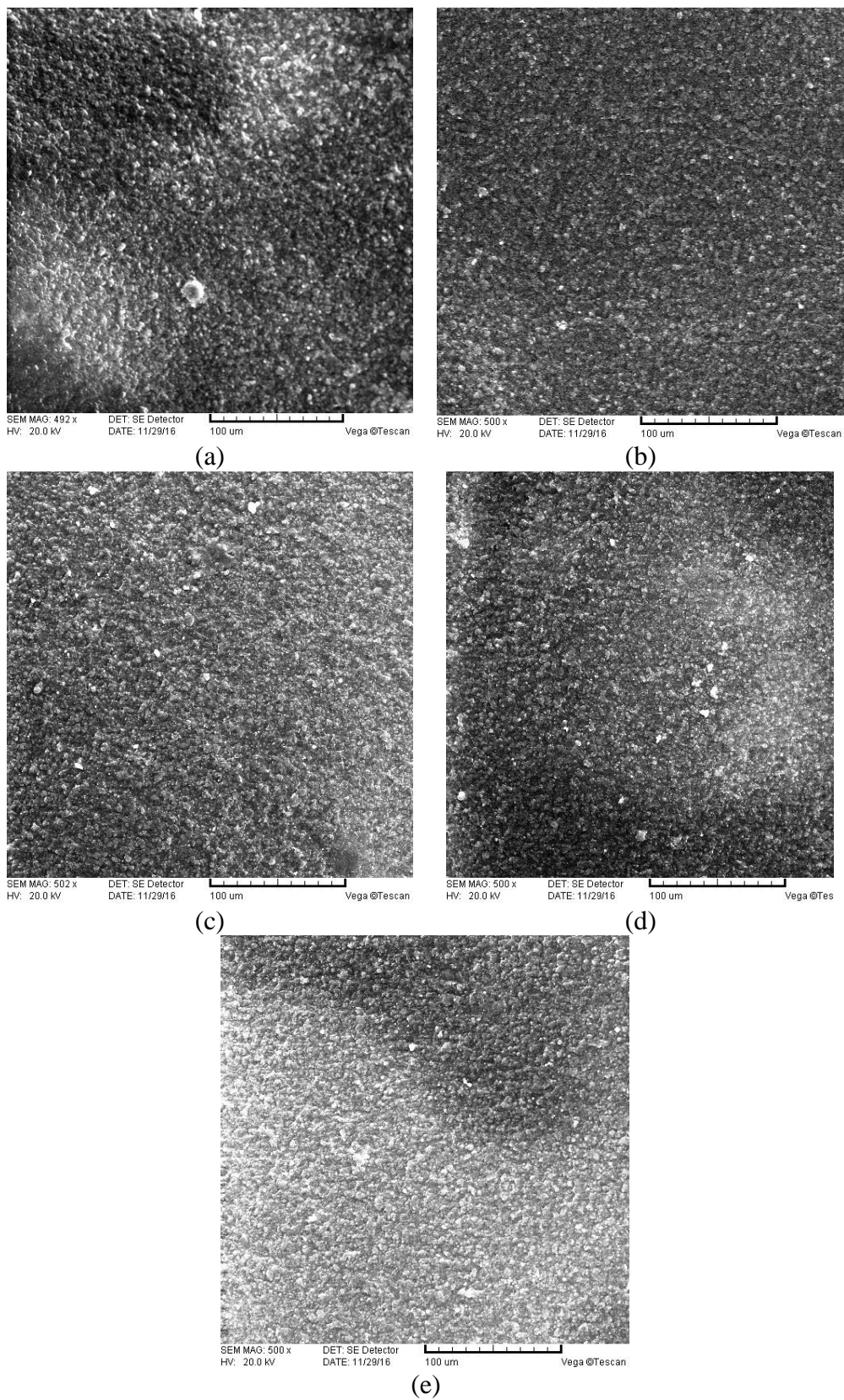
Slika 35. Mikrostruktura uzorka ozračenog na 50 sati uz povećanje 1000x



Slika 36. Mikrostruktura uzorka ozračenog na 70 sati uz povećanje 500x



Slika 37. Mikrostruktura uzorka ozračenog na 70 sati uz povećanje 1000x



Slika 38. Promjena mikrostrukture pri povećanju 1000x, neozračenog uzorka (a), uzorka ozračenog na 5 sati (b), 20 sati (c), 50 sati (d), 70 sati (e)

Analiza mikrostrukture pokazuje promjene u teksturi ispitnog materijala. Slike pokazuju mikrostrukturu neozračenog uzorka te uzoraka ozračenih na 5, 20, 50 i 70 sati. Promjene u mikrostrukтури dale su se naslutiti već pri samom vađenju materijala iz komore za ultraljubičasto zračenje, zbog neugodnog mirisa koji je izlazio iz same komore te isto tako i ljepljive strukture uzoraka koji su bili podvrgnuti zračenju. Takva ljepljiva struktura uočljiva je na slikama pri povećanju od 1000x, gdje su zrna ozračenih uzoraka sitnija i finija od zrna neozračenog uzorka.

5. ZAKLJUČAK

Ispitivanje polimernih folija potrebno je zbog utvrđivanja kvalitete proizvoda koji će izvršavati namijenjenu funkciju. Eksperimentalni dio ovog diplomskog rada sastojao se od pripreme uzoraka za ispitivanje vlačne čvrstoće i vlačne žilavosti te njihovog podvrgavanja ultraljubičastom zračenju nakon čega su se ispitivala mehanička svojstva i mikrostruktura istih.

Uzorci su ozračivani u različitim vremenskim intervalima u trajanju od 5, 20, 50 i 70 sati. Prilikom vađenja uzoraka koji su ozračivani na 5 sati, već se mogla uočiti promjena u svojstvima materijala zbog ljepljivosti i neugodnog mirisa ispitivanih uzoraka, što je posljedica raspadanja, odnosno degradacije polimernog materijala.

Vlačna čvrstoća neozračenog uzorka je najveća te postupno opada u ovisnosti o vremenu zračenja. Relativno produljenje također postupno pada u ovisnosti o vremenu zračenja te se pokazuje da je neozračeni materijal otporniji na vlačno opterećenje u odnosu na ozračene materijale. Suprotno vlačnoj čvrstoći, vlačna žilavost neozračenog uzorka je najmanja te postupno raste u ovisnosti o vremenu zračenja. Rasipanje rezultata mjerenja je relativno veliko, radi uvjeta ispitivanja koji uključuju mjerne uređaje bez digitalnog očitavanja rezultata, što pridonosi mogućnosti pogreške samog ispitivača. Također, rasipanju rezultata doprinosi i upotreba komore za ispitivanje uzoraka na ultraljubičasto zračenje u kojoj se nalazi fiksna ksenonska lampa i podloga s uzorcima koja nije rotirajuća, pa je onemogućeno ravnomjerno ozračivanje uzoraka. Analiza mikrostrukture pokazuje promjene u teksturi ispitnog materijala, gdje su zrna ozračenih uzoraka sitnija i finija od zrna neozračenog uzorka.

Općenito se može zaključiti da uzorci koji su bili podvrgnuti ultraljubičastom zračenju imaju manju vlačnu čvrstoću i relativno produljenje u odnosu na neozračeni uzorak, ali veću vlačnu žilavost. Ispitivanjem je potvrđena fotodegradacija biorazgradive polimerne folije u laboratorijskim uvjetima.

LITERATURA

- [1] Šumić, Z.: Ambalažni materijali, <http://www.tehnologijahrane.com/>, 2008.
- [2] Corn starch bags — Welcome to the eCoexist network!.htm, <http://e-coexist.com/products/cloth-bags/corn-starch-bags> [11.11.2016.]
- [3] Polyhydroxyalkanoate (PHA) Market worth 34,000 MT By 2018.htm, <https://www.asdreports.com/news-1438/polyhydroxyalkanoate-pha-market-worth-34000-mt-2018> [12.11.2016.]
- [4] All Products Welcome to PHB, Inc, Going the extra smile.htm, http://www.phbinc.com/store/index.php?main_page=products_all [14.11.2016.]
- [5] Šurina, R., Somogyi M.: Biorazgradljivi polimeri za biomedicinske namjene, Tekstil 55 (12), str. 642-645 (2006).
- [6] Eco-friendly Compostable Tableware and Takeout Products _ Bagasse PLA _ Plates Cutlery Glasses Cups Takeout Clam Shells.htm, <http://www.gogreeninstages.com/CompostableStore/> [14.11.2016.]
- [7] 88 12.08.2015 Pravilnik o ambalaži i otpadnoj ambalaži.htm, http://narodne-novine.nn.hr/clanci/sluzbeni/2015_08_88_1735.html [14.11.2016.]
- [8] Journal of Central European Agriculture, (12), str. 226-238 (2011).
- [9] Robertson, G. L.: Food Packaging, Principles and Practice, Second Edition, Taylor & Francis Group, 2006.
- [10] Kovačić, T.: Struktura i svojstva polimera, Udžbenici Sveučilišta u Splitu, Split, 2010.
- [11] Allara, D. L., *Aging of Polymers*, Environmental Health Perspectives, (11), str. 29-45 (1975).
- [12] Dixon, J. M., Taniguchi, M., Lindsey, J. S.: *PhotochemCAD 2: A Refined Program with Accompanying Spectral Databases for Photochemical Calculations*, Photochemistry and Photobiology, 81(1), str. 212-213 (2005).¶, [17.11.2016.]
- [13] Hockberger, P. E.: *A history of ultraviolet photobiology for humans, animals and microorganisms*, Photochemistry and Photobiology, 76(6), str. 561-579 (2002).
- [14] ISO 21348 – „Process for Determining Solar Irradiance“.
- [15] SOLARBOX_Depliant, http://www.cofomegra.it/www.cofomegra.it/documents/SOLARBOX_Depliant.pdf [23.11.2016.]

-
- [16] Plastic – Methods of exposure to laboratory light sources – Part 2, Xenon – arc lamps, ISO 4892-2
- [17] Križan B., Zelenika, S., Konstrukcijski elementi I, Tehnički fakultet Rijeka, 2011.
- [18] EN ISO 527-3 – „Plastics – Determination of tensile properties“
- [19] EN ISO 527-1 – „Plastics – Determination of tensile properties“
- [20] EN ISO 8256 – „Plastics – Determination of tensile-impact strength“
- [21] [http://www.geosvijet.com/Skenirajuci%20Elektronski%20Mikroskop%20\(SEM\)%20i%20EDS.htm](http://www.geosvijet.com/Skenirajuci%20Elektronski%20Mikroskop%20(SEM)%20i%20EDS.htm) [26.11.2016.]

PRILOZI

I. CD-R disk