

Utjecaj udjela vlakana brnistre na svojstva TPU kompozita

Pondeljak, Leonora

Master's thesis / Diplomski rad

2023

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **University of Zagreb, Faculty of Chemical Engineering and Technology / Sveučilište u Zagrebu, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije**

Permanent link / Trajna poveznica: <https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:149:701464>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2025-01-04**



Repository / Repozitorij:

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



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE
SVEUČILIŠNI DIPLOMSKI STUDIJ

Leonora Pondeljak

DIPLOMSKI RAD

Zagreb, srpanj 2023.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE
SVEUČILIŠNI DIPLOMSKI STUDIJ

Leonora Pondeljak

UTJECAJ UDJELA VLAKANA BRNISTRE NA SVOJSTVA TPU KOMPOZITA

DIPLOMSKI RAD

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

Članovi ispitnog povjerenstva:

prof.dr.sc. Emi Govorčin Bajsić

prof.dr.sc. Mirela Leskovic

prof.dr.sc. Jasna Prlić Kardum

prof.dr.sc. Igor Sutlović (zamjena)

Zagreb, srpanj 2023.

Zahvaljujem se profesorici Emi Govorčin Bajsić što mi je izašla u susret tijekom odabira ove teme, na pomoći prilikom izrade rada te svim pruženim savjetima. Zahvaljujem se asistentu Mariu Mehešu na pomoći prilikom provođenja analiza.

Posebno hvala mojem mužu Nikoli koji je sa mnom prolazio sve teške periode tijekom studiranja. Hvala ti što si slušao svako moje jadikovanje i žaljenje i što si mi uvijek davao realne savjete koji su mi u tim periodima pomogli. Hvala ti na razumijevanju kojeg si imao. Hvala ti što si me u teškim trenucima znao nasmijati i tako poboljšati mi dan. Hvala ti i na jednoj maloj gospođici koja nam uskoro stiže i koja mi je dala snagu tijekom ovog zadnjeg perioda studiranja.

Hvala i obitelji i prijateljima koji su mi tijekom ovih 7 godina studiranja pružali podršku i razveseljavali me.

SAŽETAK

Termoplastični poliuretan (TPU) polimer je koji ima izrazito dobra svojstva, kao što su mehanička svojstva, otpornost na gorenje, kemijska otpornost te dobra toplinska stabilnost. Kako bi se ta svojstva dodatno poboljšala, dodaju mu se punila koja mogu biti sintetska ili prirodna vlakna. Sintetska vlakna se, zbog nemogućnosti razgradnje, nastoje zamjeniti prirodnim vlaknima. U ovom radu, kao punilo koriste se vlakna brnistre (BRN). TPU/BRN kompoziti, kao i čisti TPU, pripremljeni su u Brabender gnjetilici s udjelom brnistre od 5; 10; 15 i 20 mas. %. Izrađeni kompoziti, kao i čiste komponente, karakterizirani su DSC, TGA i FTIR tehnikama. DSC rezultati pokazali su da povećanjem udjela vlakana brnistre u TPU/BRN kompozitima, dolazi do pomaka temperature staklastog prijelaza (T_g) na niže temperature, dok se vrijednosti temperature taljenja (T_{m1} i T_{m2}) ne mijenjaju. Vrijednosti temperatura kristalizacije (T_{c1} i T_{c2}) neznatno se povećavaju. TG analizom ustanovljeno je da toplinska stabilnost kompozita raste porastom udjela brnistre. FTIR analizom se zaključuje da je brnistra prisutna u TPU/BRN kompozitima i da dolazi do preklapanja apsorpcijskih vrpca brnistre i TPU-a.

Ključne riječi: termoplastični poliuretan (TPU), brnistra (BRN), vlakna, kompozit, toplinska svojstva, kemijska svojstva

ABSTRACT

Thermoplastic polyurethane (TPU) is a polymer material that has good properties, such as mechanical properties, burn resistance, chemical resistance and thermal stability. To further improve these properties the fillers which can be synthetic or natural fibers can be added to TPU. Because the synthetic fibers are difficult to decompose, they can be replaced by natural fibers. In this work *Spartium junceum L.* fibers (BRN) are used as a filler for TPU., The TPU/BRN composites with different *Spartium junceum L.* fibers content (5; 10; 15 and 20 wt. %) were prepared by melt mixing process in laboratory Brabender mixer. The neat TPU and TPU/BRN composites, were characterized by DSC, TGA and FTIR techniques. DSC results showed that the glass transition temperature (T_g) shifts to lower temperatures, while the values of the melting temperature (T_{m1} and T_{m2}) do not change by increasing the fibers content in TPU/BRN composites. The crystallization temperature (T_{c1} and T_{c2}) values increased slightly with fibers content. Based on the results of the TGA the thermal stability of the composite increased as the *Spartium junceum L.* fibers content increased. FTIR spectroscopy confirmed the localization of the *Spartium junceum L.* fibers in TPU.

Key words: *thermoplastic polyurethane (TPU), Spartium junceum L. (BRN), fibers, composite, thermal properties, chemical properties*

Sadržaj

1. UVOD.....	1
2. TEORIJSKI DIO.....	2
2.1. Polimeri.....	2
2.2. Poliuretan.....	4
2.2.1. Proizvodnja poliuretana.....	5
2.2.2. Primjena poliuretana.....	9
2.3. Termoplastični poliuretan.....	10
2.3.1. Primjena TPU-a.....	12
2.4. Kompozitni materijali.....	13
2.4.1. Biokompoziti.....	15
2.5. Prirodna vlakna.....	16
2.6. Brnistra.....	18
2.6.1. Primjena brniste.....	20
2.7. Tehnike karakterizacije.....	21
2.7.1. Diferencijalna pretražna kalorimetrija (DSC).....	21
2.7.2. Termogravimetrijska analiza (TGA).....	23
2.7.3. Infracrvena spektroskopija s Fourierovim transformacijama (FTIR).....	25
3. EKSPERIMENTALNI DIO.....	27
3.1. Materijali.....	27
3.2. Priprema TPU/brnistra kompozita.....	27
3.3. Karakterizacija TPU/ brnistra kompozita.....	29
3.3.1. Diferencijalna pretražna kalorimetrija (DSC).....	29
3.3.2. Infracrvena spektroskopija (FTIR – ATR tehnika).....	29
3.3.3. Termogravimerijska analiza (TGA).....	30
4. REZULTATI I RASPRAVA.....	31
4.1. Rezultati DSC analize.....	31
4.2. Rezultati TG analize.....	34
4.3. Rezultati FTIR analize.....	39
5. ZAKLJUČAK.....	48
6. LITERATURA.....	49
7. ŽIVOTOPIS.....	54

1. UVOD

Tijekom 20. stoljeća, značajno je porastao interes za korištenjem polimernih materijala u različitim granama industrije kao što su građevinska industrija, vojna industrija, automobilska industrija te zrakoplovna industrija. Razlog je mogućnost zamjene klasičnih materijala poput metala, drva i keramike polimernim materijalima zbog brojnih prednosti kao što su jednostavnost njihove obrade, smanjeni troškovi njihove proizvodnje, niska gustoća te mala masa. Najčešći način proizvodnje polimernih materijala je iz fosilnih goriva kao što su nafta ili prirodni plin čime značajno dolazi do zagađenja okoliša budući da se takvi polimerni materijali nakon korištenja odlažu na deponije što uzrokuje porast polimernog otpada. Ponekad polimerni otpad završi i po ulicama gradova i sela utječući tako na estetiku pojedinog naselja. Upravo zbog toga, znanstvenici su svoja istraživanja usmjerili na proizvodnju biorazgradivih polimernih materijala. [1 – 4]

Biorazgradnja je vrsta kemijskog procesa gdje do razgradnje dolazi enzimskim djelovanjem mikroorganizama, najčešće gljivica ili bakterija. Početni korak biorazgradnje obuhvaća cijepanje glavnog ili bočnih lanaca polimera čime dolazi do stvaranja monomernih ili oligomernih jedinica na koje mogu djelovati mikroorganizmi stvarajući tako kao konačne produkte ugljikov dioksid, vodu, biomasu te metan. Čimbenici koji utječu na biorazgradnju su temperatura, pH, vlaga i salinitet te morfologija samih polimera. [5]

Kako bi se ispunili zahtjevi za korištenjem polimernih materijala u pojedinim industrijama, nužno je proizvesti kompozitne materijale, višefazne materijale koji se sastoje od kontinuirane faze, matrice te jedne ili više diskontinuiranih faza, punila. Kao punila, najčešće se koriste sintetska vlakna od kojih su najpoznatija aramidna vlakna, ugljična vlakna, staklena vlakna te borna vlakna. Iako se na taj način postižu odlična mehanička svojstva, sve više istraživanja usmjereno je prema zamjeni sintetskih vlakana prirodnim vlaknima. [2]

Cilj ovog rada je proizvesti kompozitne materijale kod kojih je matrica termoplastični poliuretan (TPU), a vlakna brnistre (BRN) punilo. Određen je utjecaj udjela vlakana brnistre na kemijska i toplinska svojstva TPU-a.

2. TEORIJSKI DIO

2.1. Polimeri

Polimeri su kemijski spojevi velikih molekulskih masa sastavljeni od istovrsnih ponavljajućih jedinica. Te istovrsne ponavljajuće jedinice nazivaju se meri i jednostavniji su kemijski spojevi malih molekulskih masa. Oni pomoću reakcije polimerizacije stvaraju u početku oligomere, kemijske spojeve sastavljene od desetak međusobno povezanih monomernih jedinica te u konačnici polimere koji se sastoje od više tisuća monomernih jedinica. Molekulska masa polimera može varirati od nekoliko tisuća do nekoliko milijuna. [6]

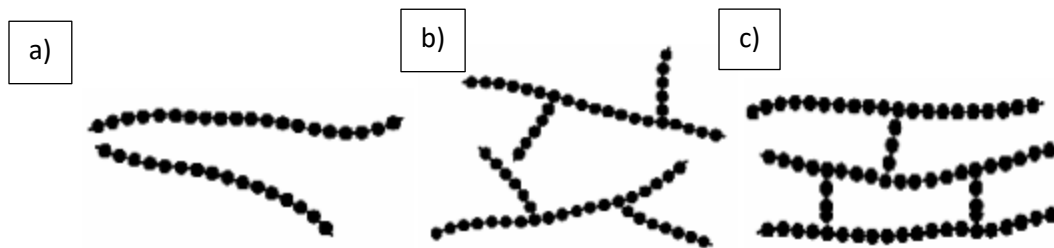
Najosnovnija podjela polimera je prema njihovom porijeklu pa se tako prema porijeklu polimeri dijele na: [7]

- prirodne polimere
- sintetske polimere koji se dodatno dijele na one organskog porijekla i one anorganskog porijekla

Prirodni polimeri nastaju u prirodi ili iz monomera prirodnog porijekla, dok sintetski polimeri nastaju reakcijama polimerizacije iz monomera. Najčešće korišteni prirodni polimeri su škrob, celuloza i celulozni derivati, hitin, prirodna koža, svila te prirodna guma. Najčešće korišteni sintetski polimeri organskog porijekla su polietilen (PE), polipropilen (PP), polistiren (PS), poli(vinil-klorid) (PVC) i mnogi drugi, dok su najčešće korišteni sintetski polimeri anorganskog porijekla silikoni, polisilani, poligermani i polistanani te polifosfazeni.

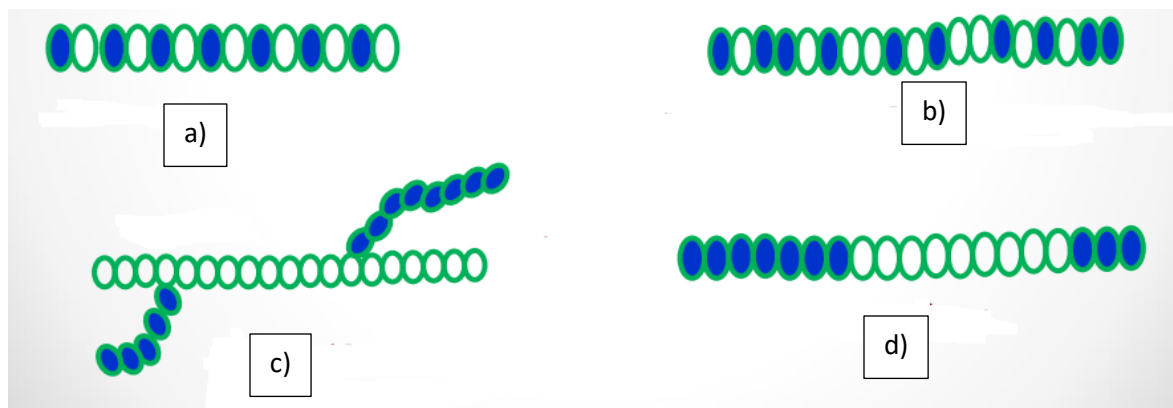
Sljedeće važnije podjele polimera obuhvaćaju podjele polimera: [6, 7]

- prema strukturi, gdje se polimeri dijele na linearne, razgranate, umrežene polimere koji se još dodatno dijele na guste mreže i labave mreže. Shematski prikaz tipova struktura polimera vidljiv je na slici 1.



Slika 1. Shematski prikaz: a) linearnog polimera, b) razgranatog polimera te c) umreženog polimera [7]

- prema broju monomernih jedinica, gdje se polimeri dijele na: homopolimere koji su sastavljeni od jedne vrste monomernih jedinica te kopolimere, polimere sastavljene od dvije ili više vrsta monomernih jedinica. Kopolimere je moguće još dodatno podijeliti na alternirajuće kopolimere, statističke kopolimere, cijepljene ili graft kopolimere te blok kopolimere. Shematski prikaz spomenutih vrsta kopolimera vidljiv je na slici 2.



Slika 2. Shematski prikaz: a) alternirajućeg kopolimera, b) statističkog kopolimera, c) cijepljenog ili graft kopolimera te d) blok kopolimera [6]

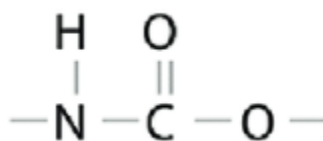
- prema nadmolekularnoj strukturi, gdje se polimeri dijele na amorfne, kristalne te semikristalne. Amorfne polimere karakterizira nesređena struktura, dok kristalne

polimere karakterizira pravilan raspored monomernih jedinica. Semikristalni polimeri obuhvaćaju i amorfne i kristalne domene u svojoj stukturi.

- prema mehaničkim svojstvima, gdje se polimeri dijele na plastomere, duromere i elastomere. Plastomeri i duromeri klasificirani su kao poliplasti, a značajna razlika između njih očituje se u toplinskim svojstvima – naime, plastomere je nakon sinteze moguće ponovno taliti, a da pritom ne dolazi do promjene njihovih svojstava, dok duromere nakon sinteze nije moguće ponovno taliti budući da tijekom sinteze nastaje umrežena struktura koja se ne može više oblikovati. Elastomeri su, kao i duromeri, umreženi polimeri, ali za njih je karakteristično svojstvo elastičnosti, odnosno svojstvo koje im omogućava povratak u prvobitni oblik nakon prestanka djelovanja sile.

2.2. Poliuretan

Poliuretan je polimer koji u svojoj strukturi sadrži polioli i izocijanat. Uretanska skupina dobiva se reakcijom alkohola i izocijanata, iako se unutar strukture poliuretana mogu naći i brojni drugi spojevi poput etera, estera, uree te nekih aromatskih spojeva. Prikaz strukture uretanske skupine vidljiv je na slici 3. [8]



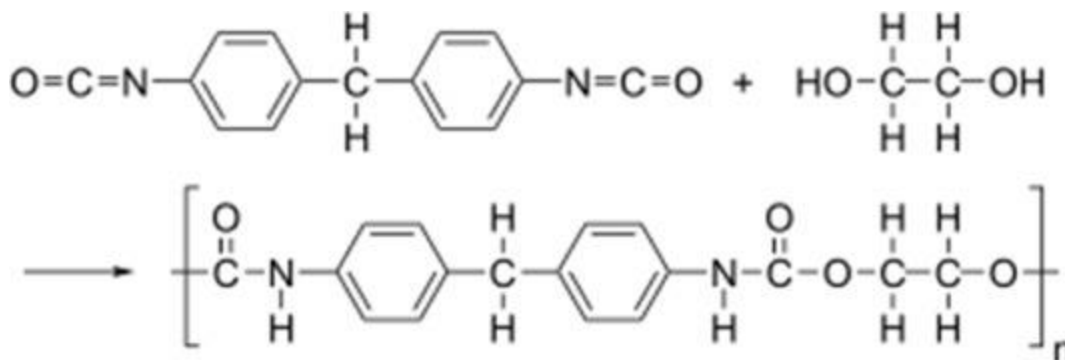
Slika 3. Struktura uretanske skupine [9]

Poliuretan je prvi puta proizveden prije Drugog svjetskog rata, točnije 1937. godine od strane dr. Otta Bayera i njegovih suradnika, u tvornici IG Farben u Leverkusenu u Njemačkoj. Proizveden je jednostavnom reakcijom između diizocijanata te poliester diola služeći tako kao alternativni materijal gumi korištenoj u Drugom svjetskom ratu, no ubrzo je postao i zamjena za metale.

Nakon Drugog svjetskog rata, komercijalna proizvodnja poliuretana doživjela je svoj porast budući da su poliizocijanati, kao jedan od spojeva od kojih se proizvodi poliuretan, postali naveliko dostupni. Danas je poliuretan široko zastupljen materijal na tržištu budući da se primjenjuje u širokom spektru proizvoda zbog svojih dobrih svojstava kao što su trajnost, žilavost te kemijska otpornost. Također, zbog razvoja jeftinog načina proizvodnje poliola, alkohola s više hidoksilnih skupina, koji se koriste kao jedan od spojeva od kojih se proizvodi poliuretan, poliuretan se proizvodi u obliku pjena i premaza koji se koriste u automobilskoj industriji. Poliuretan se razlikuje od ostalih dostupnih materijala na tržištu jer je tijekom njegove proizvodnje omogućeno prerađivaču ili proizvođaču prilagodba polimera svojim potrebama pa tako polieter polioli daju mnogo veću fleksibilnost materijalu, dok poliesterski polioli daju dobru tvrdoću i čvrstoću materijalu. Isto vrijedi i za izocijanate, jer različiti izocijanati daju različita svojstva materijalu. Osim osnovnih komponenti od kojih se proizvodi poliuretan, tijekom proizvodnje koriste se i različiti aditivi poput katalizatora, usporivača gorenja, pigmenata, plastifikatora, umreživala, punila te površinski aktivnih tvari koji su također odgovorni za različita svojstva poliuretana. [10]

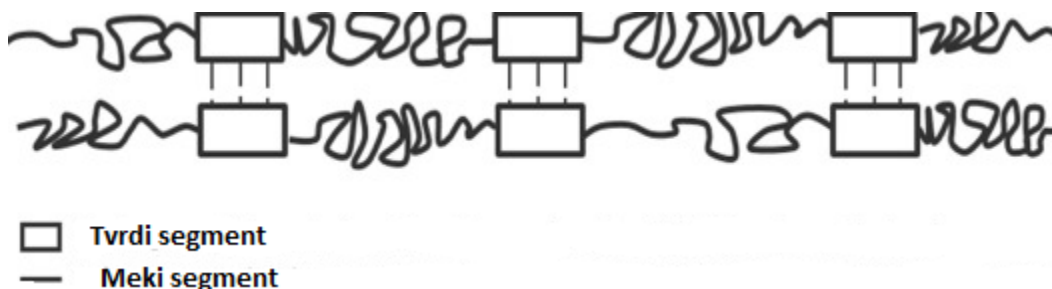
2.2.1. Proizvodnja poliuretana

Poliuretani nastaje reakcijom di ili poli izocijanata te diola ili poliola, stvarajući tako ponavljajuću uretansku vezu u prisutnosti produživača lanca te raznih aditiva. Prikaz spomenute reakcije vidljiv je na slici 4.



Slika 4. Reakcija proizvodnje poliuretana [10]

Za konačna svojstva materijala, odgovorni su i izocijanati i polioli. Promjena udjela i izocijanata i poliola može dovesti do promjene svojstava konačnog proizvoda stoga je bitno razumijeti odnos između tih dviju komponenata. Izocijanati i polioli tvore različite segmente u konačnom proizvodu i upravo su ti segmenti odgovorni za svojstva poput fleksibilnosti, mekoće ili tvrdoće. Tvrdi segment sastoji se od izocijanata i produživača lanca, dok je meki segment polioli. Izocijanati su molekule koje u svojoj strukturi sadrže kratke lance stvarajući tako kompaktne segmente koji su tvrdi i nefleksibilni, dok su polioli molekule koje u svojoj strukturi sadrže dugačke lance omogućujući tako fleksibilnost poliuretana. Prikaz ovih segmenata vidljiv je na slici 5. [10]



Slika 5. Shematski prikaz tvrdog i mekog segmenta u poliuretanu [10]

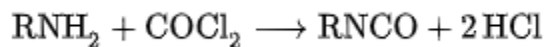
2.2.1.1. Polioli

Kao što je već ranije spomenuto, polioli su alkoholi koji u svojoj strukturi sadrže više od jedne hidroksilne skupine. Također mogu sadržavati esterske, eterske, amidne, akrilne, metalne, metaloidne i druge skupine. Najčešće se dijele na polieterske poliole ili na poliesterske poliole. Polieter polioli nastaju adicijom etilen ili propilen oksida na alkohole ili amine uz prisutnost katalizatora gdje se kao katalizatori koriste spojevi poput NaOH, KOH, Ba(OH)₂, Sr(OH)₂, BF₃, PF₅, SbF₅ i mnogi drugi. Najčešće korišteni polieter polioli su polietilen glikol (PEG), polipropilen glikol (PPG) te politetrametilen glikol (PTMG). Polieter polioli stvaraju poliuretane niskog staklišta i visoke otpornosti na vlagu i najčešće se koriste u biomedicinske primjene. Poliester polioli nastaju kondenzacijom glikola i dikarboksilne kiseline ili reakcijom otvaranja prstena cikličkih karbonata ili laktona. U usporedbi s polieter poliolima, poliuretani nastali od poliesterskih poliola posjeduju veću kristalnost, veću toplinsku stabilnost te veću otpornost na gorivost. Poliuretani nastali od razgranatih poliester poliola su kruti, dok su poliuretani nastali od linearnih poliester poliola fleksibilni, ali kemijski neotporni. Poliester polioli su u odnosu na polieter poliole skuplji i viskoziji. Unutar ove podjele, postoji još i podjela na niskomolekulske poliole te visokomolekulske poliole. Niskomolekulski polioli rezultiraju stvaranjem tvrdog i krutog poliuretana, dok visokomolekulski polioli rezultiraju stvaranjem fleksibilnih poliuretana. [10 – 12]

2.2.1.2. Izocijanati

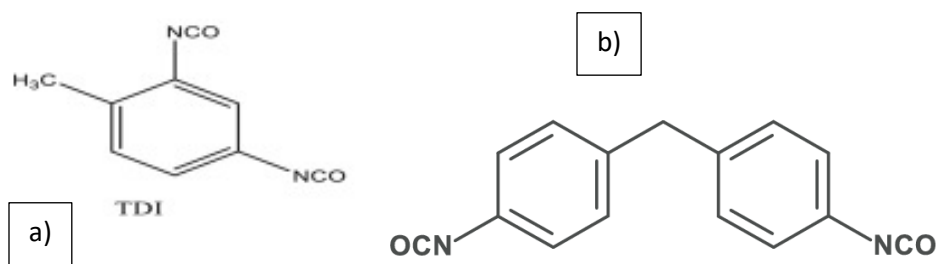
Izocijanati su spojevi koje karakterizira prisutnost dvije ili više –NCO skupina u strukturi. Izocijanati mogu biti alifatski, cikloalifatski i aromatski te su manje dostupni nego što je to slučaj s poliolima. Stvaraju poliuretane putem reakcije adicije sa spojevima koji sadrže OH⁻ skupinu. Važnost izocijanata je u njihovoj visokoj reaktivnosti prema OH⁻ skupinama, što čini proizvodnju poliuretana učinkovitijom. [10,12]

Izocijanati nastaju prema dolje navedenoj reakciji amina s fosgenom:



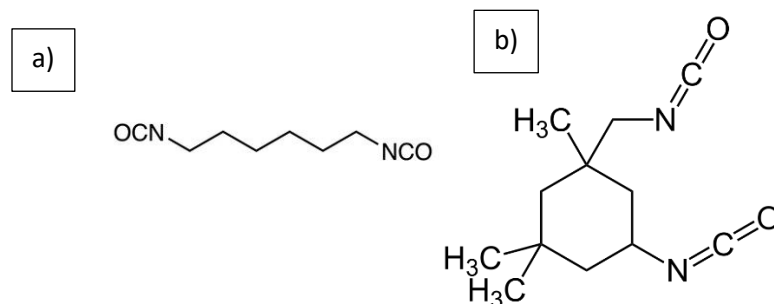
Slika 6. Reakcija nastajanja izocijanata [13]

Najčešće se kao aromatski izocijanati koriste toluen diizocijanat (TDI) i metilen difenil diizocijanat (MDI) koji su niske cijene i visoke reaktivnosti u usporedbi s drugim diizocijanatima. Jedini njihov nedostatak je niska otpornost na djelovanje UV svjetla. Dužim djelovanjem UV svjetla, ovi izocijanati će poprimiti žutu ili smeđu boju pa se zato češće koriste za unutarnju primjenu. Prikaz njihovih struktura dan je na slici 7. [12]



Slika 7. Prikaz strukture a) toluen diizocijanata i b) metilen difenil diizocijanata [10,14]

Najčešće korišteni alifatski izocijanati su heksametilen diizocijanat (HMDI) i izoforon diizocijanat (IPDI). U usporedbi s aromatskim izocijanatima, oni se češće koriste u premazima za vanjsku upotrebu jer se dobro miješaju s pigmentima, zadržavaju sjaja izgled i otporni su na djelovanje UV svjetla. Prikaz njihovih struktura dan je na slici 8. [10,12]



Slika 8. Prikaz struktura a) heksametilen diizocijanata (HMDI) i b) izoforon diizocijanata (IPDI) [15,16]

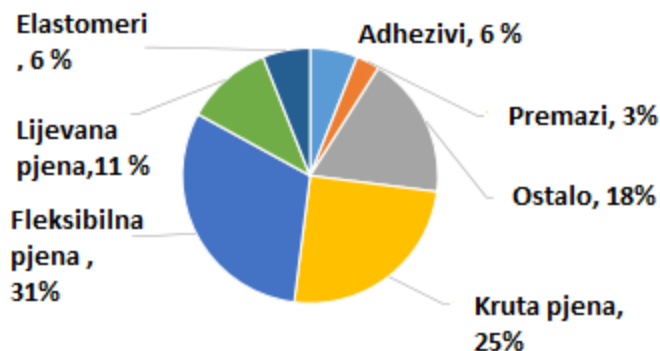
Izocijanati mogu djelovati toksično budući da pri visokim temperaturama otpuštaju određene organske komponente koje štetno djeluju na ljudsko zdravlje. Rješenje ovog problema je korištenje izocijanata koji imaju visoke tlakove para ili korištenje drugih materijala koji nisu izocijanati za proizvodnju poliuretana.

2.2.2. Primjena poliuretana

Najčešća primjena poliuretana je u sljedećim poljima ljudskog interesa: [10,17]

- automobilska industrija: sjedala u automobilu, naslone za glavu, instrument ploču, volan, automobilska vrata, prozore i stropne dijelove, za izolaciju i prigušivanje zvuka
- medicina: za izradu cijevi, kirurških zavjesa, katetera, za bolničku posteljinu, za zavoje za rane
- tekstilna industrija: za izradu umjetne kože, košarica grudnjaka, kao materijal za sportsku obuću
- građevinska industrija: za toplinsku izolaciju, za izradu kotača, ležajeva, kao lijepila, premazi, adhezivi

Prikaz u kojem obliku se poliuretan najčešće primjenjuje vidljiv je na slici 9.

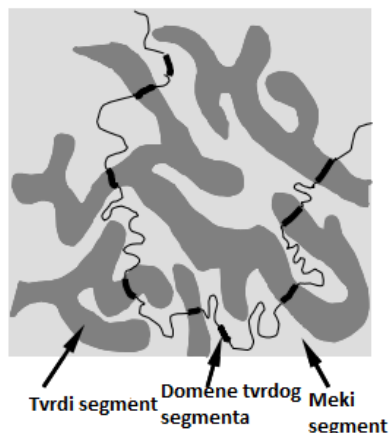


Slika 9. Primjena poliuretana u raznim oblicima [18]

Iz navedenog prikaza vidljivo je kako se 67% poliuretana primjenjuje u obliku poliuretanskih pjena koje se klasificiraju kao fleksibilne pjene te krute pjene. Ove se pjene dalje dijele na različite podvrste s obzirom na njihovu primjenu. Fleksibilne poliuretanske pjene otvorene su ćelijaste strukture i niske gustoće te se koriste kao materijal za jastuke, madrace i automobilska sjedala. Krute poliuretanske pjene zatvorene su ćelijaste strukture te se najčešće koriste kao materijal za toplinsku izolaciju hladnjaka, zamrzivača, kemijskih i petrokemijskih postrojenja i termos boca. [18,19]

2.3. Termoplastični poliuretan

Termoplastični poliuretan (TPU) je vrsta polimernog materijala koji pripada skupini termoplastičnih elastomera. Termoplastični elastomeri su skupina polimernih materijala koji se obrađuju kao plastomeri, a pokazuju svojstvo elastičnosti koje tipično pokazuje guma. Većina termoplastičnih elastomera su kopolimeri koji imaju tvrde i meke segmente u svojoj strukturi. Kao tvrdi segment u strukturi TPU-a navode se izocijanti i produživači lanca, dok se kao meki segment navode polioli. Upravo radi toga, TPU ima dvofaznu strukturu unutar koje dolazi do fazne separacije zbog nekompatibilnosti tvrdog i mekog segmenta. Tvrdi segment stvara vodikove veze zbog kojih teži grupiranju u uređene domene, dok meki segment stvara amorfnе domene. Fazna separacija je često nepotpuna budući da se određene domene tvrdog segmenta mogu nalaziti unutar mekog segmenta što je vidljivo na slici 10. [8,20 – 22]



Slika 10. Prikaz tvrdog i mekog segmenta unutar strukture termoplastičnog uretana s izoliranim domenama tvrdog segmenta [22]

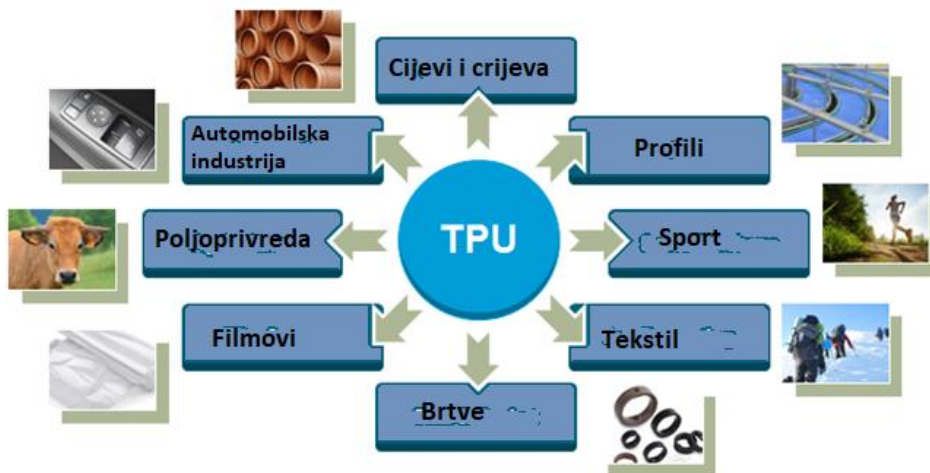
Tvrđi segment unutar strukture TPU-a odgovoran je za modul pohrane, tvrdoću, prekidnu čvrstoću i preradljivost taline. Tvrđi segment također zauzima i puno veći volumen od mekog segmenta i znatno je čvršći od mekog segmenta. Meki segment odgovoran je za fleksibilnost konačnog materijala budući da se njegovo staklište nalazi ispod sobne temperature što omogućuje rad s materijalom pri niskim temperaturama. Variranjem tvrdih i mekih segmenata moguće je dobiti širok spektar materijala s različitom kombinacijom svojstava. [22,23]

Tijekom proizvodnje TPU-a najčešće se koriste poliester polioli koji mogu biti alifatskog ili aromatskog tipa. Korištenjem aromatskih poliester poliola, konačni materijal ima dobra mehanička svojstva, dobru otpornost na gorenje, dobru kemijsku otpornost te izvrsnu toplinsku stabilnost. Korištenjem alifatskih poliester poliola, konačni materijal ima dobru otpornost na djelovanje kemikalija te dobru otpornost na abraziju. Ako se umjesto poliester poliola za proizvodnju TPU-a koriste polieter polioli, konačni materijal otporniji je na hidrolizu, ali nije otporan na razgradnju. Općenito razgradnja TPU-a može izazvati određene probleme u nekim područjima primjene ovog materijala budući da tokom tog procesa može doći do oslobađanja štetnih tvari koje negativnu djeluju na ljudsko zdravlje. Iako se polioli najčešće dobivaju iz fosilnih goriva, sve više istraživanja je usmjereno prema dobivanju poliola iz prirodnih sirovina budući da na taj način nije potrebna upotreba katalizatora te konačni materijal ima sličnu

toplinsku stabilnost kao kad se koriste polioli dobiveni iz fosilnih goriva. Tako dobiveni materijal podložan je biorazgradnji čime se znatno omogućuje očuvanje okoliša. [24,25]

2.3.1. Primjena TPU-a

Upravo zbog svojih dobrih svojstava, termoplastični poliuretan je materijal koji se primjenjuje u brojim poljima ljudskog interesa. TPU se tako primjenjuje u industriji cipela gdje se primjenjuje za izradu potplata cipela, za izradu skijaških cipela, za dekoraciju cipela te za izradu radnih cipela. Primjenjuje se i u sportu za izradu golf loptica te skijaške opreme. U automobilske industrije se primjenjuje za izradu zračnih jastuka, nadzorne ploče i brtvi. Koristi se i za izradu različitih vrsta kablova, različitih vrsta cijevi te različitih zaštitnih maski za mobitel. Prikaz primjene TPU-a u raznim oblicima u različitim područjima vidljiv je na slici 11. [26]



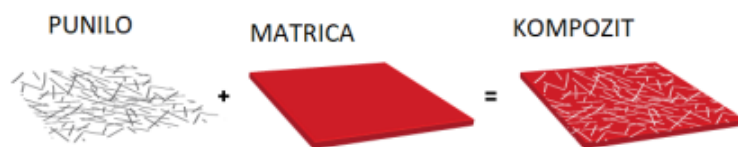
Slika 11. Primjena TPU-a [26]

TPU se naveliko koristi u medicini zbog svoje biokompatibilnosti i fleksibilnosti i to za izradu medicinskih uređaja kao što su kateteri i elektrode srčanog stimulatora. Moguće ga je još koristiti i za izradu implantanata, membrana te raznih otropetskih pomagala. TPU dobiven iz prirodnih

sirovina nalazi svoju primjenu u tkivnom inženjerstvu budući da se od njega izrađuju kardiovaskularna tkiva, meka tkiva, koštana tkiva, krvne žile te zavoji za rane. [27,28] Zbog svoje fleksibilnosti, pokazao se i kao dobar materijal u aditivnoj proizvodnji. Glavne tehnike kojima se TPU proizvodi su selektivno lasersko sinteriranje (SLS) te taložno očvršćivanje (FDM). Taložno očvršćivanje se temelji na procesu ekstruzije, dok se selektivno lasersko sinteriranje zasniva na nanošenju materijala u obliku praha sloj po sloj na podlogu. FDM se više koristi od SLS-a, ali obje tehnologije imaju svoje prednosti: FDM printeri su komercijalno dostupniji, dok korištenjem SLS-a moguće je dobiti točnije dimenzije konačnog materijala, ispisati složenije dijelove te reciklirati korišteni prah. Obje tehnologije imaju i svoje nedostatke: FDM ne pruža toliko dobru kvalitetu isprintanog materijala, dok SLS je znatno skuplja tehnologija od FDM-a. [29]

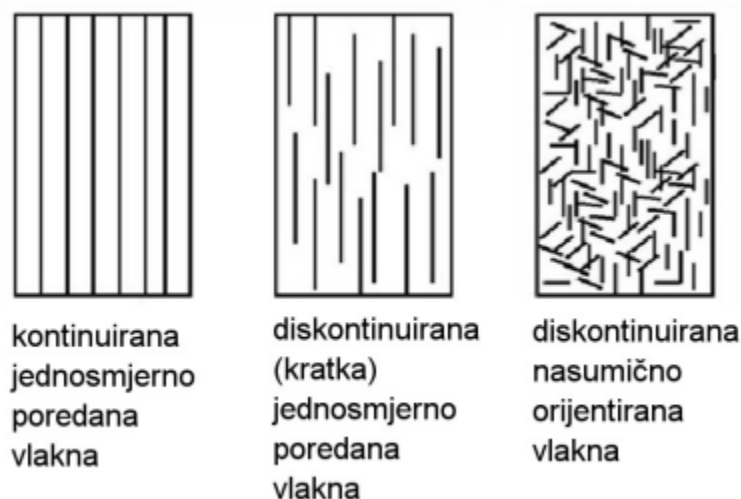
2.4. Kompozitni materijali

Kompozitni materijali su višefazni materijali koji se sastoje od jedne kontinuirane faze, matrice te jedne ili više diskontinuiranih faza, punila. Uloga matrice u kompozitnom materijalu je prenošenje opterećenja na punilo te zaštita punila od vanjskih utjecaja. Punilo može imati višestruku ulogu kao što je poboljšanje postojećih svojstava materijala ili uvođenje novih svojstava materijala u sustav. Podjela kompozita je moguća na više načina od kojih su primjerice podjele prema dimenzijama punila, vrstama matrica, vrstama punila i slično. U literaturi se najčešće rabi podjela kompozita s obzirom na vrstu matrice pa se tako oni dijele na kompozite s polimernom matricom (*eng. polymer matrix composites, PMC*), kompozite s metalnom matricom (*eng. metal matrix composites, MMC*) te kompozite s keramičkom matricom (*eng. ceramic matrix composites, CMC*). Pojednostavljeni shematski prikaz strukture kompozitnih materijala dan je na slici 12. [30]



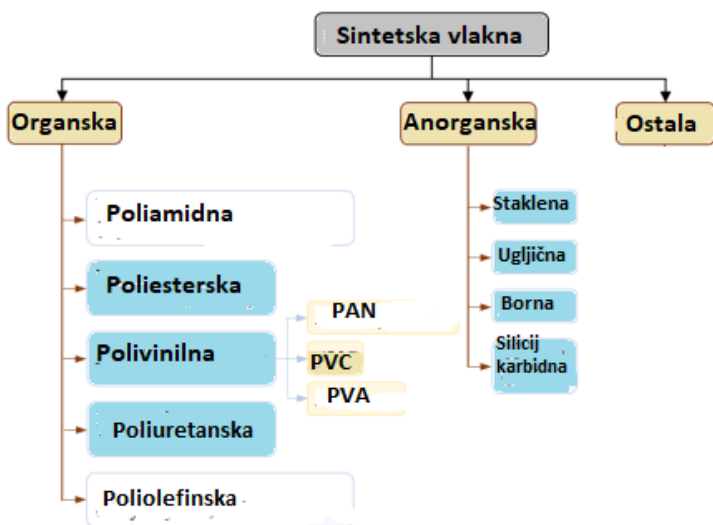
Slika 12. Pojednostavljena shema strukture kompozitnog materijala [31]

Punila koja se koriste za proizvodnju kompozitnih materijala razlikuju se prema obliku pa tako razlikujemo punila u obliku čestica i vlakana. Punila u obliku vlakana imaju jednake dimenzije u svim smjerovima i najčešće su sferičnog i pločastog oblika. Punila u obliku vlakana imaju znatno veću duljinu u odnosu na promjer pa se s obzirom na omjer duljine i promjera dijele na kontinuirana i diskontinuirana vlakna. Upravo su kompoziti koji kao punilo koriste vlakna tehnološki važniji te su u njima vlakna osnovni dio materijala, dok je matrica ovdje samo kao poveznica. Orijentacija vlakana, razdioba vlakana te vrsta vlakana najbitniji su čimbenici koji utječu na svojstva dobivenog kompozita. Prikaz navedene razdiobe i vrsta vlakana vidljiv je na slici 13. [30]



Slika 13. Razdioba i vrsta vlakna u kompozitu [30]

Kao vlakna, najčešće se koriste sintetska vlakna kao što su staklena vlakna, ugljična vlakna te aramidna vlakna. Takva vlakna stvaraju materijale visoke čvrstoće, dobre otpornosti na koroziju, otpornosti na trošenje te dobrih toplinskih svojstava. Takvi materijali, koji kao punilo koriste spomenuta vlakna, poželjni su kao zamjena za metale u proizvodnji vojnih i civilnih zrakoplova te u automobilske industriji i industriji brodova. Prikaz klasifikacije sintetskih vlakana vidljiv je na slici 14. [32]



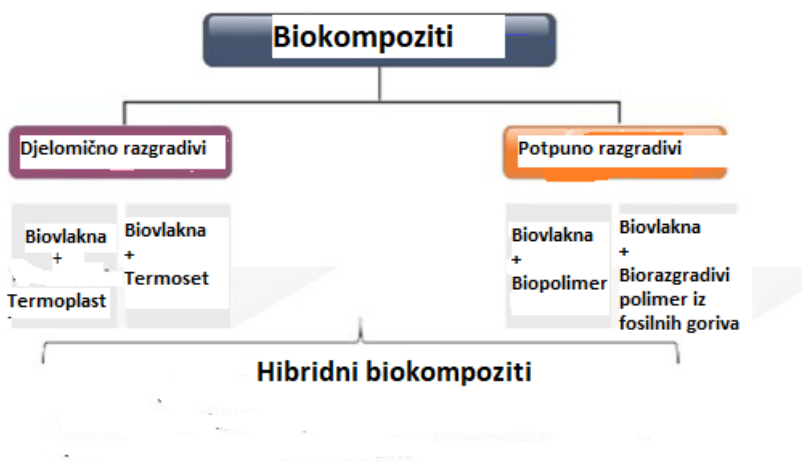
Slika 14. Podjela sintetskih vlakana [32]

Između matrice i vlakana postoji dobra adhezija koja upravo uzrokuje dobivanje materijala izvrsnih mehaničkih svojstava. Upravo ta dobra adhezija, koliko je i prednost, toliko je i mana jer onemogućuje lako odvajanje vlakana od matrice nakon upotrebe materijala. Nakon upotrebe materijala onemogućena je i razgradnja spomenutih vlakana pa se proizvedeni kompozit ne može koristiti za povrat energije. Upravo zato, sve više istraživanja je usmjereno prema proizvodnji biokompozita. [34]

2.4.1. Biokompoziti

Biokompoziti su materijali koji se sastoje od matrice dobivene iz prirodnih sirovina, punila dobivenih iz prirodnih sirovina ili od obje komponente dobivenih iz prirodnih sirovina.

Gruba klasifikacija biokompozita prikazana je na slici 15. iz koje je vidljivo kako se biokompoziti mogu podijeliti na one koji su djelomično podložni razgradnji, one koji se u potpunosti razgrađuju te hibridne biokompozite. Oni koji su djelomično podložni razgradnji, kao punilo sadrže vlakna dobivena iz prirodnih sirovina i matricu dobivenu iz fosilnih goriva, dok oni koji se u potpunosti razgrađuju, građeni su i od matrice i od punila dobivenih iz prirodnih sirovina. [34,35]



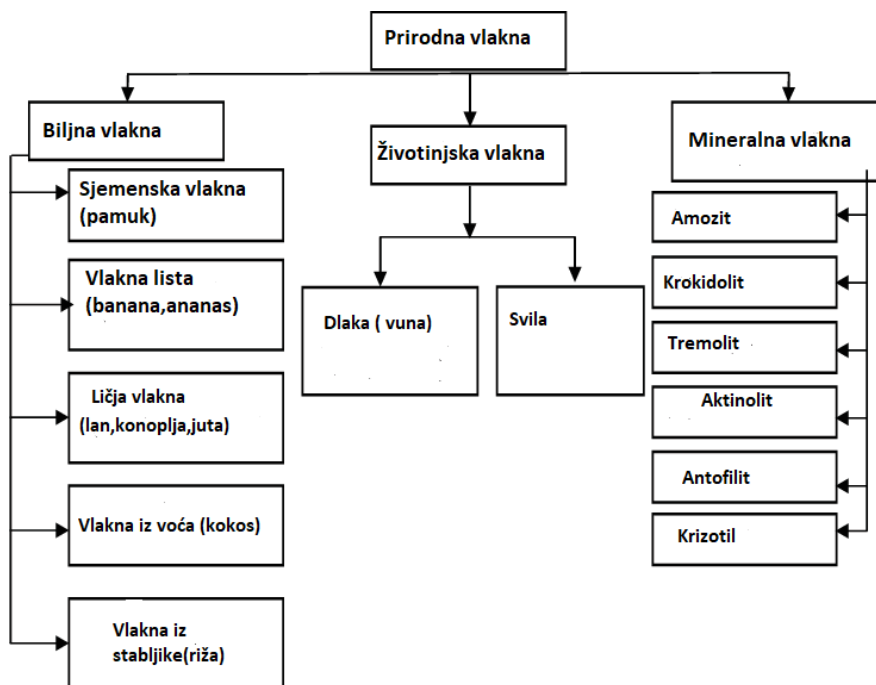
Slika 15. Klasifikacija biokompozita [35]

2.5. Prirodna vlakna

Prirodna vlakna su vrsta materijala dobivenih iz prirodnih sirovina i njima se nastoje zamijeniti sintetska vlakna u cilju podizanja ekološke svijesti ljudi. Prednosti prirodnih vlakana u odnosu na sintetska vlakna su brojne, a samo neke od njih su: relativno niska cijena, mala masa, velika dostupnost sirovina iz kojih se dobivaju te obnovljivost. Unatoč prednostima, ipak postoji jedan veliki nedostatak, a to je njihova higroskopnost. Bez obzira na navedeno, primjena prirodnih vlakana raste u mnogim područjima primjene kao što su automobilska industrija, građevinska industrija, prehrambena industrija, kozmetička industrija, farmaceutska industrija te mnoge druge. Fizikalna i mehanička svojstva kompozita ojačanih prirodnim vlaknima određena su fizikalnim i kemijskim sastavom vlakana točnije ovise ponajprije o strukturi samih vlakana.

Kao što je već spomenuto, najveći nedostatak prirodnih vlakana je higroskopnost čija je posljedica slaba adhezija između matrice i samih vlakana. [2,36]

Prirodna vlakna se dijele s obzirom na njihovo porijeklo pa tako razlikujemo biljna vlakna, životinjska vlakna te mineralna vlakna. Detaljna podjela istih prikazana je na slici 16.



Slika 16. Klasifikacija prirodnih vlakana [37]

Glavne komponente biljnih vlakana su celuloza, lignin, hemiceluloza, pektin i vosak. Komponente i njihov postotak variraju ovisno o vrsti samih biljnih vlakana. S porastom udjela celuloze unutar strukture biljnih vlakana, konačni materijal ima bolja mehanička svojstva zbog kristalne strukture celuloze. Celulozu je moguće izolirati iz poljoprivrednog otpada raznim kemijskim metodama time ju čineći dostupnijom, isplativijom i održivijom u odnosu na izvore iz kojih se dobivaju sintetska vlakna. Biljna vlakna su otporna na djelovanje lužina, no nisu otporna na djelovanje kiselina. Mogu se iskuhavati, bijeliti i bojiti. Imaju dobru čvrstoću i podložna su djelovanju mikroorganizama u vlažnim i toplim prostorima. Dobro podnose toplinu u suhim područjima, ali ako se ne nalaze u suhom području, moguće ih je lako zapaliti gdje će brzo izgorijeti. [38,39]

U Hrvatskoj je posebno pogodno biljno vlakno lan. Iako nema toliko dobra mehanička svojstva kao staklena vlakna i znatno je skuplji, nema veliki utjecaj na okoliš. Također, njegova primjena ne zahtjeva korištenje vode kao komponente za izolaciju. Lan se često dodaje kompozitima ojačanim ugljičnim vlaknima jer bolje prigušuje vibracije. [30]

2.6. Brnistra

Brnistra (*lat. Spartium junceum L.*) je vrsta grmolike biljke iz porodice mahunarki. Najbolje uspjeva u vrućoj i suhoj klimi u čitavom dijelu Sredozemlja gdje raste u brdovitim područjima. Prilagođena je rastu i u kiselim i u lužnatim vrstama tla. Stvara cvjetove žute boje koji se pojavljuju između svibnja i srpnja, dok njeni izdanci sazrijevaju između kolovoza i listopada. Prikaz izgleda grma brnistre dan je na slici 17. [40,41]



Slika 17. Grm brnistre [42]

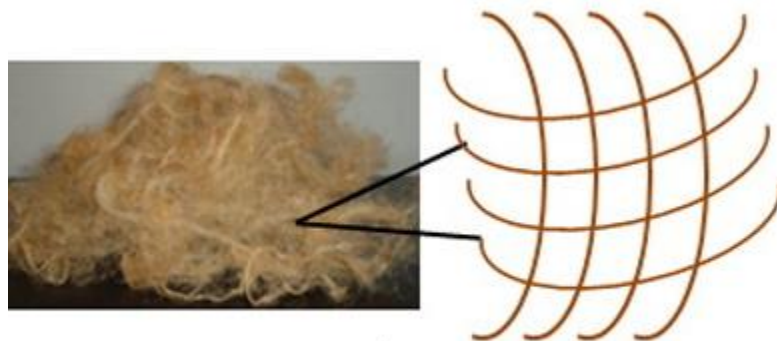
Brnistra je kao sirovina bila poznata u starom Rimu, staroj Grčkoj te Kartagi. Njena primjena bila je u izradi torbi, mreža, jedara te užadi. Također su je koristili za pokrivanje krovova pa čak i kao materijal za izradu odjeće. Razvoj proizvodnje brnistre dosegnuo je vrhunac tijekom 1930-ih godina u Italiji kada je godišnje proizvedeno 700 000 tona ovog proizvoda. Unatoč naglom rastu proizvodnje, ista se se ugasila sredinom 20. stoljeća. Ipak, posljednjih deset godina, istraživanja su usmjerena prema proizvodnji brnistre kao ojačavala u kompozitnim materijalima. Prednost korištenja brnistre kao ojačavala u kompozitnim materijalima u odnosu na konoplju i lan je u tome što može rasti na nepovoljnim vrstama tla gdje je otporna na djelovanje vjetera i kao takva se može koristiti i do dvadeset godina. Sadržaj celuloze unutar same biljke može varirati od

44% u granama biljke do 67-76 % u cijeloj stabljici, dok je sadržaj pektina unutar same biljke preko 13%. [43,44]

Vlakna brnistre pripadaju skupini biljnih vlakana, točnije skupini ličnih vlakana. Sadržaj celuloze je visok i ovisi o načinu na koji su vlakna dobivena. Vlakna se dobivaju različitim metodama ekstrakcije od kojih su najvažnije fizikalno-kemijska ekstrakcija te mehanička ekstrakcija. Fizikalno-kemijska ekstrakcija obuhvaća ekstrakciju korištenjem 15%-tne otopine natrijevog hidroksida (NaOH) na 100 °C 15 minuta, dok mehanička ekstrakcija obuhvaća postupak dekortikacije. Kemijski sastav vlakana dobiven ovim procesima dan je u tablici 1. Iz priloženog je vidljivo kako su fizikalno-kemijskim procesom dobivena vlakna koja većinski sadrže celulozu, dok su mehaničkim procesom dobivena vlakna koja sadrže i značajni udio lignina i pektina. Vlakna su pravilnog promjera u rasponu od 5 do 10 µm, dok je promjer snopa vlakana otprilike 50 µm. Vlakna imaju najnižu specifičnu težinu, dok se vlačna čvrstoća nalazi unutar vrijednosti vlačnih čvrstoća ostalih prirodnih vlakana. Prikaz izgleda vlakana dan je na slici 18. [44,45]

Tablica 1. Usporedba kemijskih sastava vlakana brnistre dobivenih različitim procesima ekstrakcije [44]

Komponenta	Fizikalno-kemijski proces ekstrakcije	Mehanički proces ekstrakcije
Celuloza	91,6-91,8 %	66,8-70,0 %
Pentozani	3,8-4,4 %	6,9-7,5 %
Lignin	2,8-3,6 %	11,5-11,9 %
Pektin	0	11,8-12,2 %
Vosak	0,8-1,2 %	0,9-1,1 %
Pepeo	0	1,1-1,3 %



Slika 18. Prikaz izgleda vlakana brnistre [46]

2.6.1. Primjena brnistre

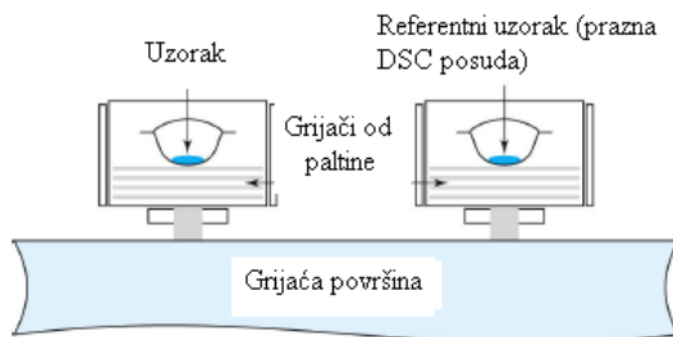
Vlakna brnistre se najčešće koriste kao ojačavalo u biorazgradljivim matricama kao što je npr. polilaktidna kiselina (PLA), no sve češće se u današnje vrijeme koristi i kao ojačavalo u matricama dobivenim iz fosilnih goriva kao što su polipropilen (PP) i polietilen (PE). Tako dobiveni kompozitni materijali koriste se u automobilskoj industriji. Osim kao ojačavalo u polimernim matricama, moguće ga je koristiti i kao ojačavalo cementnog morta. Kao tekstilna tkanina, vlakna brnistre koriste se za izradu vrećica, za izradu krpa za pranje te za izradu užadi i košara. [44,47]

Osim vlakana brnistre, i drugi dijelovi biljke poput stabljike te cvijeta našli su svoju primjenu. Stabljika biljke se tako koristi za izradu traka, dok se cvijet koristi u proizvodnji mirisa, u kozmetičkoj industriji ili kao dodatak u hrani i pićima. Može se koristiti i kao intenzivno bojilo. Iznenađujuća je činjenica da se brnistra koristi i u medicinske svrhe i to za poticanje rada crijeva i povećanje izlučivanja urina. Međutim, potrebno ju je koristiti u malim količinama, jer velike količine izazivaju nuspojave kao što su nizak krvni tlak te povećani otkucaji srca pa čak i trovanje koje može rezultirati smrću. [47]

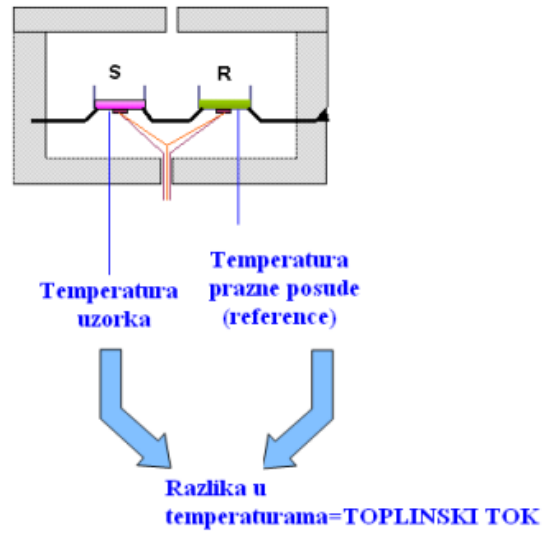
2.7. Tehnike karakterizacije

2.7.1. Diferencijalna pretražna kalorimetrija (DSC)

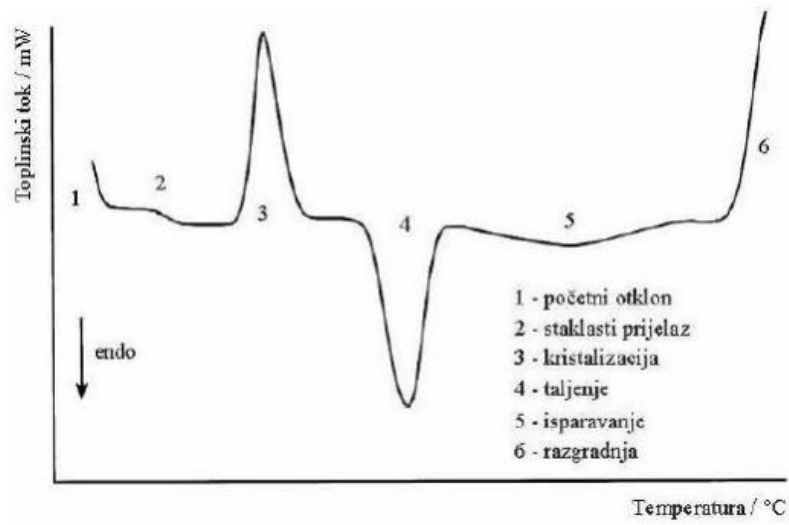
Diferencijalna pretražna kalorimetrija (*eng. differential scanning calorimetry, DSC*) vrsta je tehnike koja omogućava mjerenje i karakterizaciju toplinskih svojstava materijala. Razlikuju se dva tipa DSC instrumenta, a to su: DSC s mogućnošću kompenzacije snage (*eng. power-compensating DSC*) te DSC s toplinskim tokom (*eng. heat-flux DSC*) koji su prikazani na slikama 19. i 20. DSC instrument s mogućnošću kompenzacije snage temelji se na mjerenju razlike u snazi koja je potrebna za održavanje uzorka i reference na istoj temperaturi pri kontroliranom temperaturnom program, dok DSC instrument s toplinskim tokom mjeri razliku toplinskog toka između uzorka i referentnog materijala. Uzorak i referentni materijal su u tom slučaju izloženi kontroliranoj atmosferi uz linearni temperaturni program. Toplinski tok moguće je mjeriti u ovisnosti o temperaturi i u ovisnosti o vremenu. Upravo je toplinski tok povezan sa strukturom i strukturnim promjenama materijala pa se tako pomoću DSC-a mogu odrediti: specifični toplinski kapacitet (C_p), promjena specifičnog toplinskog kapaciteta (ΔC_p), fazni prijelazi i njihove temperature (staklište, (T_g), talište (T_m), kristalište (T_c)), topline faznih prijelaza (toplina kristalizacije (ΔH_c), toplina taljenja (ΔH_m)) kao i podaci o kemijskim reakcijama. Kao rezultat DSC analize dobiva se termogram (slika 21) iz kojeg je moguće očitati fazne prijelaze u materijalu. [48]



Slika 19. DSC instrument s mogućnošću kompenzacije snage [48]



Slika 20. DSC instrument s toplinskim tokom [48]



Slika 21. DSC termogram [48]

Temperatura staklastog prijelaza ili staklište (T_g) predstavlja termodinamički prijelaz II. reda i mjeri promjenu toplinskog kapaciteta. Definira se kao temperatura prijelaza iz staklastog stanja koje je stanje zamrznutosti makromolekula polimera u viskoelastično stanje koje je stanje pokretanja makromolekula. Pomoću DSC tehnike određuje se kao prvo odstupanje od bazne linije.

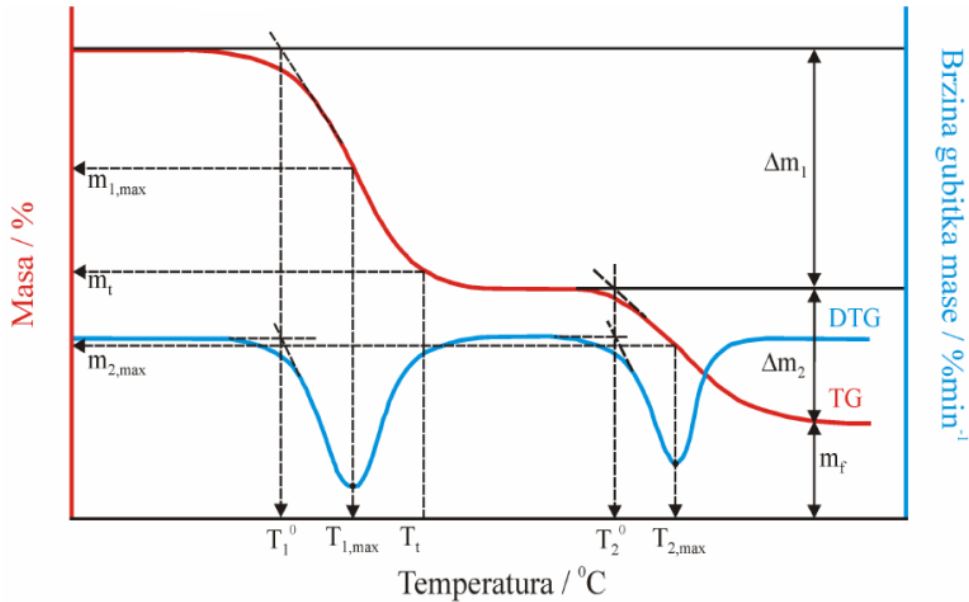
Temperatura kristalizacije (T_c) je temperatura kod koje se rastaljeni polimer ponovo kristalizira. Pomoću DSC tehnike, određuje se iz maksimuma egzotermnog pika. Uz T_c , moguće je odrediti i entalpiju kristalizacije koja se određuje integriranjem istoimenog pika. Ako je poznata entalpija kristalizacije 100% kristalnog polimera, moguće je odrediti i stupanj kristalnosti.

Temperatura taljenja (talište), T_m , predstavlja temperaturu na kojoj se materijal tali te termodinamički prijelaz I. reda. Pomoću DSC tehnike, određuje se iz maksimuma endotermnog pika. Uz T_m , moguće je odrediti i entalpiju taljenja koja se određuje integriranjem istoimenog pika.

2.7.2. Termogravimetrijska analiza (TGA)

Termogravimetrijska analiza (*eng. thermogravimetric analysis, TGA*) vrsta je tehnike pomoću koje se prati masa uzorka u ovisnosti o temperaturi ili vremenu tijekom zagrijavanja uzorka u uvjetima kontrolirane atmosfere. Moguće je razlikovati dvije vrste analiza, a to su neizotermna gdje se uzorak zagrijava određenom brzinom te izotermna gdje se temperatura održava konstantnom i gdje se prati promjena mase uzorka u vremenu. TGA se primjenjuje pri temperaturama od 25 do 1000 °C uz korištenje internih plinova (dušik, argon, helij), oksidirajućih plinova te zraka ili kisika. Pomoću TGA analize moguće je dobiti brojne informacije o materijalu od kojih su neke: sastav, udio organske komponente, udio anorganske komponente, udio aditiva, stupanj umreženja, toplinska postojanost, kinetika preko odgovarajućih modela te u konačnici i životni vijek materijala. Rezultat TGA analize prikazan je

na slici 22. pri čemu TG krivulja predstavlja termogravimetrijsku krivulju, a DTG krivulja diferencijalnu termogravimetrijsku krivulju. [48]



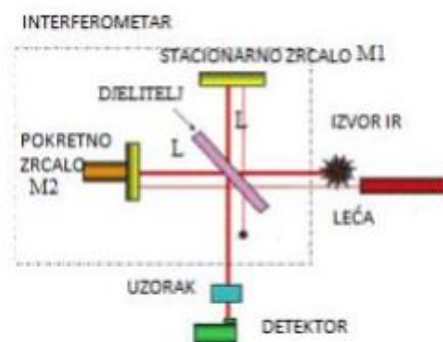
Slika 22. TG (crveno) krivulja i DTG (plavo) krivulja [48]

Iz krivulja je moguće očitati sljedeće parametre: [48]

- 1) T° koja označava temperaturu početka razgradnje koja se određuje kao sjecište tangenti povučenih uz baznu liniju i uz silazni dio TG krivulje u točki minimuma ($^{\circ}\text{C}$)
- 2) T_{max} koja označava temperaturu pri maksimalnoj brzini razgradnje koja se određuje kao temperatura maksimuma DTG krivulje ($^{\circ}\text{C}$)
- 3) m_p koja predstavlja početak gubitka mase uzorka (%)
- 4) m_f koja predstavlja konačnu masu uzorka (%)
- 5) Δm koja predstavlja promjenu mase u pojedinom stupnju razgradnje

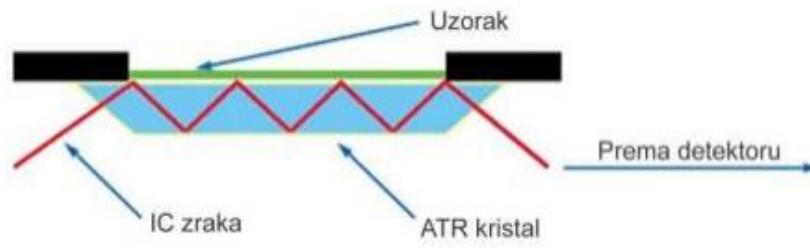
2.7.3. Infracrvena spektroskopija s Fourierovim transformacijama (FTIR)

Infracrvena spektroskopija (IR spektroskopija) jedna je od najvažnijih metoda u identifikaciji materijala koja omogućuje visoku informacijsku vrijednost spektra i proučavanje velikog broja spojeva. Identifikacija funkcionalnih skupina određenog materijala provodi se na temelju položaja i intenziteta apsorpcijskih vrpca. Uvođenjem Fourierovih transformacija, omogućeno je jednostavnije tumačenje rezultata. Glavni dijelovi spektrometra s Fourierovom transformacijom su: izvor zračenja, interferometar i detektor koji su prikazani na slici 23. [42]



Slika 23. Konstrukcija FTIR spektrometra [42]

Prigušena totalna refleksija (*eng. attenuated total reflectance, ATR*) je spektroskopska tehnika koja se koristi za analizu površine materijala. Velika prednost ove spektroskopske tehnike je što nije potrebna dodatna priprema uzorka. ATR je podoban za ispitivanje čvrstih i kapljevitih uzoraka. ATR mjeri promjene koje nastaju kod totalne unutarnje refleksije IR zrake kad zraka dolazi u kontakt s uzorkom (slika 24). Za mjerenje je potrebno da uzorak bude u direktnom kontaktu s ATR kristalom te da indeks loma kristala bude značajno veći od indeksa loma uzorka. [50]



Slika 24. Prikaz načina djelovanja ATR tehnike [50]

3. EKSPERIMENTALNI DIO

3.1. Materijali

U radu su za pripremu polimernih kompozita korišteni termoplastični poliuretani (TPU) trgovačkog naziva Desmopan 588E s eter/ester tipom poliola, gustoće $1,2 \text{ g/cm}^3$, proizvođača Bayer (Leverkusen, Germany) i vlakna brnistre (slika 25) u različitim masenim udjelima.



Slika 25. Vlakna brnistre

3.2. Priprema TPU/brnistra kompozita

Umješavanjem u laboratorijskoj Brabender gnjetilici (slika 26) pripremljeni su čisti TPU te TPU/BRN kompoziti s udjelom brnistre od 5; 10; 15 i 20 mas. % .



Slika 26. Brabender gnjetilica

Odvagane količine TPU i brniste umiješane su na temperaturi od 190 °C u trajanju od 7 minuta, ovisno o homogenosti mješavine i pri brzini od 60 okretaja u minuti. Nakon toga su kompoziti pripremljeni u Brabender gnjetilici prešani u kalupu uz predgrijavanje od 5 minuta i uz samo prešanje u vremenu od 5 minuta pri temperaturi od 190°C na hidrauličkoj preši Fontune, Holland (SRB 140, EC 320x320NB) (slika 27).



Slika 27. Hidraulična preša Fontune, Holland

3.3. Karakterizacija TPU/ brnistra kompozita

3.3.1. Diferencijalna pretražna kalorimetrija (DSC)

Fazni prijelazi za čisti TPU i TPU/BRN kompozite određeni su na DSC instrumentu Mettler Toledo DSC 822^e (slika 28). Uzorci od oko 10 mg analizirani su u struji dušika (40 mL/min) uz brzinu zagrijavanja i hlađenja od 10 °C/min, u temperaturnom području od -100 °C do 180 °C. Ispitivanje je provedeno u dva ciklusa zagrijavanja i hlađenja. Uzorci su najprije ohlađeni od sobne temperature (25 °C) na -100 °C. Zatim je uslijedio prvi ciklus zagrijavanja od -100 °C do 180 °C gdje se uzorak drži 5 minuta, kako bi se zaboravila toplinska povijest pripreve uzorka. Nakon zagrijavanja, uzorci su se hladili od 180 °C do -100 °C i ponovno stabilizirali 5 minuta. U drugom ciklusu je također uslijedilo zagrijavanje od -100 °C do 180 °C, stabilizacija od 5 minuta te hlađenje od 180 °C do -100 °C.



Slika 28. DSC analizator 822^e, Mettler Toledo

3.3.2. Infracrvena spektroskopija (FTIR – ATR tehnika)

Informacije o kemijskom sastavu i strukturi uzoraka dobivene su FTIR – ATR spektroskopijom na spektrofotometru FTIR Spectrum One, Perkin Elmer, uz ATR komoru. (slika 29). Mjerenja su provedena pri sobnoj temperaturi u području valnih brojeva od 4000 do 650 cm^{-1} uz vrijednosti spektralne rezolucije 4 cm^{-1} . Uzorci su snimljeni u svojem osnovnom obliku, bez prethodne pripreme. Kao rezultat su dobiveni spektrogrami s karakterističnim vrpčama.



Slika 29. FTIR-ATR spektrofotometar Spectrum One, Perkin Elmer

3.3.3. Termogravimetrijska analiza (TGA)

Toplinska postojanost čistog TPU-a i TPU/BRN kompozita ispitana je termogravimetrijskom analizom na TGA analizatoru Q500 tvrtke TA Instruments (slika 30). Oko 10 mg uzorka koji je vagan na analitičkoj vagi, prenesen je u platinaste posudice koje su zatim stavljene u termogravimetrijski analizator. Mjerenja su provedena u temperaturnom području od 25°C do 600°C pri brzini zagrijavanja od 10°C/min u inertnoj atmosferi dušika protoka 60 cm³/min.



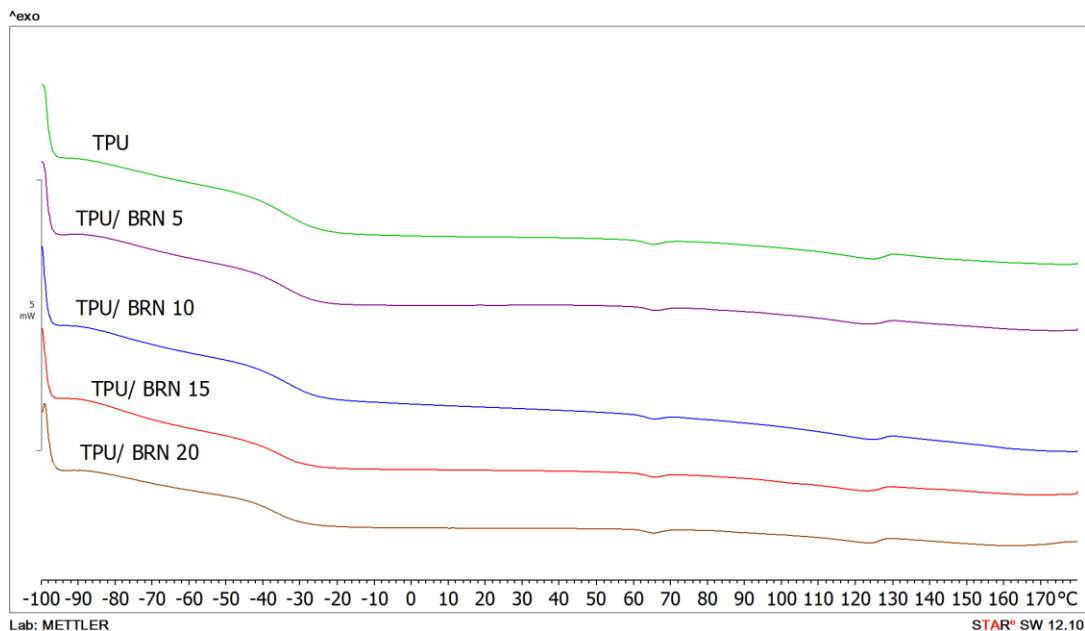
Slika 30. Termogravimetar Q500 tvrtke TA Instruments

4. REZULTATI I RASPRAVA

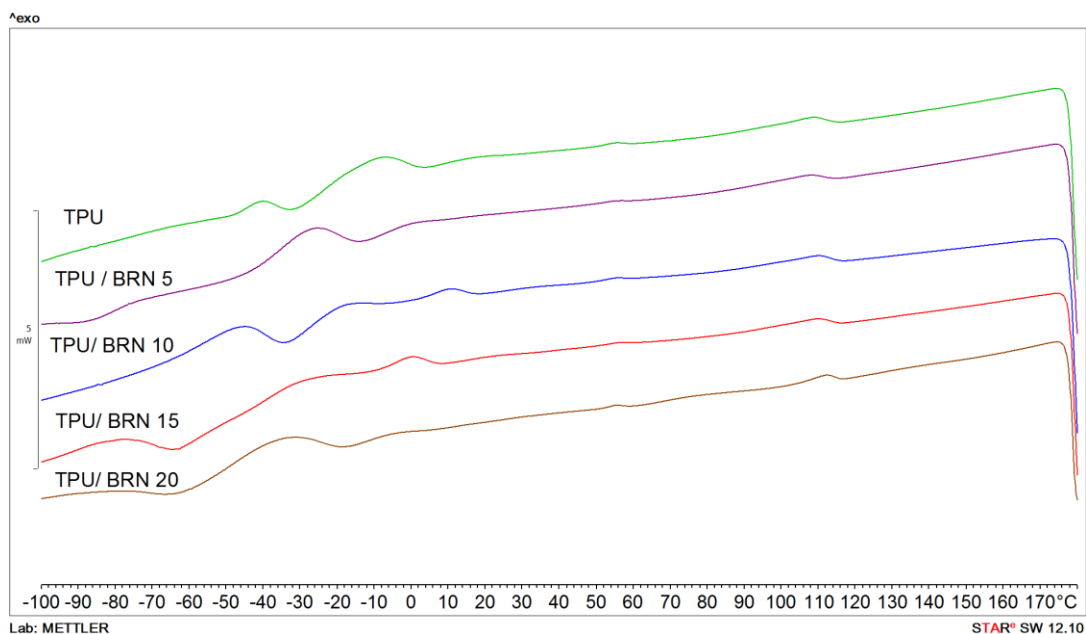
4.1. Rezultati DSC analize

Provedom DSC analize čistog TPU-a te kompozitnih materijala TPU/BRN s 5; 10; 15 i 20 mas. % udjela vlakana brnistre, dobiveni su DSC termogrami za svaki pojedini kompozit. Termogrami su snimani u temperaturnom rasponu od -100 °C do 180°C. Iz termograma je moguće odrediti temperature karakterističnih toplinskih prijelaza kao što su: temperatura staklastog prijelaza ili staklišta ($T_g/ ^\circ\text{C}$), temperatura kristalizacije ili kristalište ($T_c/ ^\circ\text{C}$) te temperatura taljenja ili talište ($T_m/ ^\circ\text{C}$). Uz temperature kristalizacije te temperature taljenja, određene su i pripadajuća entalpija kristalizacije ($\Delta H_c/ \text{J g}^{-1}$) te pripadajuća entalpija taljenja ($\Delta H_m/ \text{J g}^{-1}$).

Na slici 31 i 32 prikazani su DSC termogrami nakon drugog ciklusa zagrijavanja te nakon drugog ciklusa hlađenja čistog TPU-a te TPU/BRN kompozita s različitim udjelima vlakana brnistre.



Slika 31. DSC termogram za čisti TPU te TPU/BRN kompozite nakon drugog ciklusa zagrijavanja



Slika 32. DSC termogram za čisti TPU te TPU/BRN kompozite nakon drugog ciklusa hlađenja

U tablici 2 dani su rezultati DSC analize dobiveni iz termograma prikazanih na slikama 31 i 32.

Tablica 2. Rezultati DSC analize

Uzorak	T_g °C	T_{m1} °C	T_{m2} °C	ΔH_{m1} J g ⁻¹	ΔH_{m2} J g ⁻¹	T_{c1} °C	T_{c2} °C	ΔH_{c1} J g ⁻¹	ΔH_{c2} J g ⁻¹
TPU/ BRN 0	-32,8	65,1	123,5	0,24	0,88	54,9	108,3	0,23	1,46
TPU/BRN 5	-33,4	65,6	121,9	0,18	0,79	54,9	107,3	0,19	0,69
TPU/BRN 10	-34,0	65,2	123,2	0,12	0,69	55,6	110,1	0,10	0,39
TPU/BRN 15	-35,1	65,4	122,4	0,11	0,60	55,6	110,8	0,22	0,13
TPU/BRN 20	-36,7	65,3	123,1	0,18	0,38	61,4	112,0	0,28	0,30

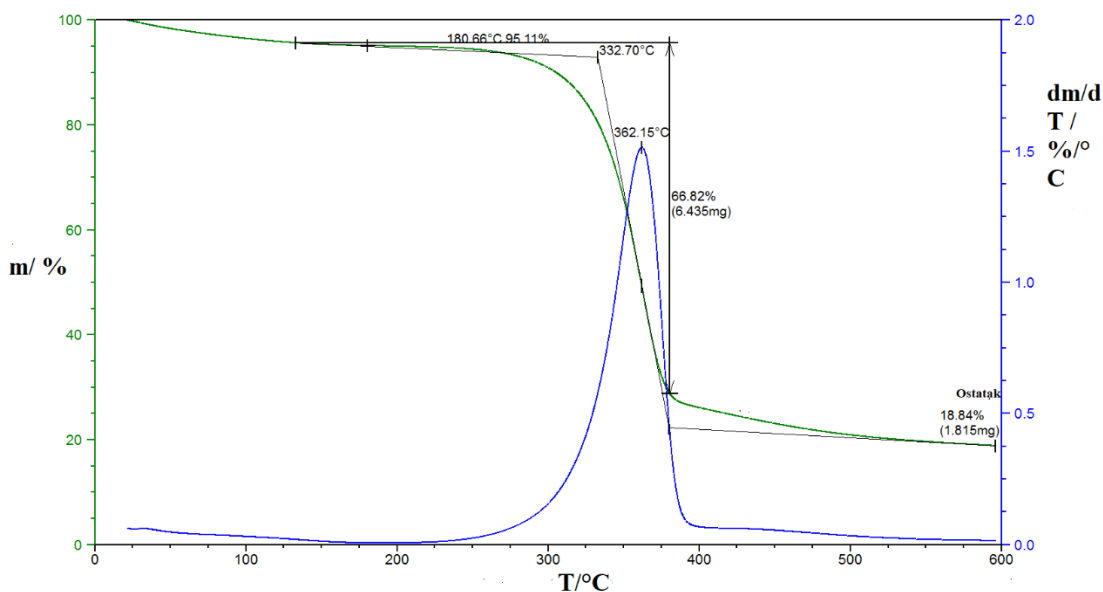
Budući da čisti TPU ima dvofaznu strukturu, na DSC krivulji javljaju se prijelazi i za jednu i za drugu fazu u TPU-u (slika 31). U ovom slučaju, jednu fazu predstavlja meki segment koji je amorfne strukture, a drugu fazu čini tvrdi segment koji je kristalne strukture. Temperatura staklastog prijelaza (T_g) karakteristična je za amorfnu fazu u TPU-u, u ovom slučaju za meki segment i ista je dobivena na $-32,8$ °C. Taljenje kao fazni prijelaz odgovara kristalnoj fazi unutar polimernog materijala, u ovom slučaju tvrdom segmentu u strukturi TPU-a. Na krivulji dobivenoj nakon drugog ciklusa zagrijavanja dobivene su dvije temperature taljenja gdje prva temperatura taljenja (T_{m1}) iznosi $65,1$ °C, a druga temperatura taljenja (T_{m2}) iznosi $123,5$ °C. Razlog postojanja dviju temperatura taljenja vezan je za različito uređene domene u tvrdom segmentu pa tako T_{m1} odgovara taljenju nisko uređenih domena tvrdog segmenta, a T_{m2} odgovara taljenju visoko uređenih domena tvrdog segmenta.[51,52] Na krivulji dobivenoj nakon drugog ciklusa hlađenja (slika 32) dobivene su dvije temperature kristalizacije, gdje prva temperatura (T_{c1}) iznosi $54,9$ °C i odgovara kristalizaciji nisko uređenih domena, a druga temperatura kristalizacije (T_{c2}) iznosi $108,3$ °C i odgovara kristalizaciji visoko uređenih domena tvrdog segmenta. [51,52] U nastavku slijedi rasprava vezana za utjecaj brnistre i njenog udjela na fazne prijelaze u TPU-u.

Može se pretpostaviti da, s obzirom da se vlakna brnistre većinski sastoje od celuloze koja ima kristalnu strukturu, da će celuloza imati utjecaj na toplinske prijelaze u kristalnoj fazi TPU-a. Osim celuloze, vlakna brnistre se sastoje i od lignina, pektina, voska te pentozana. Najveći utjecaj na toplinske prijelaze u ovom slučaju ima lignin koji je amorfne strukture pa tako utječe na toplinske prijelaze amorfne faze TPU-a. Povećanjem udjela vlakana brnistre u TPU/BRN kompozitima, vidljivo je da dolazi do pomicanja temperature staklastog prijelaza (T_g) na niže temperature što se može pripisati smještanju lignina u meki segment TPU-a čime dolazi do njegove veće pokretljivosti.

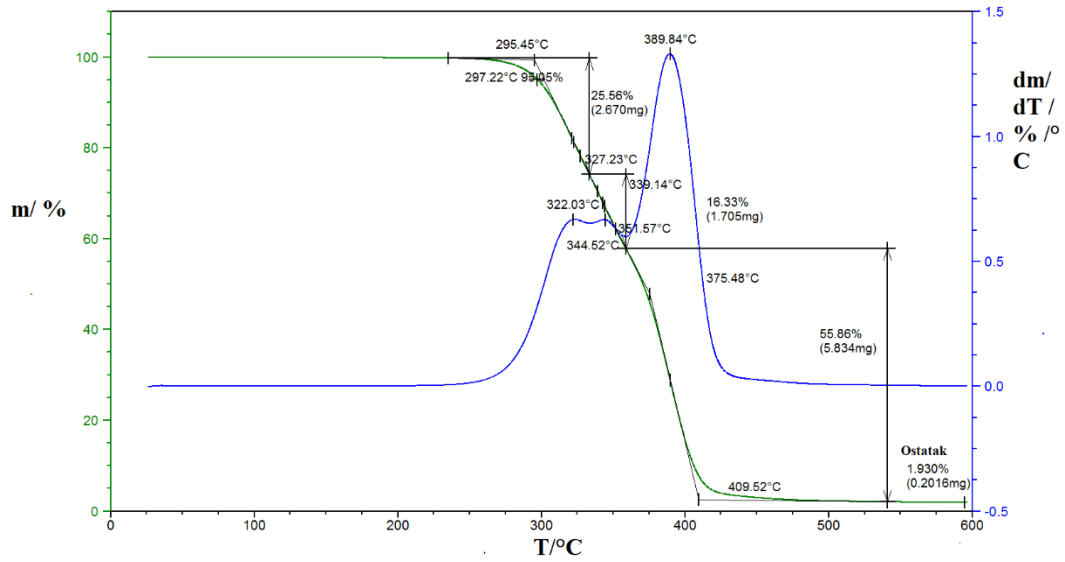
Iz tablice 2 vidljivo je da se vrijednosti temperatura T_{m1} TPU/BRN kompozita kao i vrijednosti T_{m2} TPU/BRN kompozita ne mijenjaju porastom udjela brnistre u odnosu na čisti TPU. Što se tiče vrijednosti T_{c1} i T_{c2} TPU/BRN kompozita u odnosu na vrijednosti T_{c1} i T_{c2} čistog TPU-a, vidljiv je neznatni pomak ovih vrijednosti prema višim temperaturama kod viših udjela brnistre (10 do 20 mas. % brnistre) što ukazuje na raniji početak kristalizacije uslijed većeg udjela celuloze koja ima kristalnu strukturu.

4.2. Rezultati TG analize

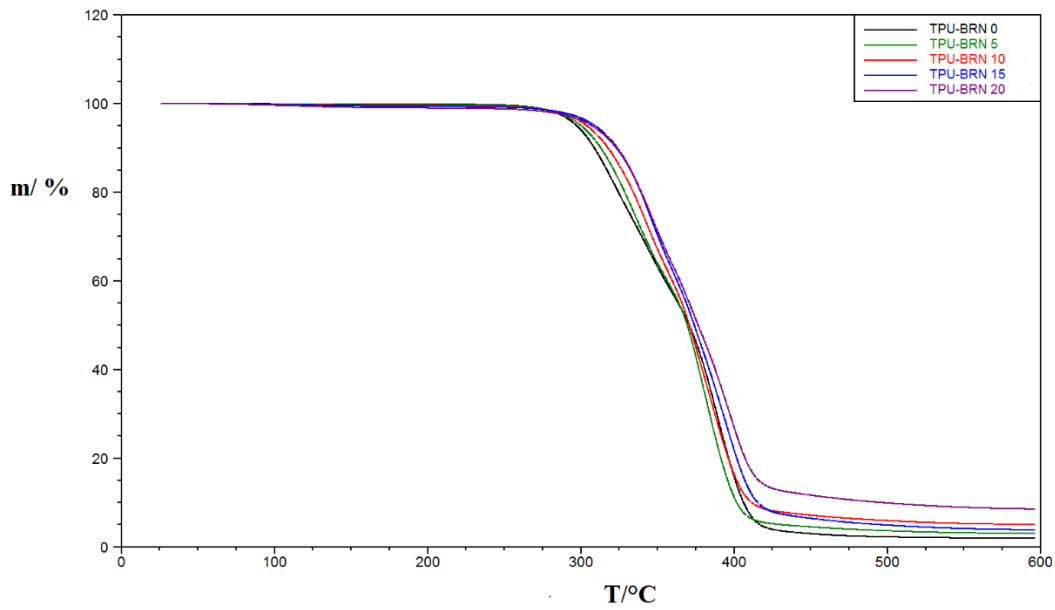
Provedbom TG analize za uzorak čistog TPU-a i uzorak sušene BRN te uzorke kompozita TPU/ BRN 5,10,15 i 20, bilo je moguće pratiti promjene pojedinih svojstava uzorka ovisno o temperaturi. TG analiza je u ovom slučaju provedena pri temperaturnom intervalu od 25°C do 600°C pri čemu su dobivene: termogravimetrijska (TG) krivulja koja mjeri promjenu mase uzorka s promjenom temperature te diferencijalna termogravimetrijska krivulja (DTG) koja daje podatke o maksimalnim temperaturama razgradnje pojedinih komponenata u materijalu. Na slici 33 i 34 prikazane su TG i DTG krivulje za vlakna brnistre i čistog TPU-a, dok su na slici 35 i 36 prikazane TG odnosno DTG krivulje za sve TPU/BRN kompozite. U tablici 3 prikazane su vrijednosti očitane iz krivulja.



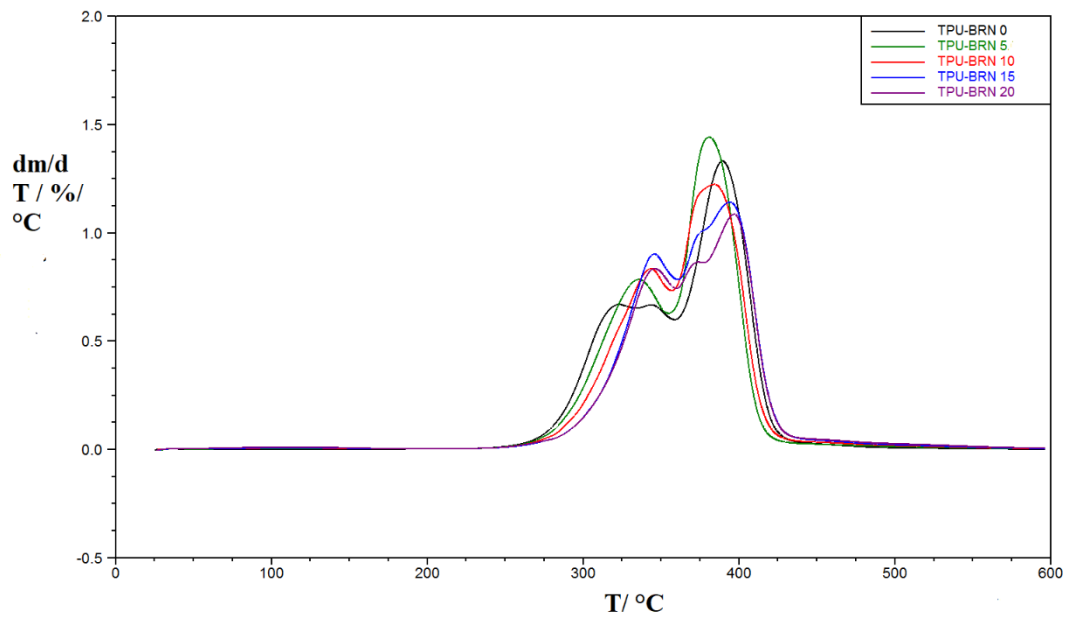
Slika 33. TG (zeleno) krivulja i DTG (plavo) krivulja za uzorak sušene BRN



Slika 34. TG (zeleno) krivulja i DTG (plavo) krivulja za uzorak čistog TPU-a



Slika 35. TG krivulje za uzorke čistog TPU te TPU/BRN kompozita



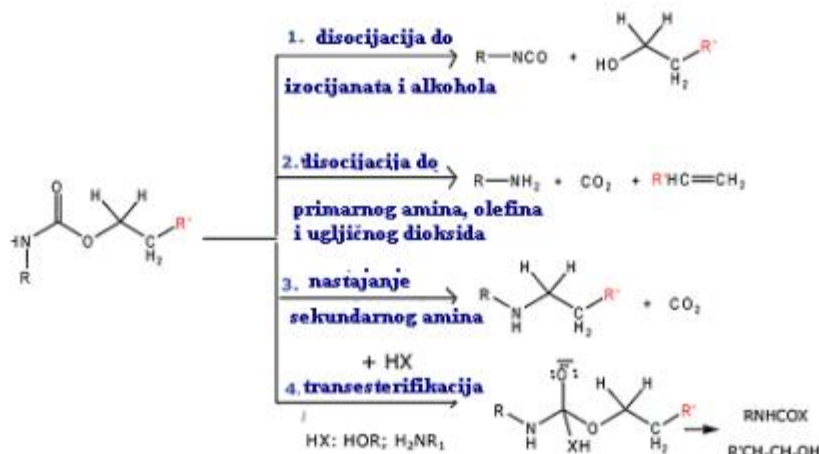
Slika 36. DTG krivulje čistog TPU te TPU/BRN kompozita

Tablica 3. Vrijednosti očitane iz TG i DTG krivulja za vlakna brnistre i čisti TPU te njihovih kompozita

Uzorak	T_{5%} °C	T_{kon} °C	ΔT °C	T_{max}¹ °C	T_{max}² °C	Δm₁ %	Δm₂ %	Ostatak pri 600 °C %
vlakna brnistre	180,7	379,9	199,2	362,2	-	66,82	-	18,84
čisti TPU	297,2	409,5	112,3	332,0	389,9	25,56	55,86	1,930
TPU/ BRN 5	300,1	402,6	102,5	335,5	381,4	24,91	65,45	2,984
TPU/BRN 10	303,8	407,4	103,6	343,3	384,3	26,97	61,32	5,021
TPU/BRN 15	309,0	415,2	106,2	345,3	394,7	25,32	64,58	3,816
TPU/BRN 20	307,1	416,0	109,0	346,4	397,2	25,48	59,32	8,505

Na slici 33 vidljivo je kako se toplinska razgradnja vlakana brnistre odvija u jednom stupnju razgradnje budući da je dobiven samo jedan maksimum razgradnje s vrijednosti temperature pri maksimalnoj brzini razgradnje na 362,2 °C. Prema literaturnim podacima, u ovom stupnju razgradnje dolazi do razgradnje celuloze (udio celuloze je 66,82 %) koja je dominantna komponenta unutar strukture brnistre.[53] Prema TG krivulji, toplinska razgradnja celuloze počinje pri 332,7°C, a cijeli proces razgradnje završava pri 379,9°C. Mehanizam razgradnje celuloze obuhvaća pucanje glikozidnih veza pri čemu dolazi do stvaranja glukoze, zatim se glukoza razgrađuje na levoglukason koji se u konačnici razgrađuje do oligosaharida. Maseni ostatak koji se dobije pri 600 °C iznosi 18,84 % koji odgovara ligninu i drugim zaostalim komponentama u sastavu brnistre (tablica 1).

Na slici 34 prikazane su TG I DTG krivulje za čisti TPU iz kojih je vidljivo da se toplinska razgradnja čistog TPU-a odvija u dva stupnja razgradnje. U prvom stupnju dolazi do razgradnje tvrdog segmenta, što rezultira nastajanjem izocijanata i alkohola, primarnog ili sekundarnog amina i olefina i ugljičnog dioksida, dok je drugi stupanj razgradnje vezan za toplinsku razgradnju mekog segmenta.[54,55] Mehanizam toplinske razgradnje TPU-a dan je na slici 37. Cijeli proces razgradnje TPU-a odvija se u temperaturnom intervalu od 295,5 °C do 409,5 °C. U tablici 3. prikazane su vrijednosti temperatura pri maksimalnoj brzini razgradnje koje iznose za prvi stupanj razgradnje 332,0°C, a za drugi stupanj razgradnje 389,9 °C. Maseni ostatak koji se dobije pri 600 °C iznosi 1,930 % i odgovara umreženim strukturama prisutnim u strukturi TPU-a.

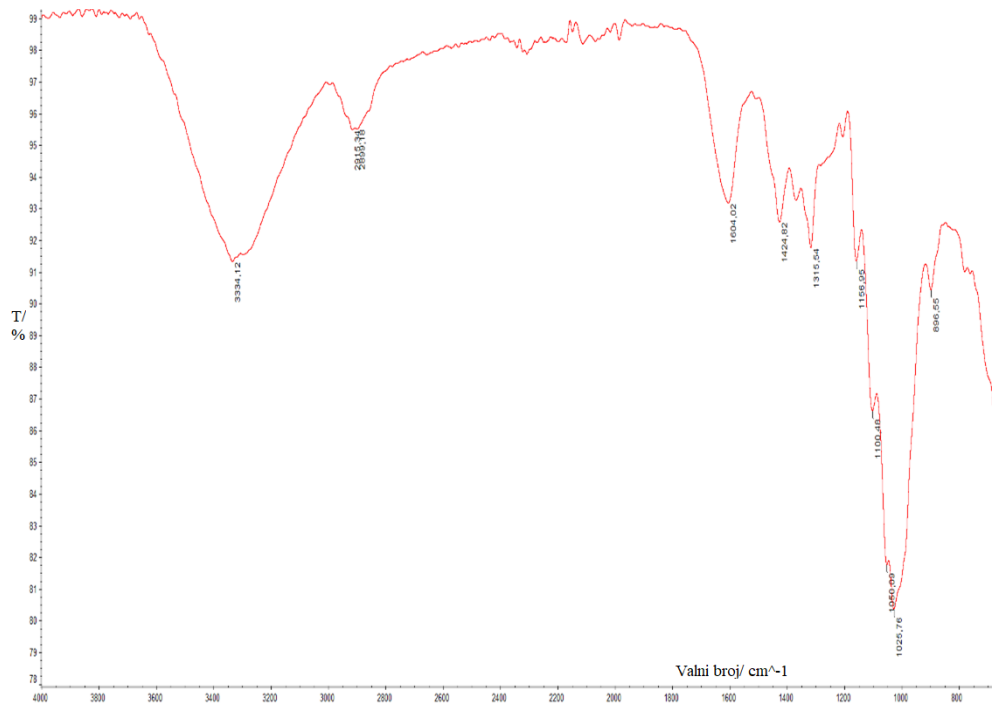


Slika 37. Mehanizam toplinske razgradnje TPU-a [55]

Iz tablice 3 te iz DTG krivulja, vidljivo je kako se razgradnja svih TPU/BRN kompozita odvija u dva stupnja razgradnje. Na osnovi rezultata u tablici 3 može se zaključiti da povećanjem udjela brnistre u kompozitima, dolazi do razgradnje pri višim temperaturama u odnosu na čisti TPU. Izuzetak je uzorak TPU/BRN 20 kojem razgradnja započinje pri nižoj temperaturi. Temperatura pri maksimalnoj brzini razgradnje u prvom stupnju razgradnje (T_{\max}^1) kao i u drugom stupnju razgradnje (T_{\max}^2) raste porastom udjela brnistre u TPU/BRN kompozitima. Iz svega navedenog se može zaključiti da toplinska stabilnost kompozita raste porastom udjela brnistre u kompozitima. Temperaturni interval razgradnje ($\Delta T = T_{\text{kon}} - T_{5\%}$) proširuje se porastom udjela brnistre što je i za očekivati. Ostatak na 600°C raste povećanjem udjela brnistre; ovaj ostatak odgovara umreženoj strukturi u TPU-u i ligninu iz brnistre.

4.3. Rezultati FTIR analize

Provedbom FTIR analize za čistu brnistru i TPU te TPU/BRN kompozita, bilo je moguće odrediti koje su funkcionalne skupine prisutne u uzorcima i to na temelju položaja i intenziteta apsorpcijskih vrpca. Rezultati FTIR analize prikazani su na slikama 38 -44, dok su u tablicama 4-6 dane vrijednosti karakterističnih apsorpcijskih vrpca koje se pojavljuju na spektrima.



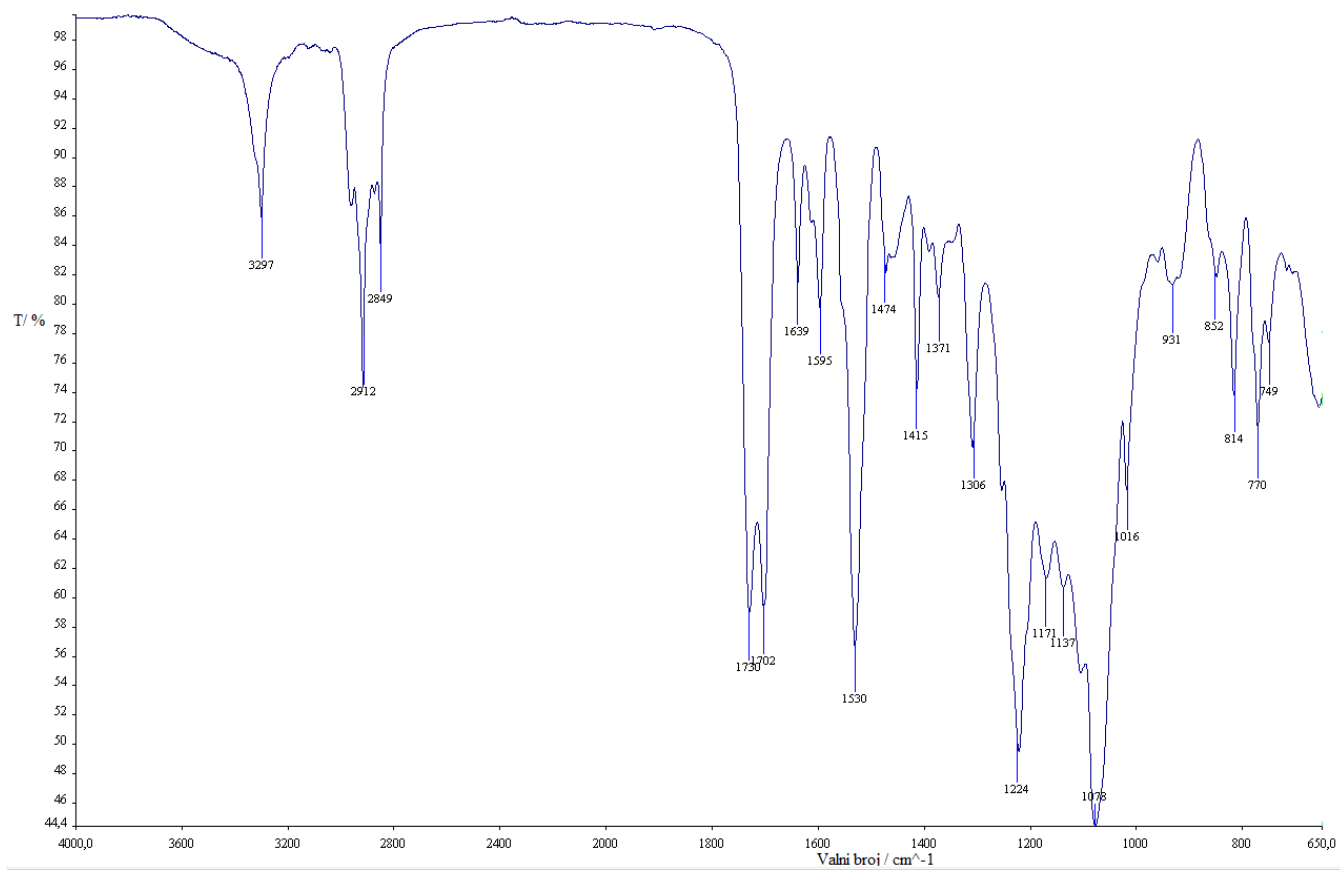
Slika 38. FTIR spektar vlakana brnistre

Tablica 4. Prikaz valnih brojeva koji se pojavljuju u FTIR spektru vlakana brnistre

Valni broj/ cm^{-1}	Funkcionalne skupine
3334	vibracije O-H veze
2905-2900	vibracije CH_2 i CH_3 skupina
1604	vibracije lignina
1424	asimetrična deformacija C-H veza
1315	vibracije C-H veza
1026	istezanje funkcionalnih skupina celuloze

Na slici 38 prikazan je FTIR spektar vlakana brnistre. U području valne duljine od otprilike 3330 cm^{-1} javlja se apsorpcijska vrpca koje odgovara O-H vezi u vodi. Apsorpcijska vrpca u području od 2905 do 2900 cm^{-1} pripisuje se C-H vezi metilenskih i metilnih skupina celuloze. Sljedeća

apsorpcijska vrpca na 1604 cm^{-1} odgovara ligninu. Na 1424 cm^{-1} javlja se apsorpcijska vrpca koja odgovara asimetričnoj deformaciji C-H veza celuloze, dok vrpca na 1315 cm^{-1} označava vibracije C-H veza celuloze. Posljednja karakteristična vrpca na 1026 cm^{-1} pripisuje se istežanju funkcionalnih skupina celuloze.[56]

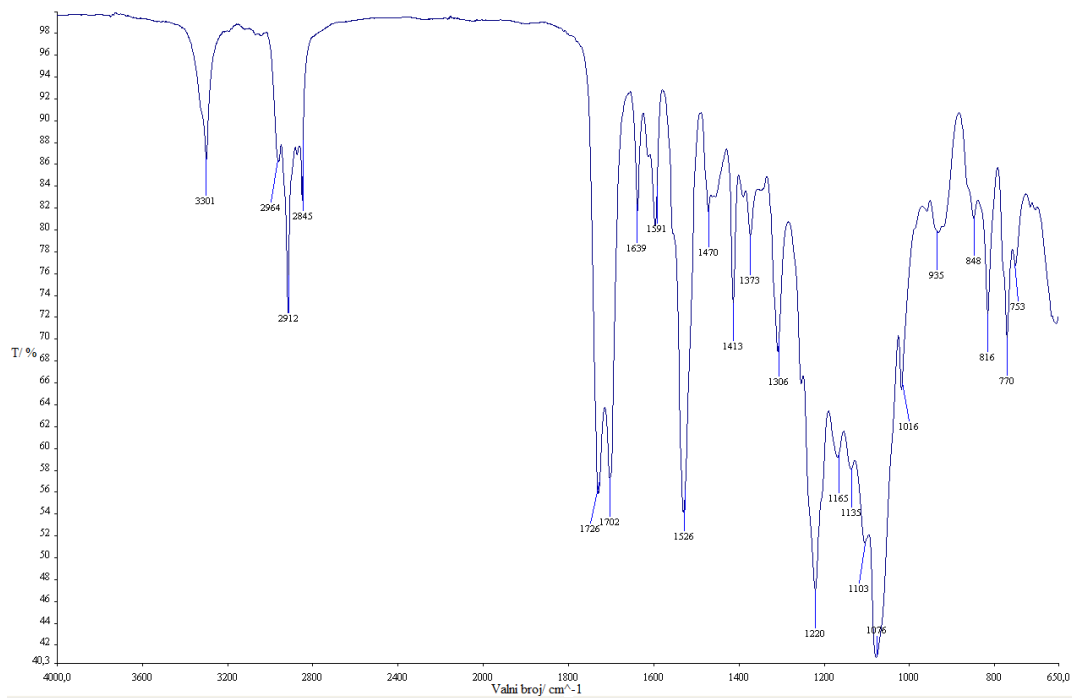


Slika 39. FTIR spektar čistog TPU-a

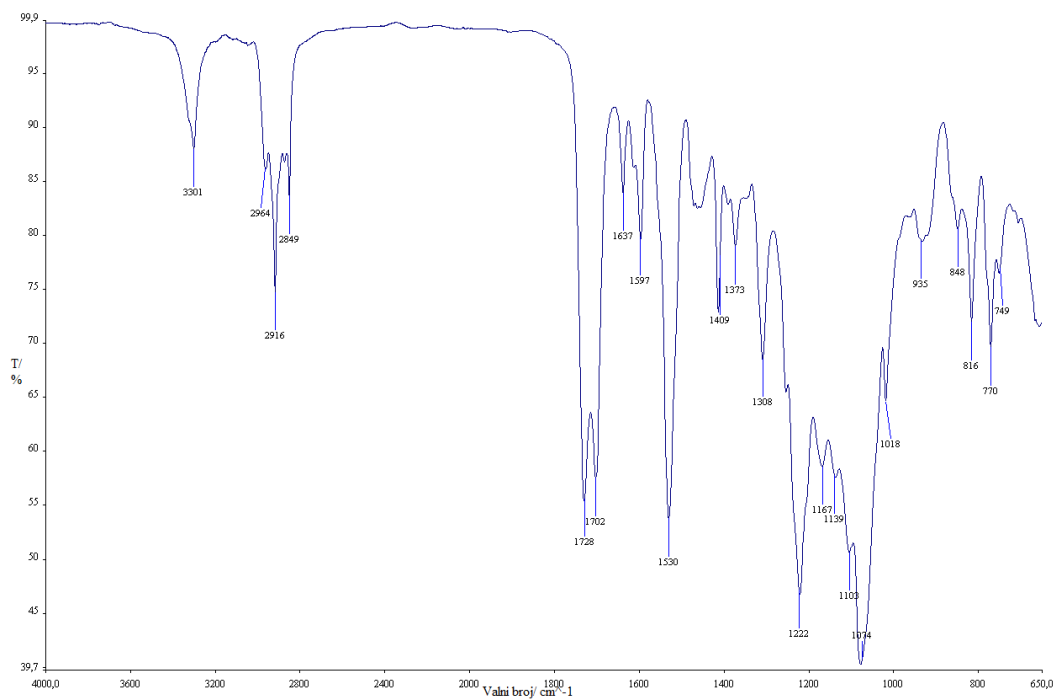
Tablica 5. Prikaz valnih brojeva koji se pojavljuju u FTIR spektru čistog TPU-a

Valni broj/ cm^{-1}	Funkcionalne skupine
3297	istežanje N-H veze
2912	asimetrično istežanje CH_2 skupine
2849	simetrično istežanje CH_2 skupine
1730	istežanje slobodno vezane C=O skupine
1702	istežanje C=O skupine povezane vodikovim vezama
1595	savijanje N-H veze
1530	istežanje C-N veze
1415	istežanje C-H veze
1224	istežanje C-O veze
1078	istežanje O=C-O-C skupine

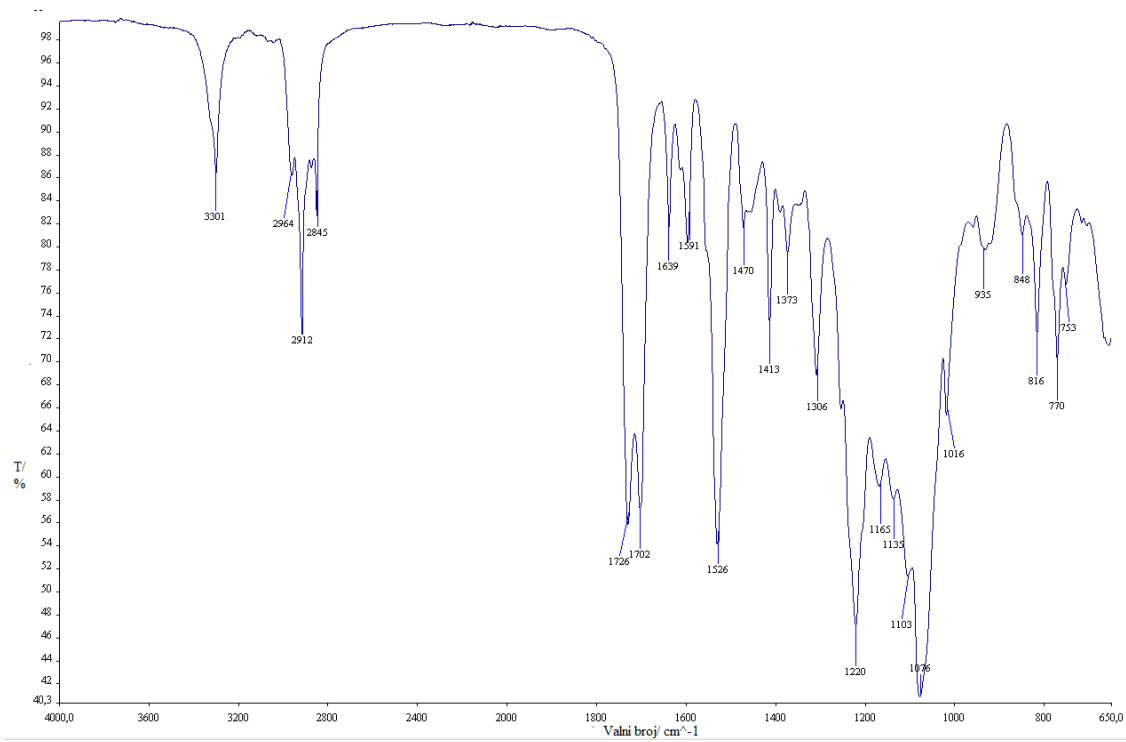
Na slici 39 prikazan je FTIR spektar čistog TPU-a. Apsorpcijska vrpca prisutna na 3297 cm^{-1} odgovara istežanju N-H veze koja je sastavni dio uretanske skupine. Apsorpcijske vrpce pri 2912 cm^{-1} te pri 2849 cm^{-1} odgovaraju vibracijama asimetričnog i simetričnog istežanja metilenske skupine. Apsorpcijske vrpce prisutne na 1730 cm^{-1} te 1702 cm^{-1} odgovaraju vibracijama istežanja karbonilne skupine unutar uretanske skupine, s tom razlikom da vrpca prisutna na 1730 cm^{-1} predstavlja karbonilnu skupinu koja je slobodno vezana, a vrpca prisutna na 1702 cm^{-1} predstavlja karbonilnu skupinu koja je povezana vodikovim vezama. Apsorpcijska vrpca na 1595 cm^{-1} odgovara vibraciji savijanja N-H veze izvan njene ravnine, dok apsorpcijska vrpca na 1530 cm^{-1} odgovara istežanju C-N veze unutar uretanske skupine. Apsorpcijska vrpca prisutna na 1415 cm^{-1} odgovara istežanju C-H veze, apsorpcijska vrpca prisutna na 1224 cm^{-1} odgovara istežanju C-O veze, dok apsorpcijska vrpca na 1078 cm^{-1} odgovara istežanju esterskih skupina koje potječu iz poliola. [57,58]



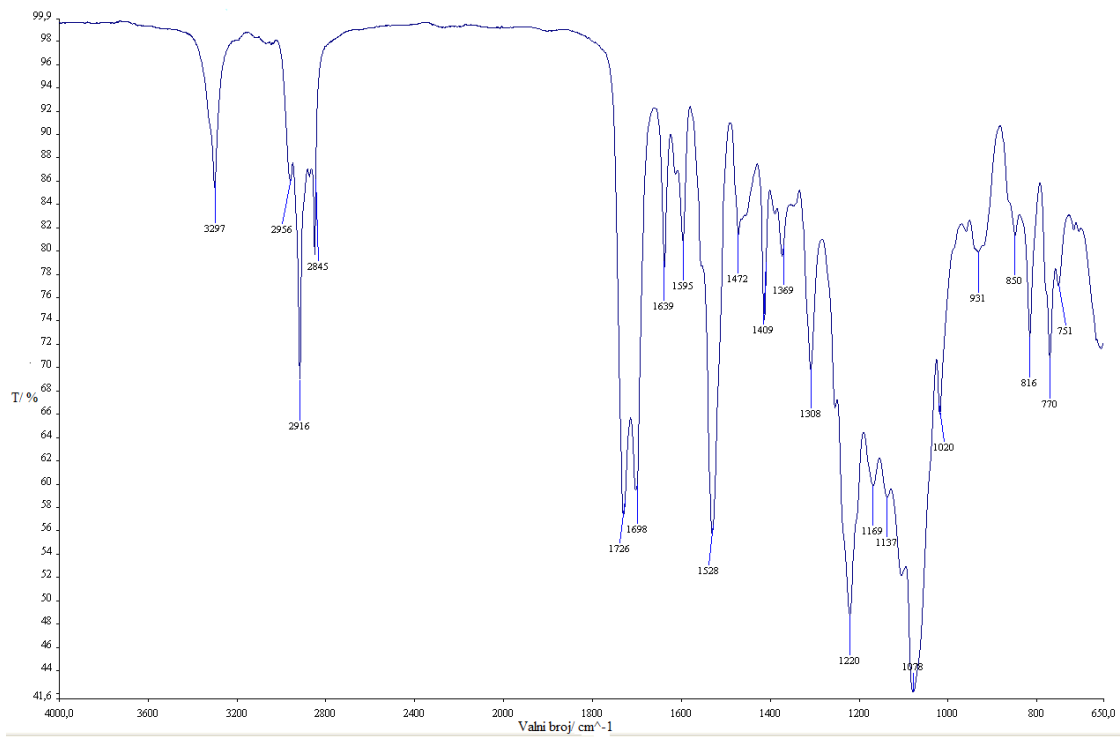
Slika 40. FTIR spektar TPU/ BRN 5 kompozita



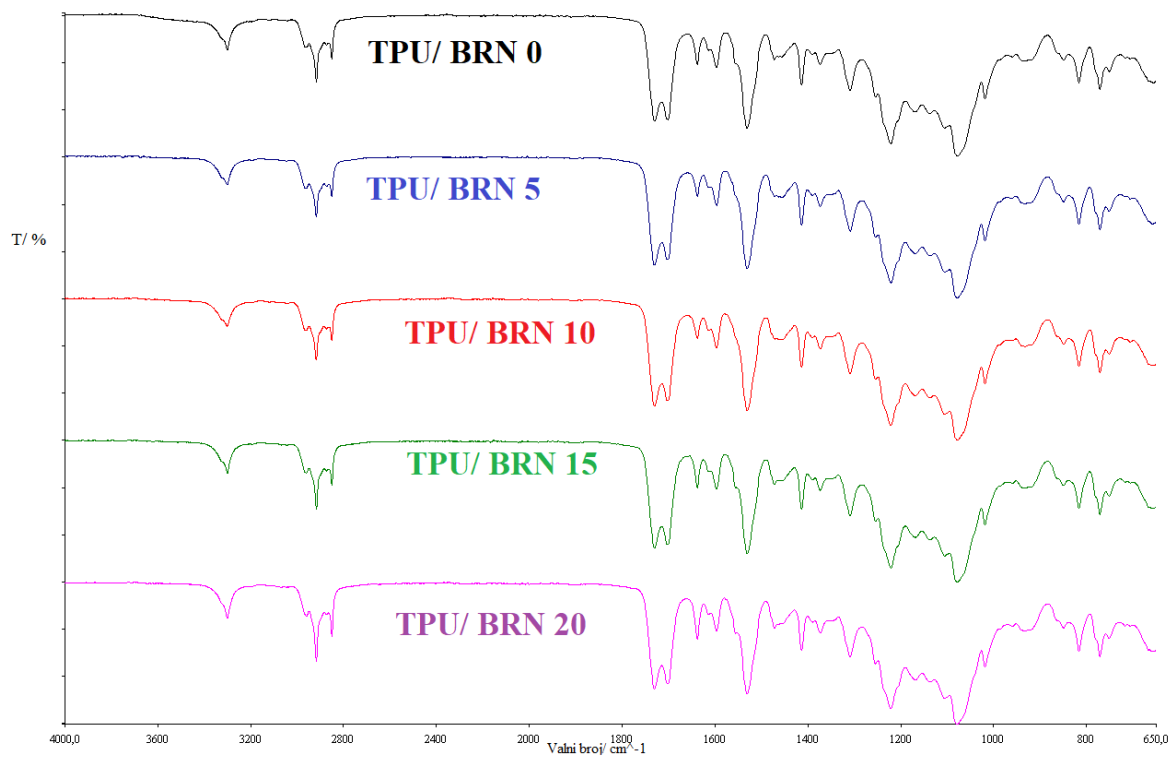
Slika 41. FTIR spektar TPU/ BRN 10 kompozita



Slika 42. FTIR spektar TPU/BRN 15 kompozita



Slika 43. FTIR spektar TPU/BRN 20 kompozita



Slika 44. Zbirni prikaz FTIR spektara čistog TPU, TPU/BRN 5, TPU/BRN 10, TPU/BRN 15 i TPU/BRN 20 kompozita

Iz tablice 6 kao i na slici 44, vidljivo je kako porastom udjela brnistre unutar strukture TPU-a nije došlo do pojave ni jedne nove vrpce. Porastom udjela brnistre u kompozitnom materijalu, došlo je do pomaka određenih vrpca na niže vrijednosti ili na više vrijednosti, dok su pojedine vrpce ostale istog intenziteta. Vrpca koja odgovara istezanju N-H veze koja je sastavni dio uretanske skupine, za uzorke TPU/ BRN 5, TPU/BRN 10 te TPU/ BRN 15 pojavljuje se na višem valnom broju u odnosu na čisti TPU. Vrpca koja odgovara asimetričnom istezanju metilenske skupine pojavljuje se na višim valnim brojevima za uzorke TPU/ BRN 10 i TPU/ BRN 20, dok vrpca koja odgovara simetričnom istezanju metilenske skupine se pojavljuje na nižim valnim brojevima za uzorke TPU/ BRN 5, TPU/ BRN 15 te TPU/ BRN 20.

Tablica 6. Prikaz valnih brojeva koji se pojavljuju u FTIR spektru TPU/ BRN 5, TPU/BRN 10, TPU/BRN 15 i TPU/BRN 20 kompozita

Valni broj (TPU/BRN 5 spektar) / cm^{-1}	Valni broj (TPU/BRN 10 spektar) / cm^{-1}	Valni broj (TPU/BRN 15 spektar) / cm^{-1}	Valni broj (TPU/BRN 20 spektar) / cm^{-1}	Funkcionalne skupine
3301	3301	3301	3297	istezanje N-H veze
2912	2916	2912	2916	asimetrično istezanje CH_2 skupine
2845	2849	2845	2845	simetrično istezanje CH_2 skupine
1726	1728	1726	1726	istezanje slobodno vezane C=O skupine
1702	1702	1702	1698	istezanje C=O skupine povezane vodikovim vezama
1591	1597	1591	1595	savijanje N-H veze
1526	1530	1526	1528	istezanje C-N veze
1413	1409	1413	1409	istezanje C-H veze
1220	1222	1220	1220	istezanje C-O veze
1076	1074	1076	1078	istezanje O=C-O-C skupine

Vrpca koja odgovara vibraciji istezanja karbonilne skupine unutar uretanske skupine koja je slobodno vezana pojavljuje se na nižim valnim brojevima za sve uzorke kompozita, dok vrpca koja odgovara vibraciji istezanja karbonilne skupine unutar uretanske skupine koja je povezana vodikovim vezama pojavljuje se na nižem valnom broju samo za uzorak TPU/ BRN 20. Vrpca koja odgovara vibraciji savijanja N-H veze izvan njene ravnine pojavljuje se na nižim valnim brojevima za uzorke TPU/ BRN 5 i TPU/ BRN 15, a na višem valnom broju za uzorak

TPU/BRN 10. Vrpca koja odgovara istezanju C-H veze pojavulje se na nižim valnim brojevima za sve uzorke kompozita kao i vrpca koja odgovara istezanju C-O veze. Vrpca koja odgovara istezanju esterskih skupina koje potječu iz poliola pojavljuje se na nižim valnim brojevima za uzorke TPU/BRN 5, TPU/ BRN 10 i TPU/ BRN 15. Na osnovi promjena koje su uočene na spektrima, može se zaključiti da je brnistra prisutna u TPU/BRN kompozitima i da dolazi do preklapanja apsorpcijskih vrpca brnistre i TPU-a.

5. ZAKLJUČAK

U ovom radu provedena je sinteza i karakterizacija kompozita koji kao matricu koriste termoplastični poliuretan (TPU), a brnistru (BRN) kao punilo. Kompoziti su pripremljeni s 5; 10; 15; 20 mas. % udjela punila. Izrađeni kompoziti karakterizirani su DSC, TGA i FTIR tehnikama.

- Povećanjem udjela vlakana brnistre u TPU/BRN kompozitima, dolazi do pomicanja temperature staklastog prijelaza (T_g) na niže temperature što se može pripisati smještanju lignina u meki segment TPU-a. Vrijednosti temperatura T_{m1} TPU/BRN kompozita kao i vrijednosti T_{m2} TPU/BRN kompozita se značajno ne mijenjaju porastom udjela brnistre u kompozitu. Temperature T_{c1} i T_{c2} TPU/BRN kompozita neznatno se pomiču prema višim temperaturama kod viših udjela brnistre što ukazuje na raniji početak kristalizacije uslijed većeg udjela celuloze.
- TG analiza dokazala je razgradnju brnistre u jednom stupnju što odgovara razgradnji celuloze. TPU se, za razliku od brnistre, razgrađuje u dva stupnja, gdje prvi stupanj odgovara razgradnji tvrdog segmenta, a drugi stupanj razgradnji mekog segmenta. U dva stupnja se razgrađuju i svi TPU/BRN kompoziti. Povećanjem udjela brnistre u kompozitima, dolazi do razgradnje pri višim temperaturama u odnosu na čisti TPU, izuzev TPU/BRN 20 kompozita. Toplinska stabilnost kompozita raste porastom udjela brnistre u kompozitima.
- FTIR spektri brnistre i čistog TPU-a sadržavali su karakteristične apsorpcijske vrpce svakog pojedinog uzorka. Porastom udjela brnistre u kompozitima, došlo je do pomaka određenih vrpca na niže vrijednosti ili na više vrijednosti, dok su pojedine vrpce ostale istog intenziteta. Time se zaključuje da je brnistra prisutna u TPU/BRN kompozitima i da dolazi do preklapanja apsorpcijskih vrpca brnistre i TPU-a.

6. LITERATURA

- [1] Matabola, K.P., De Vries, A.R., Moolman, F.S., Luyt, A.S., Single polymer composites: a review, *Journal of Material Science*, 44 (2009) 6213–6222.
- [2] Mohd Nurazzi, N., Khalina, A., Sapuan, S. M., Dayang Laila, A. H. A. M., Rahmah, M., Hanafee, Z., A Review: Fibres, Polymer Matrices and Composites, *Pertanika Journal of Science & Technology*, 25 (4) (2017) 1085 – 1102.
- [3] Azapagić, A., Emsley, A., Hamerton, I., *Polymers, The Environment and Sustainable Development*, John Wiley & Sons Ltd., 2003.
- [4] Ghanbarzadeh, B. , Almasi, H., *Biodegradable Polymers u: Chamy, R., Rosenkranz, F., Biodegradation- Life of Science*, InTechOpen, 2013.
- [5] Patrčević, P., *Biorazgradnja polistirena i poli(vinil-klorida) bakterijama izoliranih iz okoliša*, Sveučilište u Zagrebu, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, diplomski rad, 2021.
- [6] Kratofil Krehula, Lj., 1. predavanje iz kolegija Polimeri i polimerizacijski procesi, Sveučilište u Zagrebu, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb, 2022.
- [7] Kovačić, T., *Struktura i svojstva polimera*, Sveučilišni udžbenik, Sveučilište u Splitu, Kemijsko-tehnološki fakultet, Split, 2010.
- [8] Akindoyo, J.O., Beg, M.D.H., Ghazali, S., Islam, M.R., Jeyaratnam, N., Yuvaraj, A.R., Polyurethane types, synthesis and applications – a review, *RSC Advances*, 6 (115) (2016) 114453-114482.
- [9] Akduman, C., Kumbasar, E.P.A, *Electrospun Polyurethane Nanofibers u: Yilmaz, F., Aspects of Polyurethanes*, InTechOpen, 2017.
- [10] Das, A., Mahanwar, P., A brief discussion on advances in polyurethane applications, *Advanced Industrial and Engineering Polymer Research*, 3(3) (2020) 93-101.
- [11] Cooper, S.L., Guan, J., *Advances in Polyurethane Biomaterials*, Woodhead Publishing, 2016.
- [12] de Souza, F.M., Kahol, P.K, Gupta, R.K., *Introduction to Polyurethane Chemistry u: Gupta, R.K., Kahol, P.K., Polyurethane Chemistry: Renewable Polyols and Isocyanates*, American Chemical Society, 2021.
- [13] URL: <https://en.wikipedia.org/wiki/Isocyanate> (pristup 3. svibnja.2023.)

[14] McKenna, S.T., Hull, R., The fire toxicity of polyurethane foams, *Fire Science Reviews*, 5(1) (2016)

[15] URL: <https://www.tcichemicals.com/US/en/p/H0324> (pristup 3. svibnja.2023.)

[16] URL:

https://en.wikipedia.org/wiki/Isophorone_diisocyanate#/media/File:Isophorone_diisocyanate_V.1.svg (pristup 3.svibnja.2023.)

[17] Szycher, M., *Szycher's Handbook of Polyurethanes*, CRC Press, 2013.

[18] Gama, N.V., Ferreira, A., Barros-Timmons, A., *Polyurethane Foams: Past, Present, and Future*, *Materials*, 11(10) (2018) 1841.

[19] Suleman, S., Khan, S.M., Gull, N., Aleem, W., Shafiq, M., Jamil, T., *A Comprehensive Short Review on Polyurethane Foam*, *Innovative Space of Scientific Research Journals*, 12(1) (2014) 165-169.

[20] Aguilar-Bolados, H., Yazdani-Pedram, M., Verdejo, R., *Thermal, electrical, and sensing properties of rubber nanocomposites u: Valentini, L., Lopez Manchado, M.A., High-Performance Elastomeric Materials Reinforced by Nano-Carbons*, Elsevier, 2020.

[21] Xu, Y., Petrović, Z., Das, S., Wilkes, G.L., *Morphology and properties of thermoplastic polyurethanes with dangling chains in ricinoleate-based soft segments*, *Polymer*, 49(19) (2008) 4248-4258.

[22] Qi, H.J., Boyce, M.C., *Stress-Strain Behavior of Thermoplastic Polyurethane*, Massachusetts Institute of Technology, 2003.

[23] Martin, D.J., Osman, A.F., Andriani, Y., Edwards, G.A., *Thermoplastic polyurethane (TPU)-based polymer nanocomposites*, Woodhead Publishing Limited, 2012.

[24] Datta, J., Kasprzyk, P., *Thermoplastic Polyurethanes Derived from Petrochemical or Renewable Resources: A Comprehensive Review*, *Polymer Engineering and Science* (2017)

[25] Jawaid M., Khan T.A., Nasir M., Asim M., *Eco-friendly adhesives for wood and natural fiber composites: Characterization, Fabrication and Applications*, *Composites Science and Technology*, Springer, 2021.

- [26] URL: <http://tpu-material.com/2-tpu-application-examples/> (pristup 4. svibnja.2023.)
- [27] Mi, H.Y., Salick, M.R., Jing, X., Jacques, B.R., Crone, W.C., Peng, X.F., Turng, L.S., Characterization of thermoplastic polyurethane/polylactic acid (TPU/PLA) tissue engineering scaffolds fabricated by microcellular injection molding, *Materials Science & Engineering C-Materials for Biological Applications*, 33(8) (2013) 4767-4776.
- [28] Mi, H.Y., Jing, X., Napiwocki, B.N., Hagerty, B.S., Chen, G., Turng, L.S., Biocompatible, degradable thermoplastic polyurethane based on polycaprolactone-block-polytetrahydrofuran-block-polycaprolactone copolymers for soft tissue engineering, *Journal of Materials Chemistry. B, Materials for biology and medicine*, 5(22) (2017) 4137-4151.
- [29] URL : <https://www.wevolver.com/article/what-is-tpu-material-in-3d-printing-material-properties-applications-and-technologies> (pristup 4.svibnja.2023.)
- [30] Macan J., Kompozitni materijali, interna skripta za studente Fakulteta kemijskog inženjerstva i tehnologije, 2020.
- [31] URL: <https://romeorim.com/what-are-composites/> (pristup 2. veljače.2023.)
- [32] Begum, K., Islam, M.A., Natural Fiber as a substitute to Synthetic Fiber in Polymer Composites: A Review, *Research Journal of Engineering Sciences*, 2(3) (2013) 46-53.
- [34] Ichhaporia, P.K., Composite from Natural Fibers, Faculty of North Carolina State University, Raleigh, North Carolina, doktorski rad, 2008.
- [35] El Bourakadi, K., Ouragh Hassani Semlali, F.Z., Achaby, M.E., Qaiss, A.E.K., Bouhfid, R., Packaging and bionanocomposites u: Ahmed, S., *Bionanocomposites for Food Packaging Applications*, Woodhead Publishing, 2022.
- [36] Sanjay, M., Arpitha, G., Naik, L., Gopalakrishna, K., Yogesha, B., Applications of Natural Fibers and Its Composites: An Overview, *Natural Resources*, 7 (2016) 108-114.
- [37] Saxena, M., Pappu, A., Sharma, A., Haque, R., Wankhede, S., Composite Materials from Natural Resources: Recent Trends and Future Potentials u: Tesinova, P., *Advances in Composite Materials - Analysis of Natural and Man-Made Materials*, InTechOpen, 2011.

- [38] Celino, A., Freour, S., Jacquemin, F., Casari, P., The hygroscopic behavior of plant fibers: a review, *Frontiers in Chemistry*, 1 (2013)
- [39] Thangadurai, D., Suraj, S., Dabire, J., Sangeetha, A., Rahman, M., Al Tawaha, A.R., Adetunji, S., Islam, A., Shettar, M., David, R., Hospet, J., Adetunji, C., Greener Composites from Plant Fibers: Preparation, Structure, and Properties u: Kharissova, O.V., Torres-Martínez, L.M., Ildusovich Kharisov, B., *Handbook of Nanomaterials and Nanocomposites for Energy and Environmental Applications*, Springer, 2021.
- [40] Angelini, L.G., Tavarini, S., Foschi, L., Spanish Broom (*Spartium junceum L.*) as New Fiber for Biocomposites: The Effect of Crop Age and Microbial Retting on Fiber Quality, *Conference Papers in Science*, 2013.
- [41] Kovačević, Z., Jurišić, V., Grubor, M., Matin, A., Krička, T., Bischof, S., Spanish Broom (*Spartium junceum L.*) – feedstock for bioplastic and bioenergy industry, *The Holistic Approach to Environment*, 9(3) (2019) 44-52.
- [42] URL: <https://www.gardenia.net/plant/spartium-junceum-spanish-broom> (pristup 9. svibnja.2023.)
- [43] Čunko, R., Ražić, S.E., Use of Plasma Technology for Modification of Textiles, *Annual 2010/2011 of the Croatian Academy of Engineering*, 2012.
- [44] Santulli, C., Giampaoli, G., Spanish Broom Fibres Properties and Extraction for Application in Composites: A Review, *Applied Science and Engineering Progress*, 14(4) (2021) 624–631.
- [45] Juradin, S., Boko, I., Possibility of cement composite reinforcement by Spanish broom fibres, *Građevinar*, 6 (2018)
- [46] Cerchiara, T., Abruzzo, A., Ñahui Palomino, R.A., Vitali, B., De Rose, R., Chidichimo, G., Ceseracciu, L., Athanassiou, A., Saladini, B., Dalena, F., Bigucci, F., Luppi, B., Spanish Broom (*Spartium junceum L.*) fibers impregnated with vancomycin-loaded chitosan nanoparticles as new antibacterial wound dressing: Preparation, characterization and antibacterial activity , *European Journal of Pharmaceutical Sciences* , 99 (2017) 105-112.

- [47] Stefanidou, L.I., The revival of Sparto: A research on the potential of a forgotten natural fiber in today's world, University of Aegean, Syros, 2015.
- [48] Govorčin Bajsić, E., Predavanja iz kolegija Karakterizacija materijala, Sveučilište u Zagrebu, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb, 2022.
- [49] Perešin, A., Identifikacija ambalažnih polimernih materijala FTIR spektroskopijom, Sveučilište u Zagrebu, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb, završni rad, 2015.
- [50] Interni materijal iz kolegija Inženjerstvo površina, Sveučilište u Zagrebu, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, 2021.
- [51] Pintarić, H., Priprema i karakterizacija polimernih mješavina na osnovi termoplastičnog poliuretana i polilaktida, Sveučilište u Zagrebu, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb, diplomski rad, 2021.
- [52] Đonđivić, H., Modifikacija toplinskih svojstava TPU dodatkom biorazgradivog PCL, Sveučilište u Zagrebu, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb, završni rad, 2016.
- [53] Juradin, S., Vranješ, L.K., Jozić, D., Boko, I., Post-Fire Mechanical Properties of Concrete Reinforced with Spanish Broom Fibers, *Journal of Composite Science*, 5 (2021) 265.
- [54] Lage, L.G., Kawano, Y. J., TG and DTG Study of Decomposition of Commercial PUR Cellular Materials, *Journal of Applied Polymer Science*, 70 (2001) 910-919.
- [55] Lee, H.K., Ko, S.W., Structure and thermal properties of polyether polyurethane urea elastomers, *Journal of Applied Polymer Science*, 50 (1993) 1269-1280.
- [56] Katović, D., Katović, A., Antonović, A., Extraction Methods of Spanish Broom (*Spartium junceum L.*), *Drvena industrija*, 62 (4) (2011) 255-261.
- [57] Parcheta, P., Glowinska, E., Datta, J., Effect of bio-based components on the chemical structure, thermal stability and mechanical properties of green thermoplastic polyurethane elastomers, *European Polymer Journal*, 123 (2020) 109422.
- [58] Boubakri, A., Elleuch, K., Guermazi, N., Ayedi, H.F., Investigations on hygrothermal aging of thermoplastic polyurethane material, *Materials and Design*, 30 (2009) 3958–3965.

7. ŽIVOTOPIS

Leonora Pondeljak (r. Miler) [REDACTED] Od 2004.-2012. pohađa OŠ Augusta Harambašića u Zagrebu. Nakon završetka osnovne škole, 2012. godine upisuje XVIII. gimnaziju u Zagrebu. Istu završava 2016.godine i iste godine polože državnu maturu te se upisuje na preddiplomski studij Kemija i inženjerstvo materijala na Fakultetu kemijskog inženjerstva i tehnologije u Zagrebu. Stručnu praksu na preddiplomskom studiju odrađuje u Končaru- Distributivni i specijalni transformatori gdje stječe znanja o kontroli i ispitivanju brtvenih materijala koji se koriste u transformatorskoj industriji. 2021. završava preddiplomski studij obranom završnog rada pod nazivom *Najnovija saznanja o mehanizmima mikrobiološki uzrokovane korozije* pod mentorstvom prof.dr.sc. Sanje Martinez. Iste godine upisuje i diplomski studij na istoimenom smjeru i na istoimenom fakultetu. Od stranih jezika govori engleski i njemački.