



Sveučilište u Zagrebu
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE

Ana Peršić

**PRIPREMA, SVOJSTVA I PRIMJENA
POLIMERNIH KOMPOZITA S
HEMATITOM**

DOKTORSKI RAD

Mentor:
izv. prof. dr. sc. Ljerka Kratofil Krehula

Zagreb, 2025.



University of Zagreb
FACULTY OF CHEMICAL ENGINEERING AND TECHNOLOGY

Ana Peršić

**PREPARATION, PROPERTIES AND
APPLICATION OF POLYMER COMPOSITES
WITH HEMATITE**

DOCTORAL THESIS

Supervisor:
Dr. Ljerka Kratožil Krehula, Assoc. Prof.

Zagreb, 2025.

SAŽETAK

U današnjem industrijskom i znanstvenom kontekstu, naglasak se sve više stavlja na razvoj materijala poboljšanih svojstava koji zadovoljavaju kriterije održivosti, učinkovitosti, sigurnosti i višefunkcionalnosti. U tom okviru, osobito u području primjene materijala kao ambalaže, traži se mehanička i toplinska stabilnost, poboljšana barijerna svojstva, otpornost na ultraljubičasto (UV) zračenje, biorazgradljivost i antimikrobna aktivnost. Polimerni kompoziti, kao višefazni materijali u kojima se polimerna matrica modificira dodatkom punila, omogućuju razvoj materijala s poboljšanim svojstvima prema specifičnim zahtjevima primjene.

U ovom je istraživanju ispitana mogućnost poboljšanja svojstava dviju vrsta polimernih matrica, polietilena niske gustoće (LDPE) i polikaprolaktona (PCL), upotrebom laboratorijski sintetiziranog anorganskog punila hematita ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$). Hematit je odabran zbog svojih povoljnih karakteristika: netoksičnosti, toplinske i kemijske stabilnosti, snažne apsorpcije UV zračenja, niske cijene i otpornosti na koroziju. Čestice hematita sintetizirane su u Laboratoriju za sintezu novih materijala (LSNM) Zavoda za kemiju materijala (ZKM), Institut Ruđer Bošković (IRB). Pripremljeno je i okarakterizirano osam različitih vrsta čestica hematita koje su se razlikovale po obliku i veličini.

Kompoziti su pripremljeni metodom miješanja u talini u Brabender gnjetilici pri čemu su korišteni maseni udjeli čestica hematita od 0,25, 0,5 i 1 %, uz precizno kontrolirane uvjete temperature i vremena umješavanja. Cilj istraživanja bio je postići homogenu disperziju punila bez pojave aglomeracije, uz očuvanje svojstava osnovne polimerne matrice te istovremeno poboljšanje ukupnih svojstava polimernog materijala. Za karakterizaciju uzoraka čistih polimernih materijala i polimernih kompozita, korištene su sljedeće tehnike: infracrvena spektroskopija s Fourierovom transformacijom (FTIR), termogravimetrijska analiza (TGA), diferencijalna pretražna kalorimetrija (DSC), UV-Vis-NIR spektroskopija, a uzorcima su određena i mehanička i barijerna svojstva (propusnost vodene pare). Osim toga, za polimerne kompozite na bazi LDPE-a određena su i antimikrobna svojstva te je ispitan utjecaj UV zračenja na njihova svojstva.

U prvom dijelu istraživanja, kompoziti LDPE/hematit pokazali su izrazita poboljšanja mehaničkih svojstava, tj. veću čvrstoću i lomno produljenje, kao i značajno poboljšanu toplinsku stabilnost i smanjenu propusnost za vodenu paru. Osim toga, kompoziti su učinkovito apsorbirali UV zračenje. Nadalje, utvrđeno je da su kompoziti LDPE/hematit otporniji na UV

zračenje od čistog LDPE-a, tj. svojstva su ostala očuvana i nakon izlaganja UV zračenju čime se potvrđuje otpornost ovih materijala na okolišne utjecaje. Pojedini kompoziti LDPE/hematit pokazali su i naznake antimikrobne aktivnosti što ih čini pogodnima za primjenu u obliku ambalaže za prehrambene i medicinske proizvode.

U drugom dijelu istraživanja, analizirani su kompoziti PCL/hematit pri čemu su rezultati također pokazali poboljšanje toplinske stabilnosti, mehaničkih i barijernih svojstava. DSC analiza ukazala je na utjecaj morfologije punila na kristalizaciju i temperaturu taljenja PCL-a.

Sagledavajući sve rezultate, ovo je istraživanje pokazalo da su najbolja svojstva polimernih kompozita postignuta primjenom pseudokubičnih (HC2) i sferičnih (HS1, HS2) čestica koje su pokazale izrazitu učinkovitost u poboljšanju toplinske, mehaničke i barijerne stabilnosti polimernih materijala te otpornosti na UV zračenje. Izdužene čestice hematita (HE2, HP1, HR1) također su pokazale određene prednosti, osobito u mehaničkim i barijernih svojstvima. Kao ključni čimbenici za postizanje optimalnih rezultata, pokazali su se oblik čestica i njihova ravnomjerna raspodjela unutar polimerne matrice.

Može se reći da ovo istraživanje daje važan doprinos razvoju novih vrsta polimernih materijala i potvrđuje da je priprema polimernih kompozita u talini, uz pažljivo kontrolirane uvjete, učinkovita metoda za postizanje ravnomjerne disperzije čestica i stabilnih svojstava materijala. Takav pristup ne samo da pojednostavljuje proizvodni proces, već se ističe i kao ekološki prihvatljivija alternativa u usporedbi s metodom pripreme u otopini.

Iako su brojni metalni oksidi već istraživani kao punila u polimernim matricama, dosad nisu provedena sustavna istraživanja koja detaljno ispituju kako čestice hematita različitih veličina i oblika utječu na svojstva polimernih kompozita. Zbog toga ovo istraživanje donosi originalan doprinos znanstvenoj literaturi, obogaćujući postojeća saznanja i otvarajući prostor za daljnji razvoj funkcionalnih polimernih materijala temeljenih na morfološki prilagođenim anorganskim punilima.

Ključne riječi: polimerni kompoziti, polietilen niske gustoće (LDPE), polikaprolakton (PCL), hematit, morfologija čestica, toplinska stabilnost, UV zaštita, mehanička svojstva, barijerna svojstva, antimikrobna aktivnost

ABSTRACT

In today's industrial and scientific environment, there is growing focus on developing advanced materials that meet the requirements of sustainability, efficiency, safety, and multifunctionality. In this context, especially in the field of packaging, there is increasing demand for materials with good mechanical and thermal stability, better barrier properties, UV resistance, biodegradability, and antimicrobial effects. Polymeric composites, which are multiphase materials where a polymer matrix is modified by adding fillers, offer the possibility to adjust material properties to suit specific applications.

This study explored how the properties of two polymer matrices, low-density polyethylene (LDPE) and polycaprolactone (PCL), can be improved by adding laboratory made inorganic hematite ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) as a filler. Hematite was chosen because of its useful features: it is non-toxic, stable under heat and chemicals, strongly absorbs UV light, is low-cost, and resists corrosion. Hematite particles were synthesized at the Laboratory for the Synthesis of New Materials (LSNM), Division of Materials Chemistry (DMC), Ruđer Bošković Institute (RBI). Eight types of hematite particles with different shapes and sizes were prepared and analyzed.

The composites were produced by melt mixing using a Brabender kneader, with hematite particles loadings of 0.25%, 0.5%, and 1% by weight, under carefully controlled temperature and mixing time conditions. The goal was to achieve even dispersion of the filler without forming agglomerates, while keeping the original properties of the polymer matrix and improving the overall performance of the composite. The pure polymers and polymer composites were characterized using the following methods: Fourier-transform infrared spectroscopy (FTIR), thermogravimetric analysis (TGA), differential scanning calorimetry (DSC), and UV-Vis-NIR spectroscopy. In addition, mechanical and barrier properties (water vapor permeability) were tested. For LDPE-based composites, antimicrobial activity was evaluated, and the impact of UV exposure was also examined.

In the first part of the study, LDPE/hematite composites showed clear improvements in mechanical properties, such as higher tensile strength and greater elongation at break, along with better thermal stability and lower water vapor permeability. The composites also absorbed UV radiation effectively. It was further shown that LDPE/hematite composites were more resistant to UV degradation than pure LDPE, keeping their properties even after exposure,

which confirms their environmental durability. Some LDPE/hematite composites also showed signs of antimicrobial activity, making them promising for use in food and medical packaging.

In the second part of the study, PCL/hematite composites were examined, and the results also showed improvements in thermal stability, mechanical properties, and barrier performance. DSC analysis confirmed that the shape of the filler particles affected the crystallization behavior and melting temperature of PCL.

Overall, the research showed that the composites with the best performance were those made with pseudo-cubic (HC2) and spherical (HS1, HS2) hematite particles, which were especially effective in improving the thermal, mechanical, and barrier stability of the polymer materials, as well as their resistance to UV light. Elongated hematite particles (HE2, HP1, HR1) also provided certain benefits, particularly in mechanical and barrier properties. The main factors for achieving the best results were the particle shape and their even distribution within the polymer matrix.

This study makes an important contribution to the development of new polymer materials and shows that melt compounding, when done under well-controlled conditions, is an effective way to achieve uniform particle distribution and stable material properties. This method not only simplifies production but also offers a more environmentally friendly option compared to solution-based techniques.

Although many metal oxides have previously been studied as fillers in polymer matrices, no detailed research has systematically examined the effect of hematite particles with different shapes and sizes on the properties of polymer composites. Therefore, this study offers an original contribution to the scientific literature, adding to existing knowledge and creating new possibilities for the development of functional polymer materials using inorganic fillers with controlled shapes and sizes.

Keywords: polymer composites, low density polyethylene (LDPE), polycaprolactone (PCL), hematite, particle morphology, thermal stability, UV protection, mechanical properties, barrier properties, antimicrobial activity