

# Priprava i karakterizacija ABS kompozita ojačanih vlaknima brnistre

---

Ćosić, Ana Maria

Master's thesis / Diplomski rad

2025

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:149:577513>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2025-03-01**



Repository / Repozitorij:

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



**SVEUČILIŠTE U ZAGREBU**  
**FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE**  
**SVEUČILIŠNI DIPLOMSKI STUDIJ**

**Ana Maria Ćosić**

**DIPLOMSKI RAD**

**Zagreb, veljača 2025.**

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU  
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE  
POVJERENSTVO ZA DIPLOMSKE ISPITE

Kandidatkinja **Ana Maria Ćosić**

Predala je izrađen diplomski rad dana: 18. veljače 2025.

Povjerenstvo u sastavu:

Prof. dr. sc. Emi Govorčin Bajsić, Sveučilište u Zagrebu  
Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije  
Izv. prof. dr. sc. Ljerka Kratofil Krehula, Sveučilište u  
Zagrebu Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije  
Prof. dr. sc. Mirela Leskovic, Sveučilište u Zagrebu Fakultet  
kemijskog inženjerstva i tehnologije  
Prof. dr. sc. Igor Sutlović, Sveučilište u Zagrebu Fakultet  
kemijskog inženjerstva i tehnologije (zamjena)

povoljno je ocijenilo diplomski rad i odobrilo obranu diplomskog  
rada pred povjerenstvom u istom sastavu.

Diplomski ispit održat će se dana: 21. veljače 2025.

**SVEUČILIŠTE U ZAGREBU**  
**FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE**  
**SVEUČILIŠNI DIPLOMSKI STUDIJ**

**Ana Maria Ćosić**

**PRIPRAVA I KARAKTERIZACIJA ABS KOMPOZITA**  
**OJAČANIH VLAKNIMA BRNISTRE**

**DIPLOMSKI RAD**

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

Članovi ispitnog povjerenstva:

prof. dr. sc. Emi Govorčin Bajsić

prof. dr. sc. Mirela Leskovic

izv. prof. dr. sc. Ljerka Kratofil Krehula

**Zagreb, veljača 2025.**

*Zahvaljujem profesorici dr. sc. Emi Govorčin Bajsić i asistentu Mariu Mehešu na pruženoj pomoći, stručnim savjetima i vremenu koje su nesebično uložili tijekom izrade mog diplomskog rada.*

*Hvala mojim prijateljima na predivnim uspomenama, te na tome što su mi studentske dane učinili ljepšima i lakšima.*

*Najveće hvala mojoj obitelji na beskrajnoj ljubavi, podršci i strpljenju – ne samo tijekom ovog razdoblja, već i kroz sve životne izazove. Vaša vjera u mene i neiscrpna snaga bili su moj oslonac na svakom koraku.*

## Sažetak

U ovom radu pripremljeni su i analizirani ABS kompoziti s vlaknima brnistre u udjelima od 5, 10, 15 i 20 mas.%. Čisti ABS i kompoziti pripremljeni su u gnjetilici Brabender, nakon čega je uslijedilo prešanje na hidrauličnoj preši i karakterizacija. Korištene tehnike karakterizacije su diferencijalna pretražna kalorimetrija (DSC), termogravimetrijska analiza (TGA), infracrvena spektroskopija s Fourierovim transformacijama (FTIR) te test bubrenja. FTIR analiza nije pokazala postojanje kovalentnih veza između vlakana brnistre i ABS-a. Prema DSC analizi, dodatak vlakana smanjuje temperaturu staklastog prijelaza ( $T_g$ ) butadienske faze kod kompozita s 5 mas.% vlakana, dok se daljnjim povećanjem udjela vlakana  $T_g$  povećava, što je povezano s djelovanjem vlakana kao fizičkih barijera u pokretanju polimernih lanaca. Entalpija kristalizacije ( $\Delta H_{c1}$ ) i temperatura kristalizacije ( $T_{c1}$ ) smanjuju se s povećanjem udjela vlakana, jer vlakna otežavaju migraciju i difuziju polimernih lanaca prema površini rastućih kristala, smanjujući tako kristalnost kompozita. TG analiza pokazuje povećanje početne temperature razgradnje ( $T_{5\%}$ ) u odnosu na čisti ABS do kompozita s 10 mas.%, nakon čega dolazi do opadanja. Temperaturni interval razgradnje ( $\Delta T$ ) snižava se do kompozita s 10 mas.%, nakon čega raste s povećanjem udjela vlakana. Najveći gubitak mase pokazuje čisti ABS, a gubitak se smanjuje povećanjem udjela vlakana, dok se količina ostatka pri 600 °C povećava. Rezultati analize bubrenja pokazuju da stupanj bubrenja ( $\alpha$ ) raste s povećanjem udjela vlakana brnistre zbog povećanja hidrofilnosti kompozita.

***Ključne riječi:*** ABS, brnistra, kompozit, DSC, FTIR, TGA

## Abstract

In this study, ABS composites reinforced with *Spartium junceum* L. fibers were prepared and characterized in content of 5, 10, 15, and 20 wt. %. The neat ABS and the composites were prepared in a Brabender mixer, followed by compression with a hydraulic press and then characterized. The techniques used were differential scanning calorimetry (DSC), thermogravimetric analysis (TGA), Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), and swelling test. The FTIR analysis did not show the presence of covalent bonds between the *Spartium junceum* L. fibers and ABS polymer. According to the DSC analysis, the addition of fibers reduces the glass transition temperature ( $T_g$ ) of the butadiene phase in the composite with 5 wt.% fibers, while further increasing the fiber content results in an increase in  $T_g$ , which is associated with the role of fibers as physical barriers to polymer chain mobility. The enthalpy of crystallization ( $\Delta H_{c1}$ ) and the crystallization temperature ( $T_{c1}$ ) decrease with increasing fiber content, as the fibers hinder the migration and diffusion of polymer chains to the growing crystal surfaces, reducing the crystallinity of the composites. The TGA results show an increase in the initial decomposition temperature ( $T_{5\%}$ ) compared to the neat ABS, up to the composite with 10 wt.% fibers, after which it decreases. The thermal degradation temperature range ( $\Delta T$ ) decreases up to the 10% fiber content, after which it increases with higher fiber content. The highest mass loss occurs for the neat ABS, and the loss decreases with increasing fiber content, while the amount of residue at 600°C increases. The swelling analysis shows that the degree of swelling ( $\alpha$ ) increases with the fiber content due to the increased hydrophilicity of the composites.

**Keywords:** ABS, *Spartium junceum* L., composite, DSC, FTIR, TGA

# Sadržaj

1. Uvod .....	1
2. Teorijski dio.....	2
2.1. Polimeri .....	2
2.1.1. Homopolimeri i kopolimeri .....	3
2.1.2. Struktura polimera .....	4
2.2. Akrilonitril/butadien/stiren (ABS) .....	8
2.2.1. Proizvodnja .....	10
2.2.2. Primjena.....	12
2.3. Kompozitni materijali .....	13
2.3.1. Biokompoziti .....	16
2.4. Brnistra ( <i>Spartium junceum</i> L.).....	18
2.4.1. Mehanička svojstva .....	19
2.4.2. Dobivanje vlakana .....	20
2.5. Tehnike karakterizacije .....	21
2.5.1. Termogravimetrijska analiza (TGA) .....	21
2.5.2. Diferencijalna pretražna kalorimetrija (DSC) .....	23
2.5.3. Infracrvena spektroskopija s Fourierovim transformacijama (FTIR).....	24
3. Eksperimentalni dio .....	26
3.1. Materijali .....	26
3.2. Priprema kompozita .....	27
3.3. Karakterizacija kompozita.....	28
3.3.1. DSC analiza .....	28
3.3.2. FTIR–ATR analiza .....	29
3.3.3. TG analiza.....	30
3.3.4. Bubrenje.....	30
4. Rezultati i rasprava .....	32
4.1. FTIR analiza.....	32
4.2. DSC analiza.....	35
4.3. TG analiza .....	38
4.4. Bubrenje .....	42



5. Zaključak.....	45
Literatura.....	46

## 1. Uvod

Polimerni kompoziti ojačani vlaknima široko su primjenjivani u različitim industrijama zbog svoje čvrstoće, krutosti i prilagodljivih svojstava. Tradicionalno, sintetska vlakna poput ugljičnih, aramidnih i staklenih dominiraju u kompozitnim materijalima, no njihova proizvodnja i zbrinjavanje stvaraju ekološke izazove. Istovremeno, rastuća globalna proizvodnja plastike i akumulacija plastičnog otpada dodatno naglašavaju potrebu za održivijim alternativama. U tom kontekstu, jedan od novih smjerova razvoja industrije polimernih kompozita uključuje biokompozite – materijale u kojima su jedna ili više faza prirodnog podrijetla. Prirodna vlakna poput konoplje, bambusa, rižinih ljuskica kao i vlakana brnistre istražuju se zbog svoje biorazgradljivosti, mehaničkih svojstava i mogućnosti prilagodbe različitim polimernim matricama [1,2].

Cilj ovog rada je priprema i karakterizacija ABS kompozita ojačanih vlaknima brnistre u udjelima od 5,10,15 i 20 mas.%. Ispitan je utjecaj udjela vlakana na toplinska svojstva, kemijsku strukturu i otpornost polimera prema djelovanju otapala.

## 2. Teorijski dio

### 2.1. Polimeri

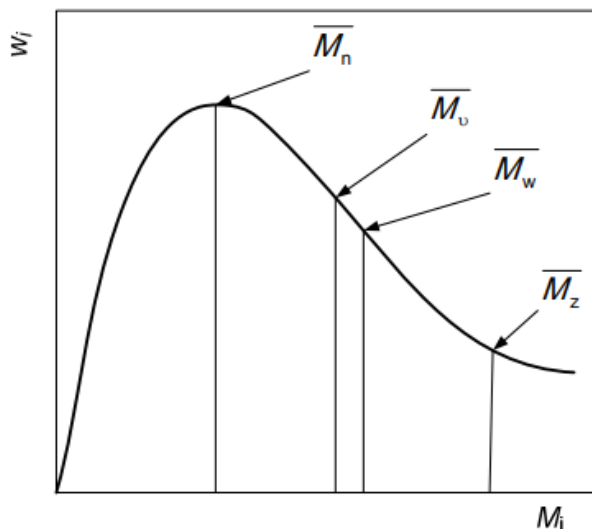
Polimeri su kemijski spojevi koji se sastoje od makromolekula čije se molekulske mase nalaze u rasponu od nekoliko stotina do nekoliko milijuna grama po molu. Makromolekule se sastoje od velikog broja ponavljajućih kemijskih jedinica, monomera, povezanih kovalentnim vezama. Naziv "polimer" potječe od grčkih riječi *poli* i *meros*, što znači "više dijelova", što ukazuje na strukturu sastavljenu od ponavljajućih jedinica. Broj ponavljajućih jedinica u polimernoj molekuli naziva se stupanj polimerizacije, DP (engl. *degree of polymerization*), pa umnožak stupnja polimerizacije i molekulske mase ponavljane jedinice,  $\overline{M}_0$ , daje molekulsku masu polimerne molekule,  $\overline{M}_n$ , prema jednadžbi 1 [1,2]:

$$\overline{M}_n = \overline{DP} \cdot \overline{M}_0 \quad (1)$$

Najopćenitija podjela polimera je na prirodne i sintetske. Prirodni polimeri potječu iz prirodnih izvora kao što su biljke, životinje i mikroorganizmi i mogu se podijeliti na proteine (kolagen, keratin, elastin), polisaharide (celuloza, amiloza, hitin) i polinukleotide (DNA i RNA) [3]. Sintetski polimeri se proizvode u laboratoriju putem kemijskih reakcija polimerizacije kako bi se dobio poželjan proizvod industrijskog značaja, a najčešće se koriste polietilen, polipropilen, polistiren i dr. [2].

Jedna od karakteristika kojom se opisuju sintetski i neki prirodni polimeri je disperznost, svojstvo koje opisuje koliko su polimerni lanci unutar polimera različiti u duljini i masi, a posljedica je statističke prirode tijekom ukupne reakcije polimerizacije. Naime, sintetski polimeri su polidisperzni, jer se sastoje od makromolekula s različitim brojem ponavljajućih jedinica, a time i različitih molekulskih masa. To znači da polimerni lanci nisu uniformni s obzirom na molekulsku masu, što utječe na fizikalno-kemijska svojstva polimera. Zbog toga se sintetski polimeri karakteriziraju s dva statistička parametra: prosječnom molekulskom masom i krivuljom raspodjele molekulskih masa. Najčešće korišteni su brojčani, maseni, viskozni prosjek i viši prosjeci relativnih molekulskih masa. Disperznost se definira kao omjer masenog ( $M_w$ ) i brojčanog ( $M_n$ ) prosjeka molekulskih masa. Za uniformne sustave vrijedi ( $M_w$ )  $\cong$  ( $M_n$ ), a sustav je

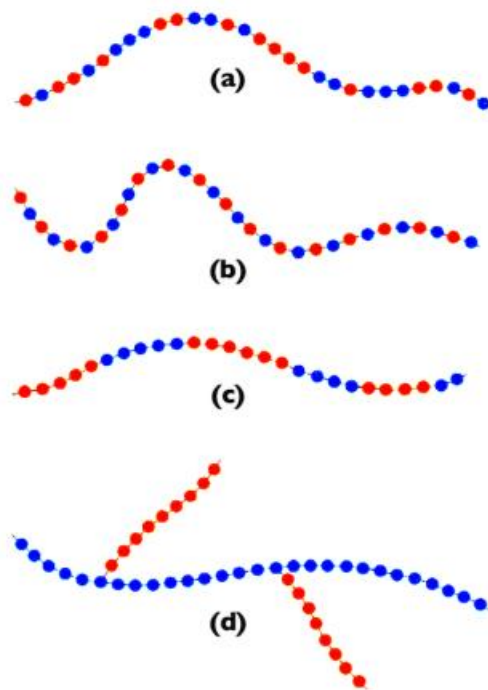
polidisperzniji što je njihova razlika veća. Najbolju predodžbu o disperznosti polimernog sustava ipak daje krivulja raspodjele molekulskih masa, koja predstavlja grafički prikaz ovisnosti udjela molekula određene molekulske mase o molekulskoj masi (slika 1) [4,5].



Slika 1. Diferencijalna krivulja raspodjele molekulskih masa [6]

### 2.1.1. Homopolimeri i kopolimeri

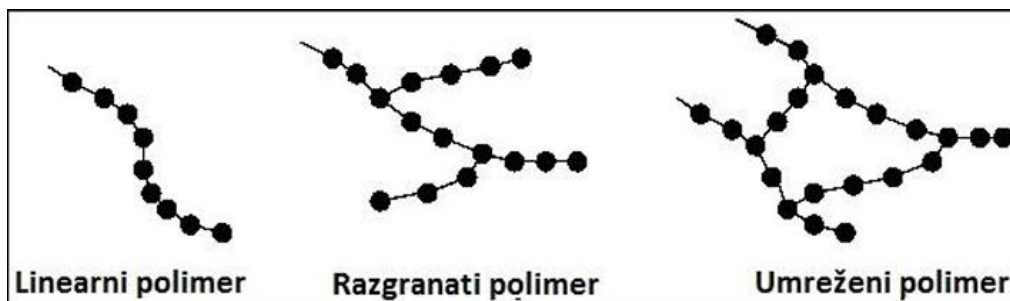
S obzirom na broj tipova ponavljajućih jedinica u polimeru razlikuju se homopolimeri i kopolimeri. Homopolimeri su polimeri izvedeni iz jedne vrste monomera, što znači da se sastoje od jedne vrste ponavljajućih jedinica. Za razliku od toga, kopolimer se dobije polimerizacijom dvaju ili više vrsta monomera te sadrži dvije ili više vrsta ponavljajućih jedinica. Prema rasporedu ponavljajućih jedinica duž lanca makromolekule, kopolimeri se mogu podijeliti na statističke, alternirajuće, blok i cijepljene kopolimere (slika 2). Kod statističkih kopolimera su ponavljajuće jedinice nasumično raspoređene prema statističkim zakonima, dok je kod alternirajućih raspored ponavljajućih jedinica pravilan. Blok kopolimeri sadrže duže nizove istih tipova ponavljajućih jedinica, dok je kod cijepljenih kopolimera jedan tip ponavljajućih jedinica vezan kao bočni lanac na osnovni lanac drugog tipa ponavljajućih jedinica [4].



Slika 2. Shematski prikaz različitih tipova kopolimera: a) statistički, b) alternirajući, c) blok, d) cijepljeni [7]

### 2.1.2. Struktura polimera

Prema makroskopskoj strukturi polimeri mogu biti linearni, razgranati i umreženi, a prikaz pojedinih struktura se nalazi na slici 3.



Slika 3. Shematski prikaz polimera klasificiranih prema makroskopskoj strukturi [8]

Prema nadmolekularnoj strukturi polimeri mogu biti amorfni, kristalni i kapljevit kristali.

Amorfni polimeri imaju polimerne lance raspoređene na nasumičan, nepravilan način, bez pravilnog obrasca. Za razliku od toga, molekule u kristalnom polimeru su orijentirane u pravilnom, ponavljajućem obrascu. Međutim, većina polimera nije 100% kristalna, zbog čega se opisuju kao kristalasti materijali, koji sadrže i amorfna i kristalna područja unutar svoje strukture. Stupanj kristalnosti u molekuli ovisi o karakteristikama polimera, pa tako polimerni lanci s velikim bočnim skupinama ne mogu formirati kristalne faze. Osim toga, postotak kristalnosti u velikoj mjeri ovisi o načinu obrade. Neki polimeri, poput polietilena, brzo kristaliziraju i postižu visoke razine kristaliničnosti, dok drugi, poput poliester, zahtijevaju sporo hlađenje kako bi se kristalizirali – ako se brzo hladi, PET poliester ostaje amorfan. Veći udio kristalne faze doprinosi većoj čvrstoći, tvrdoći i gustoći, dok veći udio amorfne faze rezultira većom elastičnošću i duktilnošću materijala [1,9,10].

Općenito, kristalni i amorfni polimeri imaju nekoliko karakterističnih razlika. Amorfni polimeri kao i amorfne faze kristalastih polimera, karakteriziraju se temperaturom staklastog prijelaza,  $T_g$  – temperaturom pri kojoj se prevode iz staklastog stanja (krutog) u viskoelastično stanje (gumasto). Ispod temperature staklastog prijelaza polimerni lanci se ne mogu kretati i "zamrznuti" su te amorfni polimeri u tom stanju imaju mnoga svojstva slična svojstvima običnog anorganskog stakla, uključujući tvrdoću, krutost, lomljivost i prozirnost. Za pokretanje polimernih lanaca potrebna je toplinska energija pa temperatura staklastog prijelaza označava početak njihovog gibanja. Kristalni polimeri i kristalne faze kristalastih polimera se karakteriziraju temperaturom taljenja,  $T_m$ , pri kojoj se kristalna struktura tali i prelazi u stanje taline. Za razliku od  $T_g$ , koja je često raspon temperatura, temperatura taljenja je predvidljiva i reverzibilna – ispod te temperature materijal ima kristalnu strukturu, a iznad je u amorfnom stanju. Kristalni polimeri su kruti i općenito otporniji na otapala i kemikalije od amorfni polimera, a daljnja poboljšanja ovih svojstava mogu se postići povećanjem međumolekulskih sila odabirom visoko polarnih polimera ili procesom orijentacije ili izvlačenja tijekom prerade [1,4].

Prema osnovnoj molekularnoj strukturi i prema mehaničkim svojstvima, polimeri se mogu podijeliti na plastomere, duromere, elastomere i termoplastične elastomere [4].

### 2.1.2.1. Plastomeri

Plastomeri su linearni ili razgranati polimeri čije su makromolekule povezane isključivo sekundarnim vezama. Nadmolekulska struktura im je amorfna ili kristalasta, a temperature staklastog prijelaza i taljenja ovise o jačini sekundarnih veza te su jače ukoliko su između lanaca prisutne vodikove ili dipol-dipol veze a slabije ako su prisutne samo disperzijske sile. Zagrijavanjem se povećava kinetička energija makromolekula, što omogućuje lancima da se gibaju i klize jedni preko drugih što dovodi do najprije omekšavanja a zatim i taljenja (kristalastog) polimera. U takvom stanju je plastomer moguće oblikovati kroz procese injekcijskog prešanja, ekstruzije ili termoformiranja. Hlađenjem se veze između makromolekula ponovno uspostavljaju i polimer prelazi u čvrsto stanje. Iako su sekundarne sile prisutne u plastomerima slabije nego privlačne sile prisutne u metalima ili keramici, zbog velikih molekulskih masa makromolekula plastomeri imaju dobra mehanička svojstva pogodna za različite primjene, a s obzirom da se mogu obrađivati na više načina iz njih je moguće dobiti složene oblike različitih polimernih proizvoda. Zbog mogućnosti reverzibilnog zagrijavanja i hlađenja plastomeri se mogu reciklirati, no treba imati na umu da nakon određenog broja ciklusa može doći do pucanja polimernih lanaca i općenito smanjenja mehaničkih svojstava [4,10]. Više od 70% plastomera čine polietileni, polipropilen, poli(vinil-klorid), polistiren i poli(etilen-tereftalat) [11].

### 2.1.2.2. Duromeri

Duromeri su visoko umreženi polimeri u kojima su polimerni lanci povezani kovalentnim vezama. Početni materijal je smola, viskozna kapljevina koja je smjesa monomera ili oligomera, a koja u reakciji s umreživalom ili samo pod utjecajem topline daje umreženi tj. očvršnuti polimer. Kako proces očvršćavanja napreduje, reakcije se ubrzavaju a raspoloživi volumen unutar molekule se smanjuje što rezultira manjom pokretljivošću molekula i povećanjem viskoznosti. Napredovanje reakcija uzrokuje daljnje oslobađanje topline, a daljnje zagrijavanje uzrokuje dodatno umrežavanje dok smola potpuno ne očvršne. Zbog karaktera primarnih veza kojima su molekule međusobno povezane, jednom očvršnuti polimer se više ne može omekšati i rastaliti, zbog čega je ovu vrstu polimera samo u fazi dobivanja (u fazi smole) moguće preoblikovati u potreban oblik. Iz istog razloga posjeduju veću čvrstoću, izdržljivost i kemijsku kao i toplinsku otpornost od plastomera.

Najčešće korišteni duromeri su fenol-formaldehidi, nezasićeni poliesteri, epoksidne smole i poliuretani [12,13,14].

### 2.1.2.3. Elastomeri

Za razliku od duromera, elastomeri su djelomično (rahlo) umreženi polimeri, što znači da su samo određeni segmenti polimernog lanca povezani kovalentnim vezama, a da su većinom prisutne sekundarne veze. Staklište im je niže od sobne temperature, što znači da su na temperaturi primjene sastavljeni od dugih, fleksibilnih i zapetljanih lanaca, koji pod utjecajem naprezanja lako klize jedni preko drugih. Međutim, prisutnost kovalentnih veza onemogućava trajnu deformaciju – prestankom djelovanja sile lanci se potaknuti entropijom vraćaju u prvobitno stanje. Elastomeri se na sobnoj temperaturi mogu rastegnuti na duljinu barem dvostruko veću od prvotne i vraćaju se na izvornu u relativno kratkom vremenskom periodu. Zbog svoje strukture oni su netaljivi i netopljivi, ali bubre. Prirodna guma je prvi korišteni elastomer, dobiven vulkanizacijom (umrežavanjem) mliječnog lateksa iz stabla *Hevea Brasiliensis*. Prirodna guma ima zadovoljavajuću otpornost na trenje, zamor i abraziju ali nisku otpornost na sunčevu svjetlost, toplinu i ulja, zbog čega su se razvile sintetske gume. Sintetske gume se uglavnom dobivaju iz nusproizvoda nafte, a u usporedbi s prirodnom gumom imaju veću otpornost na kemikalije, benzin te primjenu u širem temperaturnom intervalu. Najpoznatije sintetske gume su one na bazi stiren-butadienskih, butadienskih i poli(izobuten/izopren) kaučuka [11,15,16].

### 2.1.2.4. Termoplastični elastomeri

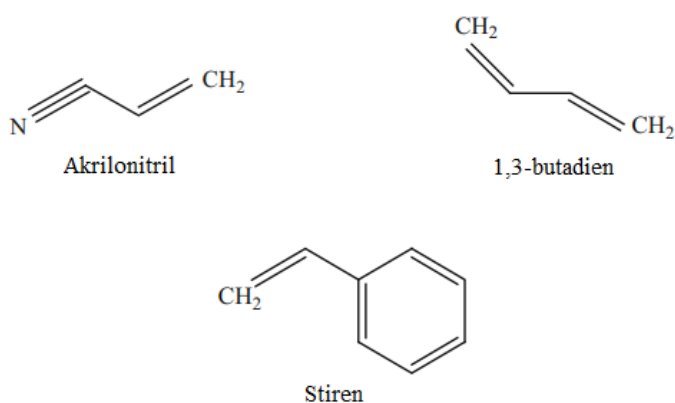
Termoplastični elastomeri su posebna skupina polimera koja kombinira svojstva elastomera i plastomera. Posjeduju mehanička svojstva elastomera, poput elastičnosti, savitljivosti i fleksibilnosti i procesna svojstva plastomera, koja omogućavaju pripremu bez vulkanizacije i preradu konvencionalnim postupcima poput ekstruzije i injekcijskog prešanja. Glavni razlog takvom ponašanju je u njihovoj strukturi. Elastoplastomeri su najčešće blok kopolimeri koji sadrže termoplastične segmente i elastomerne segmente povezane kovalentnim vezama. Iako su kovalentno vezani, ovi segmenti su kemijski nekompatibilni što uzrokuje njihovo razdvajanje u zasebne faze: termoplastični segmenti imaju tendenciju aglomeracije čime formiraju tvrde, čvrste



domene, a elastomerni lanci se pri tome isprepliću i dolazi do tzv. fizikalnog umrežavanja. Fizikalno umrežavanje je toplinski reverzibilno: zagrijavanjem se krute domene tope, omogućavajući materijalu da teče, a hlađenjem kruti segmenti ponovno formiraju domene, čime se materijalu vraćaju elastična i gumena svojstva [17].

## 2.2. Akrolonitril/butadien/stiren (ABS)

ABS je amorfni kopolimer akrilonitrila, butadiena i stirena, čije su strukture prikazane na slici 4.



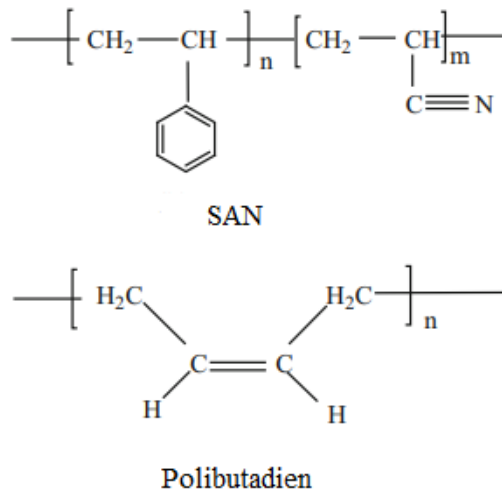
Slika 4. Struktura monomera akrilonitrila, butadiena i stirena [19]

Stiren-akrolonitril (SAN) kopolimeri dostupni su od 1940-ih s ciljem da se poboljšaju svojstva polistirena, konkretno žilavost i kemijska otpornost prema utjecajima detrdženata, mazivih ulja, naftnih derivata te vodenih otopina kiselina i lužina. Ipak, SAN kopolimeri pokazuju određena ograničenja u pogledu otpornosti na udarce i žilavosti, zbog čega je proizveden ABS, koji kombinira svojstva sva tri monomera: akrilonitril osigurava toplinsku i kemijsku postojanost i tvrdoću površine, butadien pridonosi žilavošću i otpornosti na udarno opterećenje, a stiren osigurava dobru preradljivost, sjaj i čvrstoću (slika 5) [19,20,21].



Slika 5. Doprinos pojedinih monomera u ABS-u [22]

Sustavnom polimerizacijom spomenutih monomera, o kojoj će biti riječi kasnije, nastali ABS ima dvije faze: kontinuiranu stiren-akrilonitril (SAN) fazu i dispergiranu fazu polibutaidena, čije su strukture prikazane na slici 6 [18]. Na svojstva ABS-a najviše utječu omjeri monomera i njegova molekulska i morfološka struktura, a veliku ulogu ima i vrsta aditiva korištenih tijekom proizvodnje. To omogućuje dosta fleksibilnosti u dizajnu proizvoda i stoga postoji veliki broj komercijalnih tipova ABS-a. Komercijalno dostupni tipovi nude različite karakteristike kao što su srednji do visoki udar, niski do visoki površinski sjaj i različite otpornosti na izobličenja pod utjecajem topline [18, 21].



Slika 6. SAN i butadienska faza ABS-a [18]

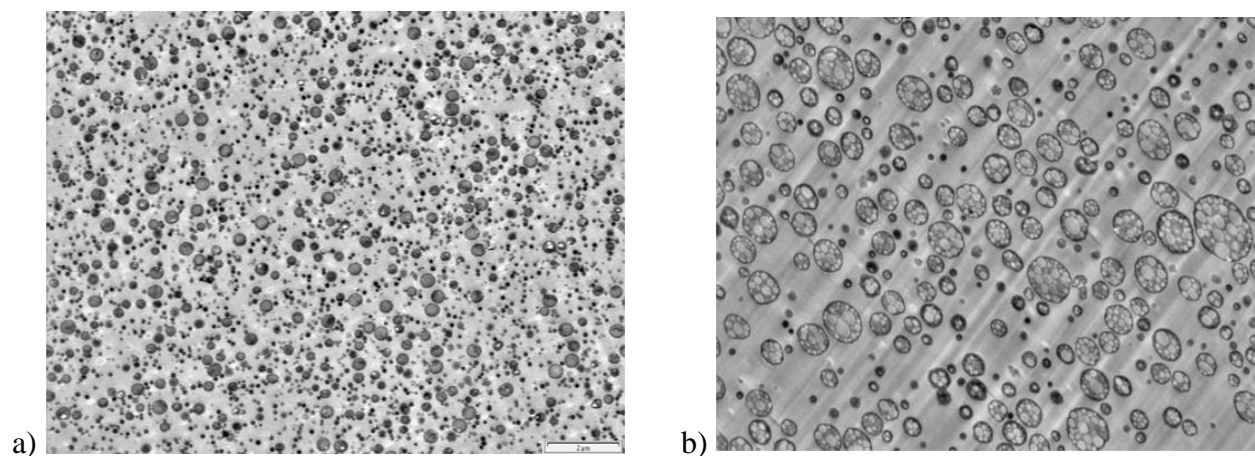
Općenito, ABS polimeri pokazuju dobru otpornost na udarce uz visoku žilavost, tvrdoću i krutost, mogu se lako oblikovati u konačne proizvode korištenjem konvencionalnih procesa prerade i lagani su. Nedostatci uključuju slabu otpornost na neka otapala, relativno nisku trajnu radnu temperaturu (70–80°C), nisku dielektričnu čvrstoću, nedovoljnu postojanost prema atmosferilijama i fotooksidaciji te laku zapaljivost. Što se tiče otpornosti na otapala, ABS je otporan na parafinska otapala te biljna i životinjska ulja, ali je zbog polarnosti nitrilne skupine osjetljiv na aceton, kloroform i estere [18,20,21]. Uzrok slaboj otpornosti na vanjske uvjete su dvostruke veze koje potječu od polibutadiena, zbog čega on često zamjenjuje sa etilen-propilendienskim (EPDM) elastomerom [20]. Otpornost na visoke temperature može se poboljšati kombiniranjem s polikarbonatom u obliku polimerne mješavine (ABS/PC) [18]. Također su česte mješavine ABS-a s poli(vinil-kloridom) (ABS/PVC) radi poboljšanja otpornosti na zapaljenje, gdje klor iz PVC-a djeluje kao usporivači gorenja [22].

Važno je reći da konačna svojstva ABS-a ovise o uvjetima pod kojima se materijal obrađuje u konačni proizvod, pa će tako oblikovanje na visokoj temperaturi poboljšati sjaj i otpornost proizvoda na toplinu, dok će oblikovanje na niskoj temperaturi poboljšati otpornost na udarce i čvrstoću [20].

### **2.2.1. Proizvodnja**

ABS se najčešće proizvodi na dva načina: polimerizacijom u masi i emulzijskom polimerizacijom. Polimerizacija u masi započinje pripremom otopine polibutadiena u akrilonitril i stiren monomeru. Na samom početku reakcije polimerizacije prisutne su dvije faze, kopolimer akrilonitrila i butadiena i otopina gume u monomeru, koja prevladava. Kako polimerizacija napreduje, raste volumen kopolimerne faze i dolazi do inverzije faza, pri čemu čestice gume postaju raspršene u kontinuiranoj kopolimernoj fazi. Istovremeno se znatno povećava viskoznost sustava što može predstavljati ograničenje pri postizanju maksimalnog stupnja konverzije monomera u polimer. Ovaj postupak je u odnosu na postupak emulzijske polimerizacije ekološki prihvatljiviji, budući da nema vodene faze koja zahtijeva poseban tretman i koristi općenito manje aditiva. Također, produkt je svijetle boje što olakšava kasnije bojenje i zahtijeva manju količinu boje, za razliku od produkta žućkaste boje koji se dobije emulzijskom polimerizacijom, a potječe od emulgatora [23, 24, 25].

Emulzijska polimerizacija se provodi u dva koraka. U prvom koraku se polimerizacijom u vodenoj emulziji dobiva polibutadienski lateks, a željena veličina čestica dobiva se ili izravnim rastom tijekom polimerizacije ili putem procesa aglomeracije nakon polimerizacije. U drugom koraku se stiren i akrilonitril miješaju u odgovarajućem omjeru i graftiraju na lateks polibutadiena. Nastali ABS se obnavlja koagulacijom ABS lateksa dodavanjem sredstva za destabilizaciju. Miješanje i prijenos topline ovdje se lakše postižu zbog manje viskoznosti i dobrih toplinskih svojstava vode. Kod ova dva procesa dobije se različita morfologija produkta, pa se tako polimerizacijom u masi dobiju veće čestice gume koje sadržavaju stiren-akrilonitril okluzije, dok se emulzijskom polimerizacijom dobiju gušće i sitnije čestice (slika 7). Ova morfologija je potrebna ukoliko se traži visoki sjaj ABS-a, dok se ABS s većim česticama gume koristi u automobilske industriji u onim primjenama u kojima je potreban materijal niskog sjaja. Sjaj materijala ovisi i o površini kalupa ili valjka tijekom oblikovanja/obrade – ako je kalup vrlo poliran, površina ABS-a će biti glađa što će rezultirati većim sjajem, a isti rezultat imat će i korištenje poliranih valjaka tijekom obrade [24, 25, 26].



*Slika 7.* Morfologija ABS-a dobivenog a) emulzijskom polimerizacijom i b) polimerizacijom u masi [25]

### 2.2.2. Primjena

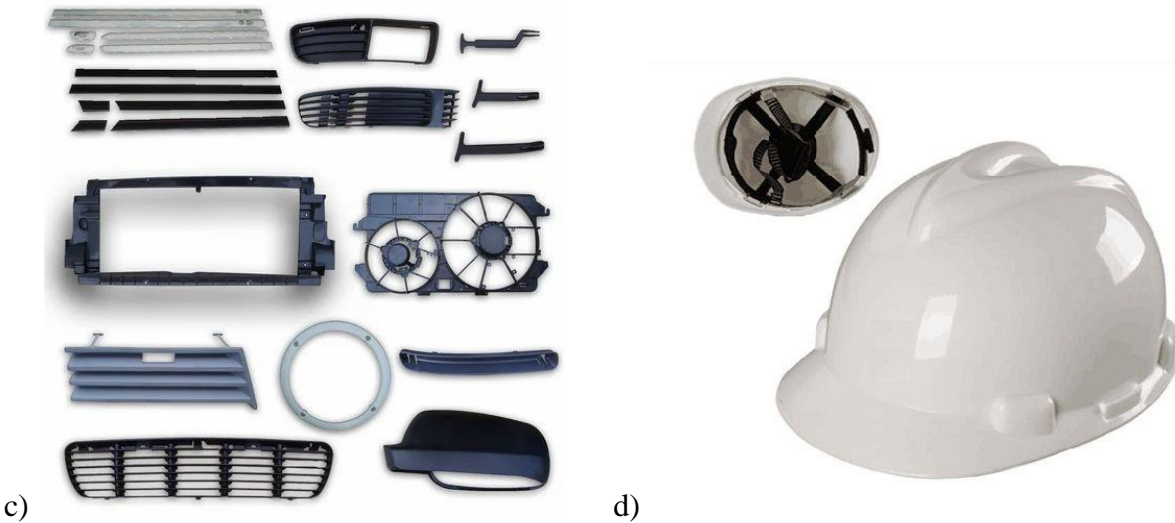
Akrilonitril/butadien/stiren zbog svojih dobrih svojstava ima vrlo široku primjenu. Najviše se primjenjuje u izradi kućišta kućanskih aparata i alata, kao što su usisavači, mikseri, sušila za kosu, šivaći strojevi, bušilice, brusilice i kosilice. U hladnjaku se koristi za izradu unutrašnjih obloga, a transparentni ABS za izradu ladica. Drugo najveće tržište je automobilska industrija: koristi se za različite unutarnje i vanjske komponente automobila, a primjeri uključuju instrumentalne ploče, konzole, kućišta ogledala, obloge vrata, kućišta svjetala, rešetke hladnjaka. Zbog otpornosti na udarce i dobrih električnih izolacijskih svojstava ABS veliku primjenu nalazi i u proizvodnji elektronike, kao što su računalne tipkovnice, miševi, daljinski upravljači, kućišta za telefone i audio/video opremu. Ukoliko se adekvatno zaštiti od utjecaja UV zraka, npr. dodatkom UV stabilizatora ili zaštitnim UV premazima, ABS se koristi i u proizvodnji sportske i rekreacijske opreme kao što su skateboardi i bicikli te zaštitne opreme, npr. kacige [24,27,28]. Fotografije nekih primjena prikazane su na slici 8.



a)



b)



Slika 8. Primjena ABS-a:

a) kućanski aparati, b) elektronika, c) dijelovi automobila, d) zaštitna oprema [22, 28, 29, 30]

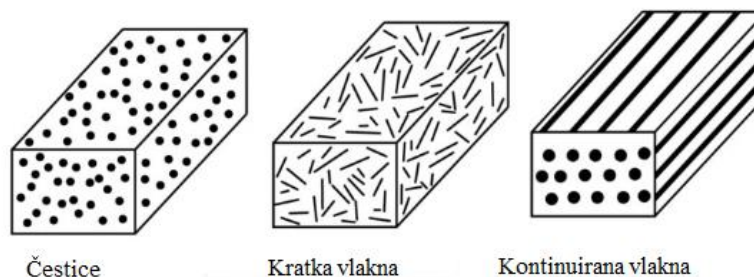
### 2.3. Kompozitni materijali

Kompozitni materijali sastavljeni su od dvaju ili više različitih komponenti, s dobro definiranom granicom između njih. Pri tome jedna od komponenti čini kontinuiranu fazu, maticu, koja obuhvaća jednu ili više preostalih komponenti, punila, koja čine diskontinuiranu fazu. Ideja za razvoj kompozita bila je ujediniti svojstva dvaju ili više materijala u jednom proizvodu ili razviti materijal s još boljim svojstvima od svojstava pojedinih komponenata njihovim sinergističkim učinkom. Jedan svakodnevni primjer kompozitnog materijala jest beton, koji se sastoji od cementne matice punjene pijeskom i šljunkom. Također, poznato je da su Egipćani za izradu cigli za izgradnju kuća i drugih građevina koristili mješavinu blata i slame, koja djeluje kao punilo [12, 31].

Kombinacije materijala su razne, pa tako matrice mogu biti polimerne, metalne ili keramičke, a punila su najčešće u obliku vlakana; razlikujemo ugljična, staklena, keramička, aramidna, polietilenska i biljna vlakna. Osim vrste vlakana, na svojstva kompozita veliki utjecaj imaju i orijentacija i usmjerenost vlakana, pa tako ona mogu biti poredana jednosmjerno i biti kontinuirana ili diskontinuirana (kratka) ili orijentirana nasumično, kad je riječ isključivo o kratkim vlaknima.

Osim vlakana, koriste se i čestična punila, kao što su čestice čađe ili minerala [12]. Shematski prikaz kompozitnih materijala ojačanih česticama i vlaknima nalazi se na slici 9.

Čestična punila se obično dodaju za povećanje modula elastičnosti, smanjenje rastezljivosti i smanjenje propusnosti na plinove i kapljevine, dok kompoziti ojačani vlaknima imaju poboljšanu čvrstoću i tvrdoću. Punila se mogu dodavati i samo radi smanjenja konačne cijene materijala i tad govorimo o tzv. *ekstenderima*, npr. kreda ili čađa [12].



Slika 9. Shematski prikaz kompozita ojačanih česticama, nasumično orijentiranim diskontinuiranim vlaknima i jednosmjernim kontinuiranim vlaknima [32, prilagođeno]

U kompozitnim materijalima jako su važna svojstva granične površine između matice i punila jer se tu odvijaju sva međudjelovanja između ovih dviju faza. Općenito je cilj postići dobra međudjelovanja (jake interakcije) između matice i punila, jer o tome, između ostalog, ovisi mehanička svojstva kompozitnog materijala. Jakost interakcija se opisuje adhezijom, koja se definira kao rad koji je potreban za razdvajanje dviju faza na graničnoj površini – što je taj rad veći, bit će potrebna veća energija za razdvajanje dviju faza i pucanje materijala. Ipak, treba voditi računa da prevelika vrijednost adhezije može dovesti do pucanja u samoj matici ili punilu. Zbog toga je važno interakcije između matice i punila optimirati za svaki materijal ovisno o njegovoj primjeni [12, 33].

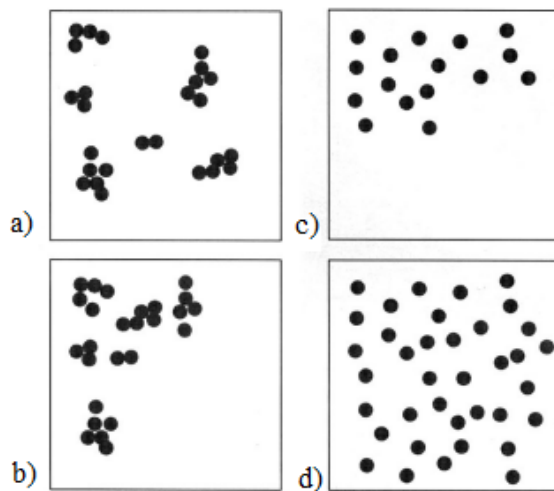
Prvi uvjet za optimalnu adheziju je dobro kvašenje punila maticom, koje se opisuje Youngovom jednačinom (jednačina 2) [12]:

$$\gamma_{SG} = \gamma_{SL} + \gamma_{LG} \cdot \cos\theta \quad (2)$$

$$\cos\theta = \frac{\gamma_{SG} - \gamma_{SL}}{\gamma_{LG}} \quad (3)$$

gdje je  $\gamma_{SG}$  površinska energija čvrste tvari,  $\gamma_{LG}$  površinska energija kapljevine, a  $\gamma_{SL}$  energija na graničnoj površini čvrste tvari i kapljevine. Da bi se postiglo potpuno kvašenje kontaktni kut treba biti jednak nuli što bi, prema jednadžbi 3, značilo da je za smanjenje kontaktnog kuta potrebno povećati površinsku energiju čvrste tvari te smanjiti površinsku energiju kapljevine i energiju na graničnoj površini između čvrste tvari i kapljevine. U praksi se obično za smanjenje kontaktnog kuta povećava površinska energija punila modifikacijom njegove površine. Ukoliko se radi o polimernoj matici, kao sredstva za modifikaciju površine punila koriste se organosilikonski spojevi, organotitanati i cirkonati, aluminati i cirkoaluminati, masne kiseline i dr. [12, 34].

Adhezija tj. kvašenje utječe i na raspodjelu i dispergiranost punila u matici, pri čemu raspodjela opisuje homogenost kroz uzorak, a dispergiranost opisuje nivo alomeriranosti punila (slika 10). Ukoliko je adhezija optimalna, punilo će biti jednoliko raspodijeljeno po matici i neće dolaziti do aglomeracije njegovih čestica. Aglomeracijom se smanjuje ukupna dodirna površina između matice i punila, a dodatno, obzirom da su aglomerati mehanički slabiji od pojedinih čestica punila, oni postaju mjesta popuštanja ili pucanja kompozitnog materijala [12, 34].



Slika 10. Raspodjela i dispergiranost punila u matici:

- a) dobra raspodjela i slaba dispergiranost punila, b) slaba raspodjela i slaba dispergiranost punila,
- c) slaba raspodjela ali dobra dispergiranost, d) dobra raspodjela i dobra dispergiranost punila [34]



Najznačajnija prednost kompozitnih materijala su visoke vrijednosti specifičnog modula elastičnosti ( $E / \rho$ ) i specifične čvrstoće ( $\sigma / \rho$ ), što omogućuje stvaranje laganih ali otpornih struktura polimera koje su idealne za primjenu u industrijama gdje je smanjenje težine ključno, poput zrakoplovstva i automobilske industrije [12, 35].

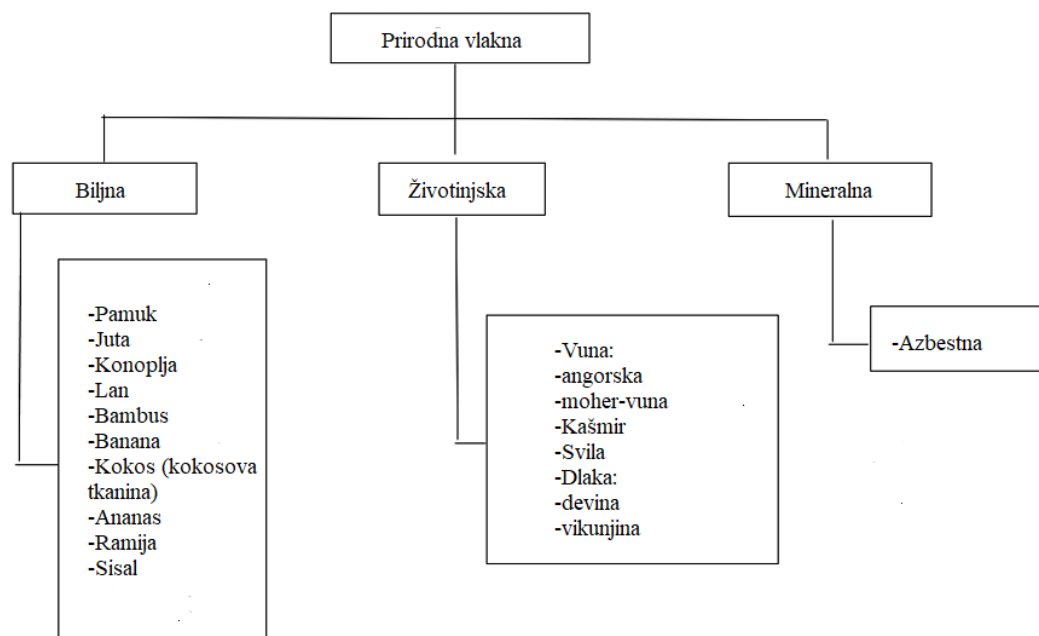
### **2.3.1. Biokompoziti**

Biokompoziti predstavljaju relativno noviju vrstu materijala kod kojih su jedna ili više faza prirodnog podrijetla. Ukoliko su obje faze biorazgradljive radi se o tzv. zelenom kompozitu [36, 37].

S obzirom na polimernu matricu, pod "bio" kategoriju ubrajaju se:

- ❖ prirodni polimeri ekstrahirani iz obnovljivih izvora, kao što su škrob, celuloza, proteini ili hitin
- ❖ polimeri koje proizvode mikrobi, kao što su poli(hidroksialkanoati)
- ❖ polimeri sintetizirani putem kemijskih ili enzimskih procesa, čiji su monomeri dobiveni iz obnovljivih izvora, kao što su poli(laktidi) ili obnovljive epoksidne smole sintetizirane iz biljnih ulja
- ❖ reciklirani sintetski polimeri koji se mogu nadograditi za nove primjene dodavanjem prirodnih ojačanja [36].

Kao "zeleno" ojačanje koriste se prirodna vlakna, koja se mogu podijeliti na biljna, životinjska i mineralna vlakna (slika 11). Glavne komponente svih biljnih vlakana su celuloza, lignin i matriks polisaharidi pektin i hemiceluloza uz tzv. ne-strukturne sastojke, tzv. ekstraktive: voskovi, anorganske soli i dušični spojevi [38,39].



Slika 11. Podjela prirodnih vlakana [40, prilagođeno]

Glavni problem kod upotrebe prirodnih vlakana je njihova higroskopna i hidrofilna priroda. Osim što vlaga direktno utječe na smanjenje mehaničkih svojstava biokompozita mekšanjem vlakana, može doći i do problema u mikrostrukturi biokompozita: za proizvode oblikovane injekcijskim prešanjem vlaga tijekom obrade uzrokuje stvaranje plinova koji ostaju zarobljeni unutar šupljine kalupa zbog čega se stvara porozna struktura. Hidrofilni karakter vlakana predstavlja izazov u kreiranju optimalne međufazne površine matrica/punilo, budući da su polimerne matice hidrofobne. Za poboljšanje interakcije matica-vlakna vlakna se kemijski ili fizikalno modificiraju. Kemijska modifikacija uključuje uklanjanje voska, uklanjanje masti, delignifikaciju, izbjeljivanje, acetilaciju, cianoacetilaciju i graftiranje, a u svim procesima cilj je povećati kompatibilnost polimerne matice i celuloznih vlakana. Fizikalni tretmani mijenjaju površinska i strukturalna svojstva vlakana bez korištenja kemijskih agenata i uključuju korona tretman, plazma tretman, toplinsku obradu i obradu parom. Varijabilnost u svojstvima vlakana predstavlja ograničenje upotrebe ovih kompozita u pogledu industrijske proizvodnje. Naime, kvaliteta i svojstva vlakana ovise o sezoni žetve te o uvjetima, mjestu i razdoblju rasta, što za posljedicu može imati neujednačena svojstva istovrsnih kompozita [41,42,43].

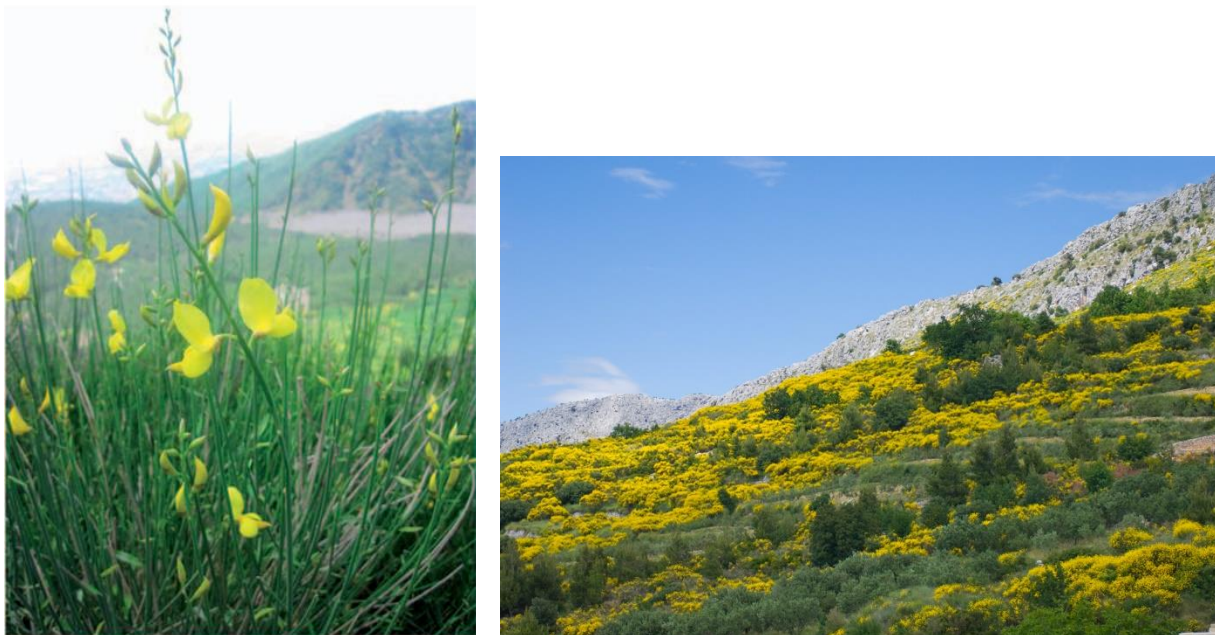
Glavna prednost prirodnih vlakana je povoljan utjecaj na okoliš i biorazgradljivost, što je i glavni cilj kod proizvodnje biokompozita, a tu su još i:

- ❖ relativno niska cijena
- ❖ niska gustoća i težina,
- ❖ visoka žilavost
- ❖ prihvatljiva specifična čvrstoća
- ❖ smanjena abrazivnost prema alatima za obradu
- ❖ minimalni zdravstveni rizici [43,44].

U današnje vrijeme većina biokompozita sastoji se od sintetske polimerne matice u kombinaciji s prirodnim vlaknima, uglavnom zbog bolje mehaničke stabilnosti, niže cijene proizvodnje i lakše prilagodbe postojećim proizvodnim procesima u odnosu na potpuno zelene kompozite. Što se tiče usporedbe s konvencionalnim kompozitima, oni još uvijek dominiraju na tržištu, no uočljiv je porast upotrebe biokompozita, ponajviše zbog povećanja cijena sirove nafte i ograničenih zamjenskih izvora energije te državnih regulativa koje favoriziraju veću upotrebu obnovljivih materijala [37,44].

#### **2.4. Brnistra (*Spartium junceum* L.)**

Brnistra je grmolika višegodišnja biljka iz porodice mahunarki. Uglavnom raste u mediteranskim zemljama, pa se može naći na jadranskoj obali i po hrvatskim otocima, ali i u jugozapadnoj Aziji te sjeverozapadnoj Africi. Raste spontano na brežuljkastim tlima do 1-1,5 m visine, a stariji primjerci mogu se razviti u manja stabla visine 4-5 m. Vrlo je otporna, pa jednako dobro uspijeva u svježem i vlažnom i suhom i sjenovitom tlu i kamenjarima, pridonoseći smanjenju erozije i rizika od ispiranja hranjivih tvari. Jednom zasađena se može koristiti tijekom razdoblja do dvadeset godina, što predstavlja prednost u usporedbi s lanom i konopljom koji svake godine zahtijevaju kvalitetno tlo. Između svibnja i srpnja cvjeta intenzivno žutom bojom, a mahune joj sazrijevaju između kolovoza i listopada. U prošlosti su se vlakna brnistre uglavnom koristila za grubu tkaninu i užad a danas se koriste kao vlakna slična lanenima u proizvodnji tehničkog tekstila te u izradi kompozitnih materijala kao prirodna ojačavala [45-47].



*Slika 12.* Brnistra u cvatu [45, 48]

#### **2.4.1. Mehanička svojstva**

Saznanja o mehaničkim svojstvima brnistre mogu se pronaći u radu Angelinia i suradnika [49] koji su uspoređivali svojstva vlakana brnistre sa Ramie vlaknima. Prema rezultatima za vlakna brnistre modul elastičnosti iznosi 21,595 GPa a čvrstoća 400-750 MPa, što omogućuje njihovo korištenje kao ojačanja u matricama niske krutosti, poput neorijentiranih staklastih ili kristalnih polimera (čije su tipične vrijednosti krutosti i čvrstoće 1-3 GPa odnosno 20-80 MPa).

U usporedbi ovih vlakana sa sintetskim, sintetska vlakna poput E-stakla i ugljika prednjače no treba reći da bi usporedba temeljena na specifičnim svojstvima značajno smanjila razliku između stakla (specifična gustoća 2,6 g/ml) i prirodnih vlakana (gustoća 1,45 g/ml). Iz toga se može zaključiti da biljna vlakna mogu djelomično zamijeniti sintetska bar u primjenama gdje mehanička svojstva nisu primarni cilj, nego se uzima u obzir i utjecaj na okoliš.

## 2.4.2. Dobivanje vlakana

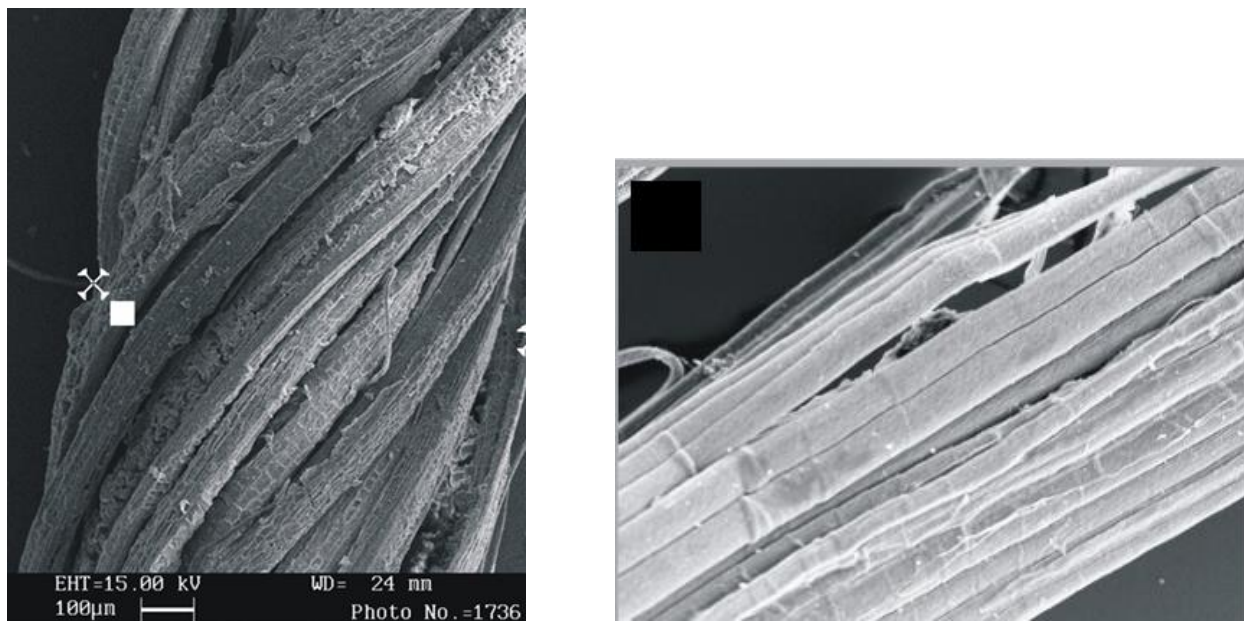
Vlakna brnistre se sastoje od više osnovnih vlakana, tzv. elementarnih vlakana ili ultimata, koja su povezana ligninom u snopove. Elementarna vlakna se dobivaju djelomičnim uklanjanjem vezivnih materijala (lignina i pektina), za što se koriste različite metode, poput mehaničkih, kemijskih i bioloških [50]. Najstariji je mehanički proces dobivanja vlakana, koji podrazumijeva mehaničko ekstrahiranje vlakana iz stabljike prolaskom kroz strojeve za obradu dva ili tri puta, sve dok na kortikalnoj površini vlaknastih snopova više nisu vidljivi zeleni dijelovi. Nakon ekstrakcije, vlakna se ručno četkaju kako bi bila prikladna za kemijsku i morfološku analizu. Proces fizikalno-kemijske ekstrakcije započinje kemijskom obradom vlakana, pri čemu se stabljike brnistre kemijski tretiraju 15%-tnom otopinom natrijevog hidroksida na temperaturi od oko 100°C petnaest minuta. Nakon toga se vlakna ispiru destiliranom vodom do postizanja neutralnosti i stavljaju u autoklav na tri sata pri temperaturi od 120 °C i tlaku od 10 atm, uz brzo dekomprimiranje sustava. Konačno, za dobivanje vlakana mikrobiološkim putem, vlakna se namaču u kadicama, pri čemu se topljivi spojevi poput šećera i dušičnih spojeva otapaju te omogućuju rast bakterijskih kolonija. Bakterije zatim djeluju na vezivne materijale, ragrađujući ih enzimatskim procesima. Ova razgradnja oslobađa vlakna, koja se nakon toga mogu lakše izolirati i očistiti za daljnju uporabu [50, 51].

Svojstva dobivenih vlakana uvelike ovise o korištenoj metodi ekstrakcije. U tablici 1 vidljiva je razlika u kemijskom sastavu vlakana dobivenih fizikalno-kemijskim i mehaničkim procesom [50]. Vidljivo je da su obje metode smanjile sadržaj neceluloznih tvari (lignina, pentozana, pektina i voskova), ali je fizikalno-kemijska metoda bila učinkovitija.

Tablica 1. Kemijski sastav vlakana dobivenih fizikalno-kemijskim i mehaničkim procesom [50]

Komponenta	Neobrađena vlakna	Fizikalno – kemijski proces	Mehanički proces
Celuloza	44,5 ± 0,2	91,7 ± 0,1	66,9 ± 0,1
Pentozan	16,3 ± 0,1	4,1 ± 0,3	7,2 ± 0,3
Lignin	18,5 ± 0,3	3,2 ± 0,4	11,7 ± 0,2
Pektin	13,3 ± 0,1	0	12 ± 0,2
Voskovi	3,4 ± 0,1	0	1,2 ± 0,1
Pepeo	4,0 ± 0,2	1,0 ± 0,0	1,0 ± 0,1

Ovi rezultati su u skladu i sa SEM analizom vlakana (slika 13), gdje se vidi da snopovi vlakana dobiveni mehaničkom analizom sadrže naslage na površini, koje se uglavnom sastoje od lignina, pektina i hemiceluloze, dok se fizikalno-kemijskom metodom uklanja većina površinskog materijala, rezultirajući glatkom površinom vlakana [50].



Slika 13. SEM mikrografija snopa vlakana ekstrahiranih a) mehaničkom i b) fizikalno-kemijskom metodom [50]

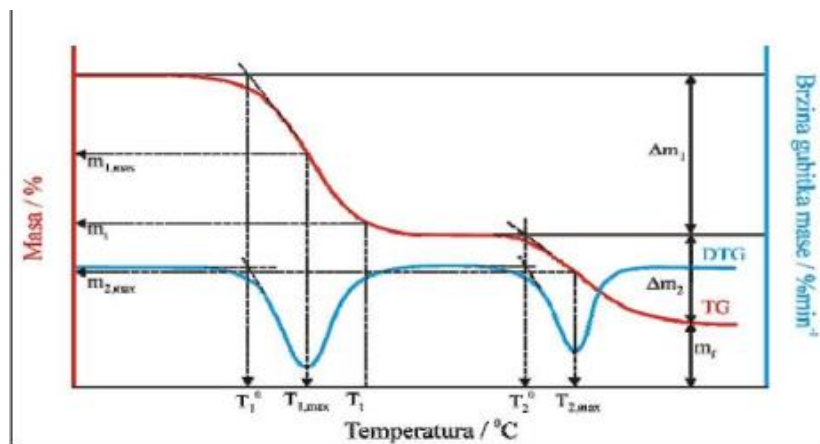
## 2.5. Tehnike karakterizacije

### 2.5.1. Termogravimetrijska analiza (TGA)

Termogravimetrijska analiza tehnika je toplinske analize koja se temelji na kontinuiranom praćenju promjene mase uzorka u ovisnosti o vremenu i/ili temperaturi. Ukoliko se promjena mase uzorka prati pri konstantnoj temperaturi u ovisnosti o vremenu govorimo o izotermnoj termogravimetriji, a ako se prati promjena mase uzorka u ovisnosti o temperaturi radi se o neizotermnoj (dinamičkoj) termogravimetriji. Ova tehnika se najčešće koristi za određivanje toplinske postojanosti materijala pri temperaturama do 1000 °C, ali i za određivanje sastava

uzorka, npr. za određivanje sadržaja hlapljivih komponenti, pepela ili punila. Moguće je dobiti i informacije o mehanizmu razgradnje materijala [52,53].

Promjenu mase detektira precizna termovaga smještena u peći (grijaču) u kontroliranoj inertnoj ili oksidativnoj atmosferi. Inertna atmosfera, poput dušika ili argona, koristi se kada je cilj proučiti isključivo toplinsko ponašanje materijala, bez utjecaja kisika, dok se oksidativna atmosfera koristi s ciljem proučavanja oksidacijskih procesa. Uređaj je povezan s računalom i odgovarajućim programom za prikupljanje i analizu podataka. Kao rezultat mjerenja dobiva se termogravimetrijska krivulja (TG krivulja), koja može biti jednostupanjska ili višestupanjska, ovisno o tome u koliko koraka se uzorak raspada. Prikaz termograma nalazi se na slici 14, gdje je crvenom linijom prikazana termogravimetrijska krivulja, dok je plavom linijom prikazana derivirana termogravimetrijska krivulja (DTG krivulja), koja predstavlja brzinu promjene mase uzorka s temperaturom. Derivacija TGA krivulje omogućuje preciznije i jasnije određivanje temperaturnih intervala u kojima dolazi do značajnih promjena mase.



Slika 14. TGA termogram [52]

Najvažnije značajke TG i DTG krivulja su:

$T^0$  - temperatura početka razgradnje koja se određuje kao sjecište tangenti povučenih uz baznu liniju i uz silazni dio TG krivulje u točki minimuma /°C

$T_{max}$  – temperatura pri maksimalnoj brzini razgradnje koja se određuje kao temperatura maksimuma DTG krivulje /°C

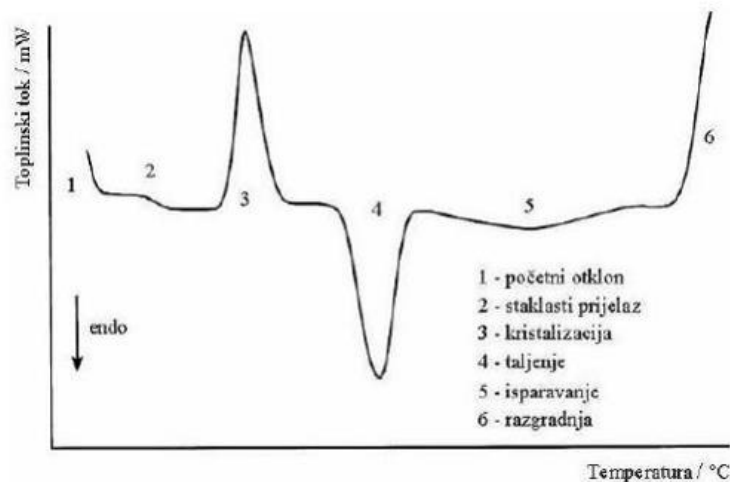
$m_f$  - konačna masa uzorka / %

$\Delta m$  – gubitak mase uzorka / g [52].

### 2.5.2. Diferencijalna pretražna kalorimetrija (DSC)

Diferencijalna pretražna kalorimetrija je tehnika toplinske analize koja se koristi za ispitivanje faznih prijelaza u materijalu, pa se tako njome mogu odrediti temperature taljenja ( $T_m$ ), kristalizacije ( $T_c$ ), staklastog prijelaza ( $T_g$ ), entalpija kristalizacije ( $\Delta H_c$ ) i entalpija taljenja ( $\Delta H_m$ ) kao i specifični toplinski kapacitet ( $C_p$ ) i promjena specifičnog toplinskog kapaciteta ( $\Delta C_p$ ). Princip rada temelji se na zagrijavanju ili hlađenju uzorka i referentnog materijala prema unaprijed zadanom temperaturnom programom u kontroliranoj atmosferi. Za razliku od uzorka, u referentnom materijalu ne smije pri temperaturama mjerenja doći do promjene u temperaturi. Na osnovu toga instrument bilježi signal na DSC termogramu: toplinski događaji u uzorku rezultiraju razlikom u toplinskom toku između uzorka i referentnog materijala, što instrument bilježi kao signal. U tom slučaju riječ je o DSC instrumentu na principu toplinskog toka (eng. *heat-flux DSC*). Postoji i instrument na principu kompenzacije snage, koji registrira snagu koja se mora primijeniti na grijač kako bi se uzorak i referentni materijal odžali na istoj temperaturi (eng. *power compensating DSC*) [54].

Na slici 15 nalazi se prikaz DSC termograma koji sadrži staklasti prijelaz (2), egzoterm kristalizacije (3), endoterm taljenja (4) te promjene koje odgovaraju isparavanju (5) i razgradnji (6) [55].



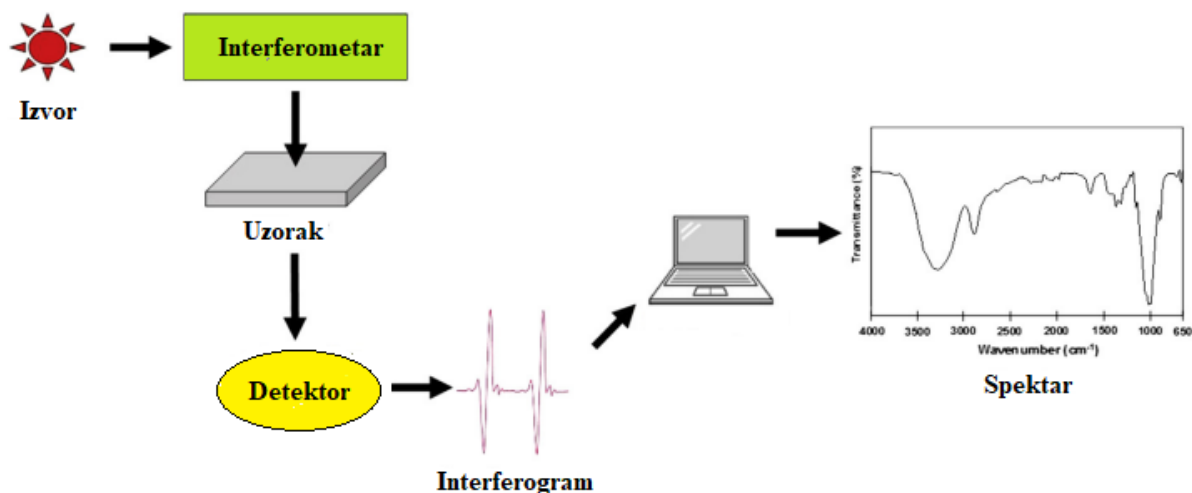
Slika 15. DSC termogram [55]



Tijekom staklastog prijelaza ne dolazi do promjene entalpije, pa je to termodinamički prijelaz drugog reda. Iz termograma se očitava kao točka infleksije na krivulji, ali se može odrediti i kao sredina između ekstrapoliranih baznih linija prije i poslije prijelaza. Taljenje je fazni prijelaz prvog reda jer tijekom taljenja dolazi do promjene entalpije, a za temperaturu taljenja se uzima temperatura endoternog maksimuma na krivulji. Integriranjem površine ispod maksimuma dobiva se entalpija taljenja. Nakon zagrijavanja, uzorak prolazi kroz ciklus hlađenja te kristalizira pri temperaturi kristalizacije, koja se očitava kao maksimum egzoternog vrha. Entalpija kristalizacije dobiva se integracijom površine ispod ove krivulje [56,57].

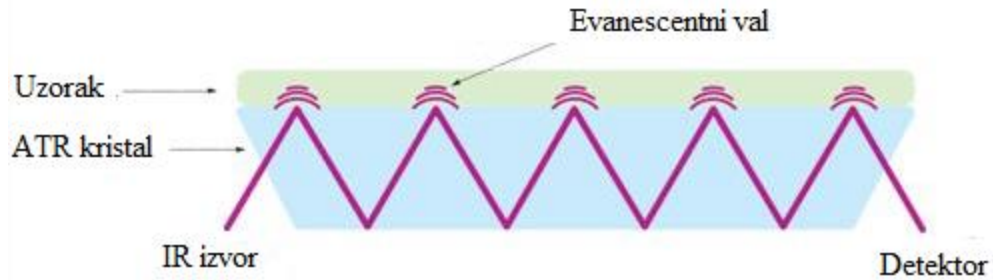
### 2.5.3. Infracrvena spektroskopija s Fourierovim transformacijama (FTIR)

Infracrvena spektroskopija s Fourierovim transformacijama je instrumentalna tehnika koja se koristi za detekciju i identifikaciju funkcionalnih skupina prisutnih u kemijskom spoju, a temelji se na izlaganju uzorka infracrvenom zračenju. Svaka molekula, ovisno o svojoj kemijskoj strukturi i prisutnim funkcionalnim skupinama, apsorbira infracrveno zračenje na specifičnim frekvencijama i energijama. Na taj način kao rezultat analize nastaje jedinstven spektar koji je karakterističan za svaku molekulu, poznat kao molekularni "otisak prsta" [58]. Osnovni dijelovi svakog FTIR spektrometra su izvor zračenja, interferometar, komora za uzorke, detektor te računalo i softver (slika 16) [59].



Slika 16. Shema FTIR spektrofotometra [59]

Nakon što IR zraka napusti izvor, ulazi u interferometar, u kojem razdjeljivač zrake dijeli zraku na dva odvojena snopa - jedan usmjeren prema fiksnom, a drugi prema pokretnom zrcalu. Kako se pokretno zrcalo pomiče, dva snopa svjetla se ponovno spajaju, a ovisno o duljinama putova oba snopa, oni interferiraju konstruktivno ili destruktivno, stvarajući interferencijski uzorak, odnosno interferogram. Korištenjem interferometra svi su podatci o spektru prikupljeni istovremeno, dok tradicionalne tehnike zahtijevaju skeniranje i mjerenje svake valne duljine zasebno, što čini ovu tehniku bržom i učinkovitijom. Zraka potom prolazi kroz uzorak, gdje se apsorbiraju određene valne duljine, ovisno o vibracijama molekula u uzorku. Preostala svjetlost dolazi do detektora, a dobiveni interferogram, karakterističan za uzorak, obrađuje se pomoću Fourierove transformacije (FT) kako bi se dobio konačni apsorpcijski spektar. Interferogram koji stvara interferometar sadrži sve informacije o apsorpcijama u "pomiješanom" obliku, odnosno u vremenskoj domeni. Fourierova transformacija koristi se kako bi se taj signal preoblikovao u frekvencijsku domenu, raspoređujući podatke po valnim duljinama. To omogućuje dobivanje jasnog spektra u kojem možemo precizno analizirati apsorpcijske vrhove i identificirati prisutne molekule [60,61]. Opisani postupak odnosi se na transmisijsku FTIR spektroskopiju, kod koje infracrveno zračenje prolazi kroz uzorak. Nešto drugačija i vrlo korištena tehnika je ATR-FTIR spektroskopija, odnosno prigušena totalna refleksija, engl. *Attenuated Total Reflectance*. čija je shema prikazana na slici 17. U ovom slučaju se uzorak stavlja u kontakt sa ATR kristalom, koji ima visok indeks loma. IR zraka se pod određenim kutom usmjerava na optički gust kristal, prilikom čega na granici faza između uzorka i kristala dolazi do refleksije zrake. Pri tome nastaje evanescentni val koji prodire nekoliko mikrometara u uzorak. Tijekom kontakta ovog evanescentnog vala s uzorkom, dolazi do apsorpcije energije molekula u uzorku. "Prigušena" zraka potom izlazi na suprotnom kraju kristala i ulazi u detektor IR spektrometra, koji bilježi interferogram, koji se dalje koristi za generiranje IR spektra uzorka [57, 62].



*Slika 18.* Shema ATR-FTIR instrumenta [62]

### 3. Eksperimentalni dio

#### 3.1. Materijali

Kao materijali za pripremu ABS/brnistra (ABS/BRN) kompozita korišteni su akrilonitril butadien stiren (ABS) proizvođača LG Chem, oznake ABS XR401-9001 i vlakna brnistre (slika 18) u različitim masenim udjelima.



*Slika 18.* Vlakna brnistre

### 3.2. Priprema kompozita

Priprema kompozita započela je umješavanjem komponenti u laboratorijskoj gnjetilici Brabender, prikazanoj na slici 19. Pripremljeni su čisti ABS i kompoziti ABS-a s udjelima vlakana brnistre 5%, 10%, 15% i 20 mas.%. U gnjetilicu se najprije dodaje čisti polimer koji se miješa 2 minute pri brzini od 30 okretaja u minuti, nakon čega se dodaju vlakna brnistre, a umješavanje se nastavlja još 5 minuta pri brzini od 60 okretaja u minuti. Nakon umješavanja uslijedilo je prešanje na hidrauličnoj preši, također pri 200°C, kako slijedi: dvije minute predgrijavanja, pet minuta prešanja i na kraju hlađenje vodom na temperaturu od 30 °C. Dobivene su pločice dimenzija 100x100x1 mm. Na slici 20 prikazana je hidraulična preša Fontune, Holland (model SRB 140, EC 320x320NB).



*Slika 19. Gnjetilica Brabender*



Slika 20. Hidraulična preša, Fontune, Holland (model SRB 140, EC 320x320NB)

### 3.3. Karakterizacija kompozita

#### 3.3.1. DSC analiza

Fazni prijelazi za čisti ABS i ABS/BRN kompozite određeni su na DSC instrumentu Mettler Toledo DSC 822e (slika 21). 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 200 °C. Ispitivanje je provedeno u dva ciklusa zagrijavanja i hlađenja. Uzorci su najprije ohlađeni od sobne temperature (25 °C) do temperature od -100 °C. Zatim je uslijedio prvi ciklus zagrijavanja od -100 °C do 200 °C gdje se uzorak drži 5 minuta, kako bi se zaboravila toplinska povijest pripreve uzorka. Nakon zagrijavanja, uzorci su se hladili od 200 °C do -100 °C i ponovno stabilizirali 5 minuta. U drugom ciklusu je također uslijedilo zagrijavanje od -100 °C do 200 °C, stabilizacija od 5 minuta te hlađenje od 200 °C do -100 °C.



*Slika 21.* DSC uređaj

### 3.3.2. FTIR–ATR analiza

Informacije o kemijskom sastavu i strukturi uzoraka dobivene su FTIR–ATR spektroskopijom na spektrofotometru FTIR Spectrum One, Perkin Elmer, uz ATR komoru (slika 22). Mjerenja su provedena pri sobnoj temperaturi u području valnih brojeva od 4000 do 650  $\text{cm}^{-1}$  uz vrijednosti spektralne rezolucije 4  $\text{cm}^{-1}$ . Uzorci su snimljeni u svojem osnovnom obliku, bez prethodne pripreme. Kao rezultat su dobiveni spektrogrami s karakterističnim vrpčama.



*Slika 22.* FTIR-ATR spektrofotometar

### 3.3.3. TG analiza

Toplinska postojanost čistog ABS-a i ABS/BRN kompozita ispitana je termogravimetrijskom analizom na TGA analizatoru Q500 tvrtke TA Instruments (slika 23). Oko 10 mg uzorka, prethodno odmjerenog na analitičkoj vagi, preneseno je u Pt posudicu koja je postavljena u analizator. Mjerenja su izvedena u temperaturnom intervalu od 25°C do 600°C, pri brzini zagrijavanja 10°C/min, u inertnoj atmosferi dušika s protokom od 60 cm<sup>3</sup>/min.



Slika 23. TGA analizator Q500

### 3.3.4. Bubrenje

Za procjenu interakcije kompozita s otapalom proveden je test bubrenja. Test bubrenja proveden je na uzorcima čistog ABS-a i ABS/BRN kompozita. Pripremljena su po tri uzorka za čisti ABS i za pojedini kompozit (ABS/BRN5, ABS/BRN10, ABS/BRN15, ABS/BRN20), a svaki uzorak je mjereno tri puta. Za konačni rezultat korištena je srednja vrijednost tih mjerenja. Uzorci veličine 100x100x1mm su izvagani na analitičkoj vagi čime je dobivena njihova početna masa. Nakon toga su uranjeni u čaše s destiliranom vodom pri sobnoj temperaturi od 24 °C, a mjerenja su provedena nakon 24, 72, 144, 336 i 504 h ponovnim vaganjem uzoraka na analitičkoj vagi, čime je dobivena

masa uzoraka nakon bubrenja. Stupanj bubrenja,  $\alpha$  izračunat je prema jednadžbi 4, gdje je  $m_0$  početna masa kompozita a  $m$  je masa kompozita nakon određenog vremena bubrenja.

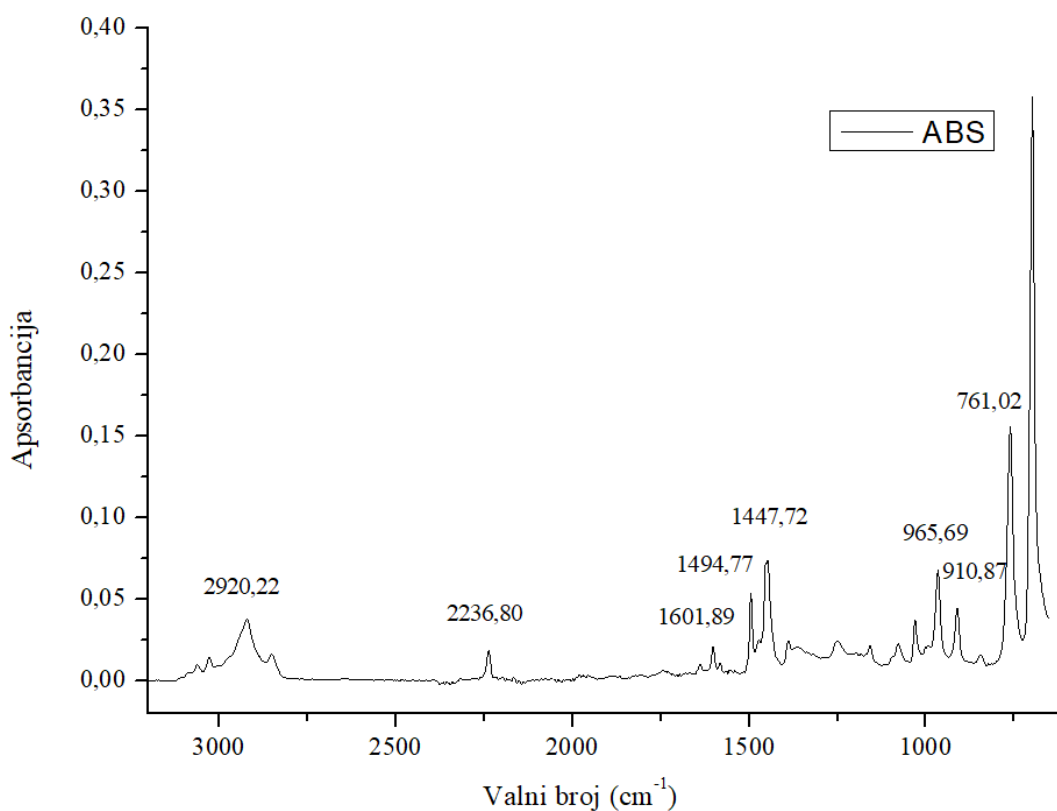
$$\alpha = \frac{m - m_0}{m_0} * 100\% \quad (4)$$



## 4. Rezultati i rasprava

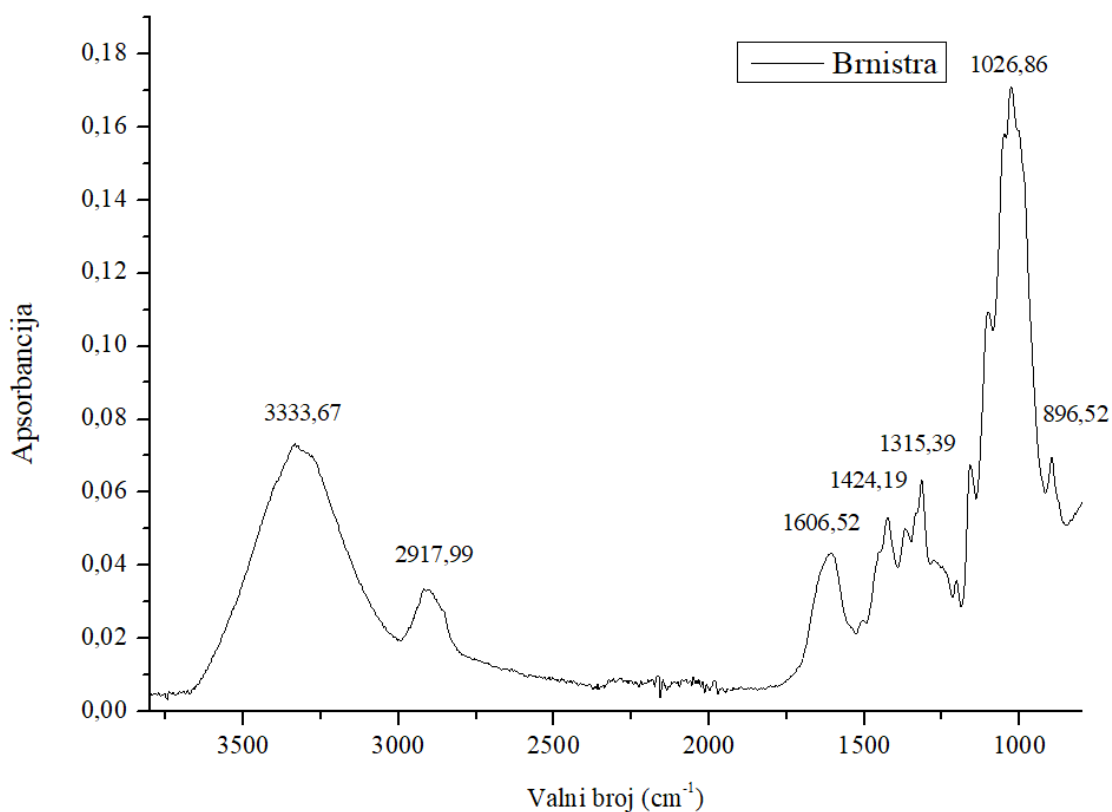
### 4.1. FTIR analiza

Rezultati FTIR analize čistog ABS-a prikazani su na slici 24. Idući od većih valnih brojeva, najprije je vidljiva apsorpcijska vrpca pri  $2920,22\text{ cm}^{-1}$ , koja odgovara vibracijama istezanja alifatskih i aromatskih C-H veza. Nadalje, pri  $2236,80\text{ cm}^{-1}$  uočava se karakteristična apsorpcijska vrpca koja odgovara akrilonitrilnoj skupini predstavljenom  $\text{C}\equiv\text{N}$  vezom. Apsorpcijske vrpce pri  $1601,89\text{ cm}^{-1}$  i  $1494,77\text{ cm}^{-1}$  potječu od aromatskog prstena u stirenu, a apsorpcijska vrpca pri  $1447,72\text{ cm}^{-1}$  odgovara vibracijama savijanja u ravnini (eng. *scissoring*)  $\text{CH}_2$  skupina. Deformacija C-H veze vidljiva je pri  $965,69\text{ cm}^{-1}$  za 1,4-butadienske skupine i pri  $910,87\text{ cm}^{-1}$  za 1,2-butadienske skupine. Apsorpcijska vrpca pri  $761,02\text{ cm}^{-1}$  pripada vibraciji izvan ravnine koja odgovara deformaciji C-H veza [63,64].



Slika 24. FTIR spektar za čisti ABS

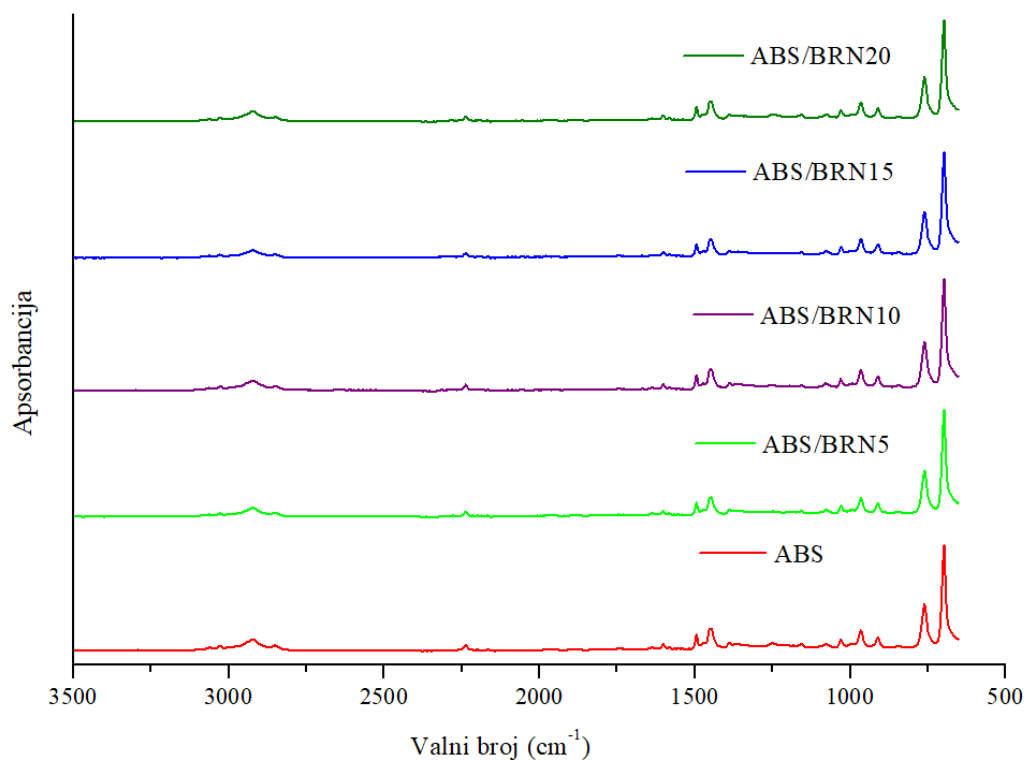
Na slici 25 dan je FTIR spektar za vlakna brnistre. Apsorpcijska vrpca pri  $3333\text{ cm}^{-1}$  odgovara vibracijama istezanja OH skupina iz celuloze, dok se pri  $2917\text{ cm}^{-1}$  javlja apsorpcijska vrpca koja odgovara istezanju  $\text{CH}_2$  i C-H veza u skupinama pektina, masti i voskova. Karakteristična vrpca za lignin pojavljuje se pri  $1606\text{ cm}^{-1}$  [45]. Apsorpcijske vrpce pri  $896\text{ cm}^{-1}$  i  $1424\text{ cm}^{-1}$  potječu od asimetričnog istezanja C-O-C veze i simetričnog savijanja  $\text{CH}_2$  veza u celulozi. Pri  $1315\text{ cm}^{-1}$  pojavljuje se apsorpcijska vrpca koja također potječe od vibracija  $\text{CH}_2$  veza iz celuloze, dok se pri  $1026\text{ cm}^{-1}$  javlja apsorpcijska vrpca koja odgovara istezanju C-OH veza prisutnih u celulozi i hemicelulozi [45,65].



Slika 25. FTIR spektar za vlakna brnistre

Na slici 26 prikazani su FTIR spektri čistog ABS-a i ABS/BRN kompozita, iz kojih je vidljivo da ne dolazi do pojave novih apsorpcijskih vrpca niti pomaka karakterističnih apsorpcijskih vrpca ABS-a. Može se zaključiti da dodatak vlakana brnistre nije uzrokovao značajne promjene u kemijskoj strukturi ABS-a, odnosno da su vlakna brnistre dobro dispergirana unutar matrice, ali

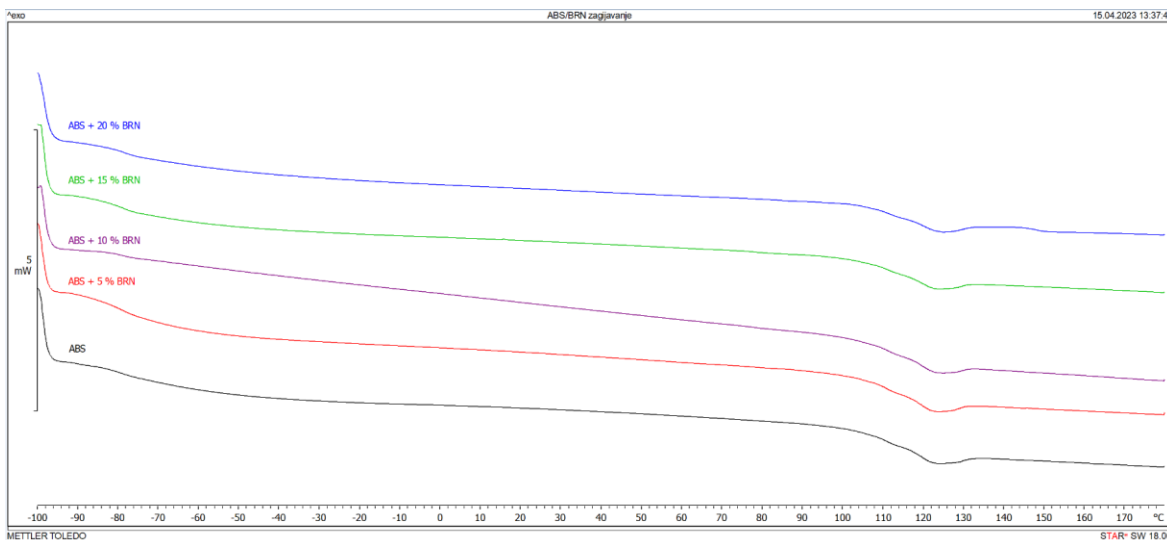
bez formiranja jačih interakcija poput kovalentnih veza. Za potvrdu ovih zaključaka potrebe su dodatne tehnike analize, poput SEM-EDS analize.



Slika 26. FTIR spektri za čisti ABS i kompozite ABS/BRN

## 4.2. DSC analiza

Na slici 27 prikazane su DSC krivulje čistog ABS-a i ABS/BRN kompozita dobivenih nakon drugog ciklusa zagrijavanja.



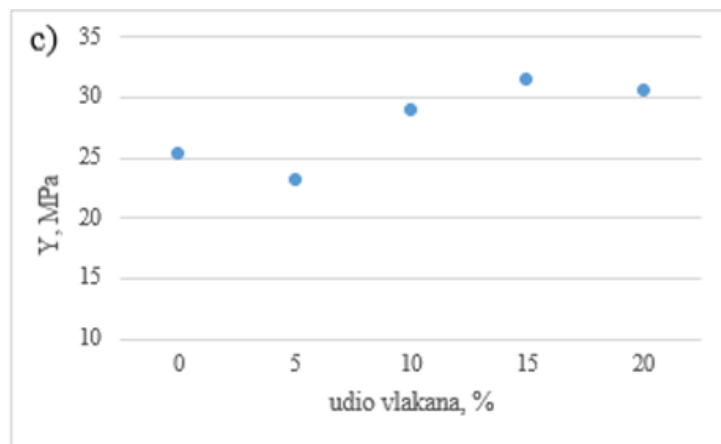
Slika 27. DSC krivulje za čisti ABS i kompozite ABS/BRN nakon drugog ciklusa zagrijavanja

Prema literaturi, ABS sadrži tri  $T_g$ , koje nisu jednako vidljive za sve tipove ABS-a. Najniža  $T_g$  odgovara butadienskoj fazi i javlja se na oko  $-84\text{ }^\circ\text{C}$ . Sljedeća  $T_g$  pojavljuje se na oko  $106\text{ }^\circ\text{C}$  i odgovara stirenskoj fazi, a najviša  $T_g$  odgovara akrilonitrilnoj fazi i pojavljuje se pri  $118\text{ }^\circ\text{C}$  [66]. Za tip ABS-a koji je korišten u ovom radu, izmjerena  $T_g$  butaidenske faze iznosi  $-79,7\text{ }^\circ\text{C}$ , akrilonitrilne faze  $119,0\text{ }^\circ\text{C}$ , dok je staklište stirena slabije izraženo i javlja se na  $108,8\text{ }^\circ\text{C}$ . Osim staklišta, na krivulji dobivenoj zagrijavanjem ne uočavaju se drugi toplinski prijelazi. DSC rezultati prikazani su u tablici 2.

Tablica 2. Rezultati DSC analize

Uzorak	$T_{g1},\text{ }^\circ\text{C}$	$T_{g2},\text{ }^\circ\text{C}$	$T_{g3},\text{ }^\circ\text{C}$	$T_{c1},\text{ }^\circ\text{C}$	$\Delta H_{c1},\text{ J/g}$
ABS	-79,7	108,8	119,0	87,9	0,69
ABS/BRN5	-81,1	108,9	118,3	86,8	0,49
ABS/BRN10	-71,7	109,4	118,8	86,3	0,45
ABS/BRN15	-80,0	109,3	118,5	86,1	0,39
ABS/BRN20	-69,1	109,6	119,7	85,4	0,34

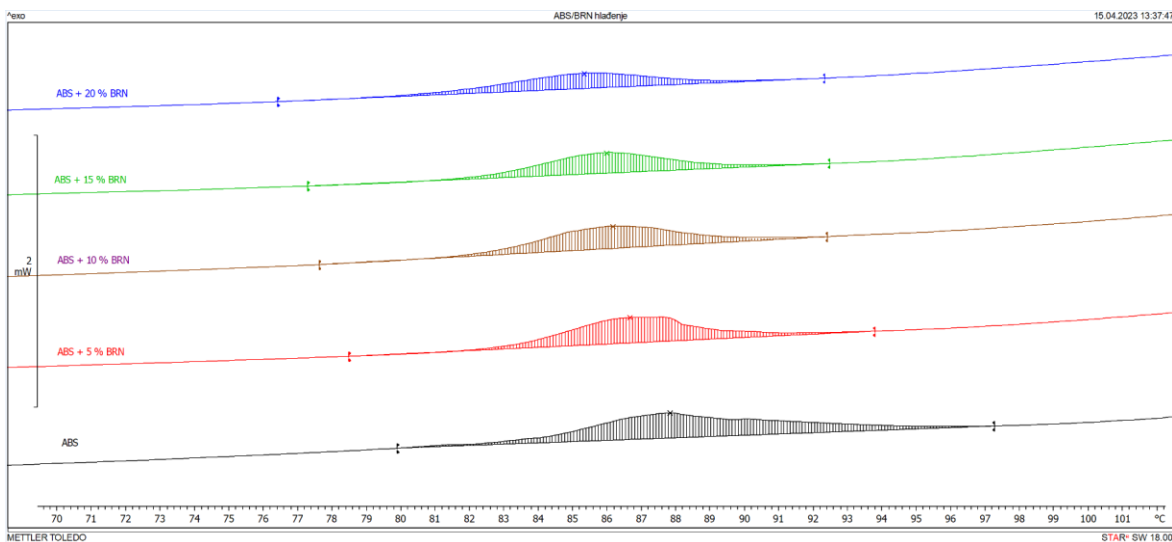
Najizraženije promjene s dodatkom vlakana brnistre vidljive su za  $T_{gl}$ , odnosno za  $T_g$  butadienske faze koja, kako je već rečeno, za čisti ABS iznosi  $-79,7^{\circ}\text{C}$ . Dodatkom vlakana brnistre u udjelu od 5 mas. % (kompozit ABS/BRN5), dolazi do blagog sniženja  $T_g$ -a ( $-81,1^{\circ}\text{C}$ ), no daljnjim dodatkom vlakana brnistre  $T_g$  se povisuju u odnosu na čisti ABS, osim za kompozit sa 15 mas. % vlakana brnistre, čija se  $T_g$  vraća na vrijednost sličnu čistom ABS-u. Uzrok povećanju  $T_g$ -a sa povećanjem udjela vlakana brnistre je smanjenje pokretljivosti ABS lanaca, koje može biti ili zbog vezivanja vlakana i ABS matrice, ili vlakna jednostavno djeluju kao fizičke barijere pokretljivosti ABS lanaca [67,68]. Na temelju prethodno prikazanih rezultata FTIR analize može se zaključiti da između vlakana i matrice nisu stvorene nove kemijske veze. Međutim, moguće su slabije međumolekulske interakcije poput vodikovih veza između hidoksilnih skupina vlakana i ABS matrice, što, uz djelovanje vlakana kao fizičkih prepreka, dodatno smanjuje pokretljivost polimernih lanaca. Sniženje  $T_g$ -a kod ABS/BRN5 kompozita objašnjava se tzv. lokaliziranim povećanjem pokretljivosti polimernih lanaca na međufaznoj površini polimer/vlakno. Naime, ako između vlakana i matrice ne postoje jake interakcije (što je ovdje slučaj, kako se vidi iz FTIR analize), onda je kod manjih udjela vlakana (5 mas. %), gdje utjecaj vlakana kao fizičkih barijera još uvijek nije dominantan, pokretljivost polimernih lanaca na mjestima dodira s vlaknima manje ograničena nego u samoj matrici. Time pokretljivost lanaca na međufaznoj površini postaje veća od njihove pokretljivosti u matrici, rezultat čega je blago sniženje  $T_g$ -a [69,70]. Dobiveni rezultati su u skladu s literaturnim rezultatima mehaničke analize [71], gdje je dobiveno da modul elastičnosti (krutost) kompozita opada s dodatkom udjela vlakana od 5 mas. %, a raste daljnjim povećanjem masenog udjela (slika 28).



Slika 28. Grafički prikaz ovisnosti modula elastičnosti o udjelu vlakana za čisti ABS i kompozite ABS/BRN [71]

Vrijednosti staklišta stirenske ( $T_{g2}$ ) i akrilonitrilne ( $T_{g3}$ ) faze gotovo se ne mijenjaju povećanjem udjela vlakana brnistre u odnosu na čisti ABS.

Na slici 29 prikazani su rezultati DSC analize za čisti ABS i kompozite ABS/BRN s različitim udjelom vlakana brnistre dobiveni nakon drugog ciklusa hlađenja, a vrijednosti  $T_{c1}$  i  $\Delta H_{c1}$  nalaze se u tablici 2. Na svim DSC krivuljama javlja se egzotermni prijelaz vezan za kristalizaciju te je vidljivo da povećanje udjela vlakana dovodi do sniženja  $T_{c1}$  kao i  $\Delta H_{c1}$ . Prema literaturi, postoje dva glavna čimbenika koja utječu na kristalizaciju polimernih kompozita: nukleacijski efekt, gdje vlakna djeluju kao centri nukleacije, povećavajući temperaturu kristalizacije (čime do kristalizacije dolazi brže) i stupanj kristalizacije, te efekt "ometanja", kod kojeg vlakna otežavaju migraciju i difuziju polimernih lanaca prema površini rastućih kristala, smanjujući temperaturu kristalizacije i ukupnu kristalnost kompozita [72,73]. U slučaju ABS-a i vlakana brnistre dominantan je efekt ometanja, zbog čega dolazi do smanjenja  $T_{c1}$  i  $\Delta H_{c1}$ .

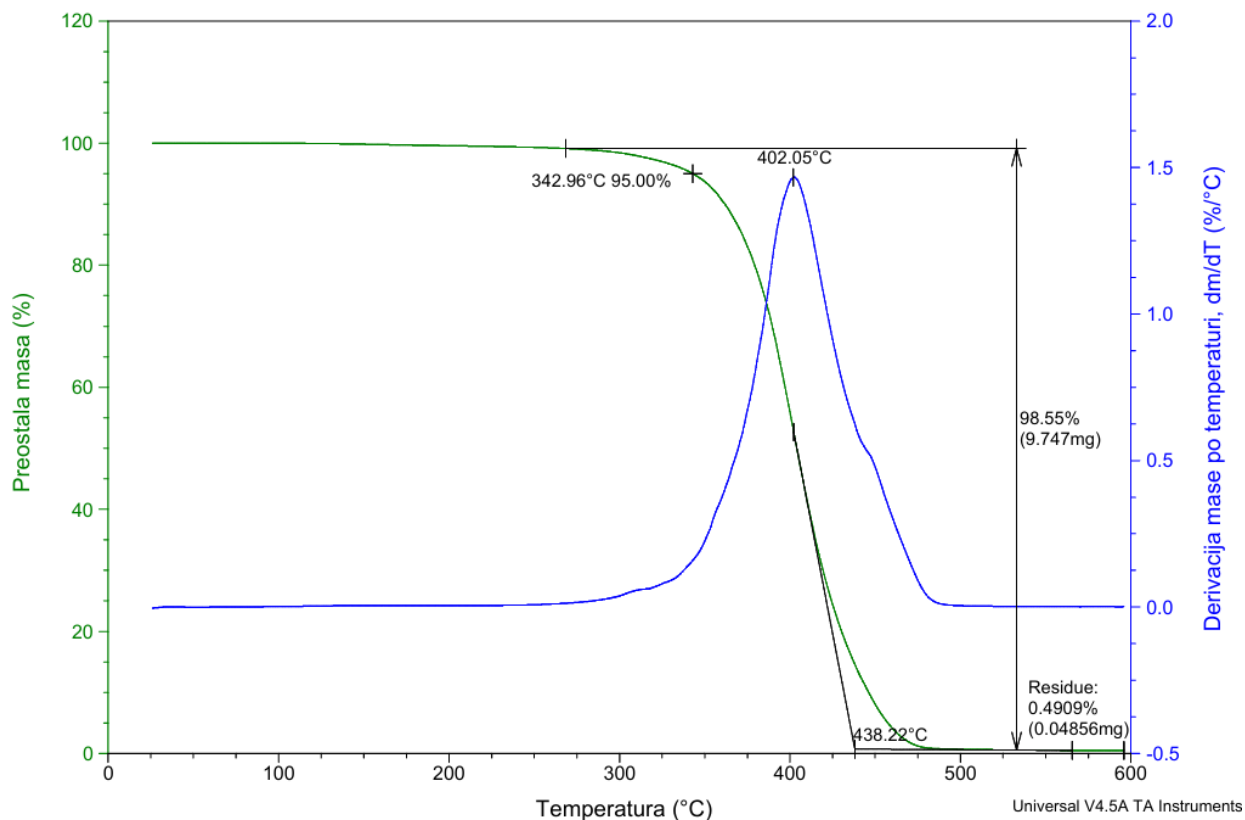


Slika 29. DSC krivulje za čisti ABS te kompozite ABS/BRN nakon drugog ciklusa hlađenja

### 4.3. TG analiza

Na slici 30 prikazane su TG i DTG krivulje za čisti ABS. Na DTG krivulji javlja se jedan maksimum razgradnje, što znači da se ABS toplinski razgrađuje u jednom stupnju razgradnje. Ipak, na krivulji se primjećuje i tzv. 'rame' pri oko 447 °C, koje se prema literaturi objašnjava preklapanjem sporijih i brzih reakcija razgradnje u makromolekulama, što se na DTG krivulji očitava kao gradijentna promjena. Temperatura pri kojoj se razgradi 5% ABS-a,  $T_{5\%}$ , iznosi 343,0 °C, temperatura pri maksimalnoj brzini razgradnje,  $T_{max}$ , iznosi 402,1 °C, a konačna temperatura razgradnje,  $T_{kon}$ , iznosi 463,2 °C. Prema količini ostatka, koja iznosi samo 0,49%, može se zaključiti da se većina ABS-a razgradila. U literaturi se mogu pronaći različiti rezultati TG analize ABS-a, ponajprije u smislu broja stupnjeva razgradnje. Suzuki i suradnici [74] pratili su razgradnju ABS-a sa simultanom FTIR analizom, pri čemu je dobivena razgradnja ABS-a u jednom stupnju razgradnje, iako se različite faze razgrađuju pri različitim temperaturama. Tako razgradnja započinje s butadienskom fazom pri oko 340 °C, dok oko 350°C započinje razgradnja aromatskog prstena iz stirena. Kako temperatura raste maksimum razgradnje stirena postaje značajniji, a pri 420 °C se maksimumi butadienske i stirenske faze izjednačavaju. Pri višim temperaturama intenzitet maksimuma stirenske faze se smanjuje, dok je intenzitet butadienske faze i dalje značajan. Razgradnja akrilonitrilne faze započinje pri oko 400 °C i završava na 450 °C. Prema

rezultatima Mohammadsaliha i suradnika [75] razgradnja ABS-a odvija se u tri stupnja: pri oko 100 °C dolazi do isparavanja otapala, na 300-500 °C razgrađuju se stirenska i butadienska faza, a treći stupanj razgradnje odvija se pri 500-700°C. Na spomenute razlike u temperaturnom ponašanju ABS-a mogu utjecati molekulska masa, volumen i masa uzorka, kao i brzina protoka plina u instrumentu i brzina zagrijavanja [75].

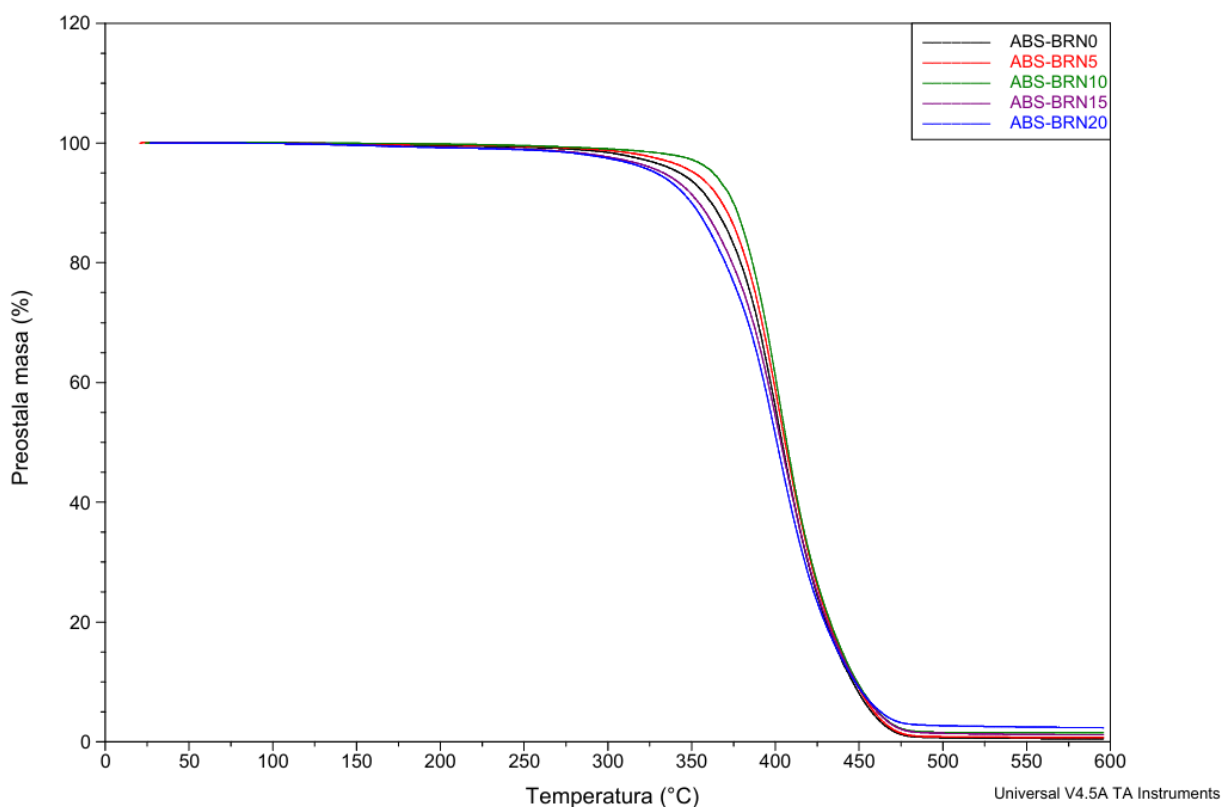


Slika 30. TG (zeleno) i DTG (plavo) krivulja za čisti ABS

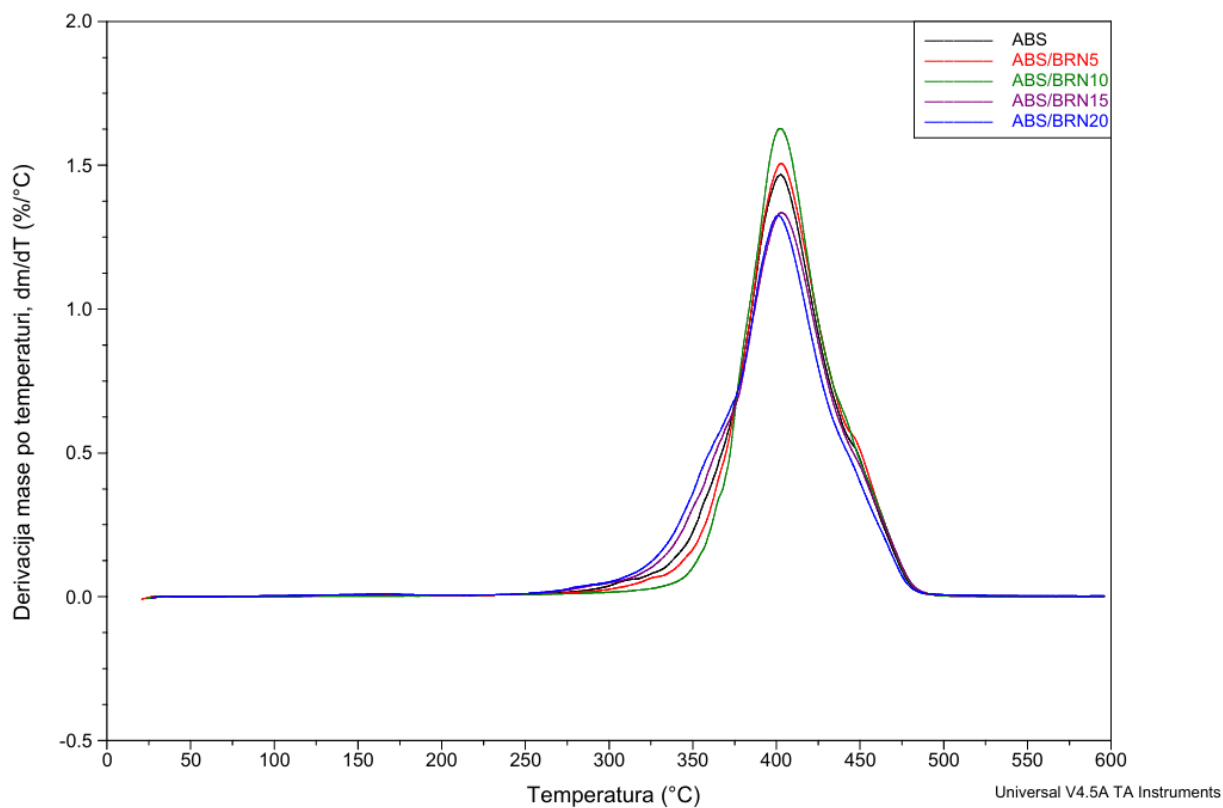
Na slikama 31 i 32 nalaze se dobivene TG i DTG krivulje ABS-a i kompozita ABS/BRN, a numerički rezultati TG analize prikazani su u tablici 3.  $T_{5\%}$  blago raste kod manjih udjela brnistre (5 i 10 mas. %) u odnosu na čisti ABS, što ukazuje na povoljan utjecaj vlakana na toplinsku postojanost kompozita (kasnija razgradnja kompozita). Međutim, daljnjim povećanjem udjela (15 i 20 mas.%)  $T_{5\%}$  se smanjuje, moguće zbog dominantnog utjecaja razgradnje vlakana pri višim udjelima, gdje vlakna djeluju kao izvor gorivosti, budući da se razgrađuju na nižim temperaturama



u odnosu na ABS (231°C) [76,77]. Vrijednosti  $T_{kon}$  pokazuju blage fluktuacije bez jasnog trenda promjene s povećanjem udjela vlakana brnistre.  $\Delta T$ , koji ukazuje na trajanje i složenost procesa razgradnje, opada u odnosu na čisti ABS-a do kompozita ABS/BRN10. Daljnjim povećanjem udjela vlakana (15 i 20 mas.%) dolazi do porasta  $\Delta T$ , iz čega se može zaključiti da veći udjeli vlakana brnistre usporavaju razgradnju kompozita, unatoč tome što ona započinje pri nižim temperaturama u odnosu na kompozite s manjim udjelima vlakana brnistre. Vrijednost  $T_{max}$  je gotovo konstatna za sve uzorke, a najmanja je za kompozit ABS/BRN20. Najveći gubitak mase zabilježen je za čisti ABS i smanjuje se povećanjem udjela vlakana brnistre, što je u skladu s trendom promjene ostatka pri 600 °C – ABS ima vrlo mali ostatak, a količina ostatka raste povećanjem udjela vlakana brnistre, te kod udjela vlakana od 20 mas.% dostiže 2,34%. Veći udio ostatka ukazuje na manji udio materijala koji nastaje u obliku hlapivih plinova, čime se povećava otpornost kompozita na gorenje [75].



Slika 31. TG krivulje za čisti ABS i kompozite ABS/BRN



Slika 32. DTG krivulje za čisti ABS i kompozite ABS/BRN

Tablica 3. Numerički rezultati TG analize

Uzorak	$T_{5\%}$ (°C)	$T_{kon}$ (°C)	$\Delta T$ (°C)	$T_{max}$ (°C)	$\Delta m$ (%)	Ostatak pri 600 °C (%)
<b>ABS</b>	343,0	438,2	95,3	402,1	98,6	0,49
<b>ABS/BRN5</b>	352,0	439,1	87,4	402,2	98,4	0,72
<b>ABS/BRN10</b>	362,9	436,9	74,0	402,5	97,4	1,53
<b>ABS/BRN15</b>	331,2	440,0	108,8	402,9	97,3	1,13
<b>ABS/BRN20</b>	328,8	437,0	108,2	400,7	96,2	2,34

#### 4.4. Bubrenje

U tablici 4 nalaze se rezultati mjerenja bubrenja u obliku promjene mase uzoraka, dok se u tablici 5 nalazi izračunat  $\alpha$  za sve uzorke. Iz tablice 5 najprije je vidljivo da  $\alpha$  raste s povećanjem vremena zadržavanja uzoraka u vodi i s povećanjem udjela vlakana brnistre. Najmanji  $\alpha$  pokazuje čisti ABS, a s povećanjem udjela vlakana brnistre on raste, zbog povećanja polarosti kompozita, odnosno zbog hidrofilne prirode vlakana brnistre.

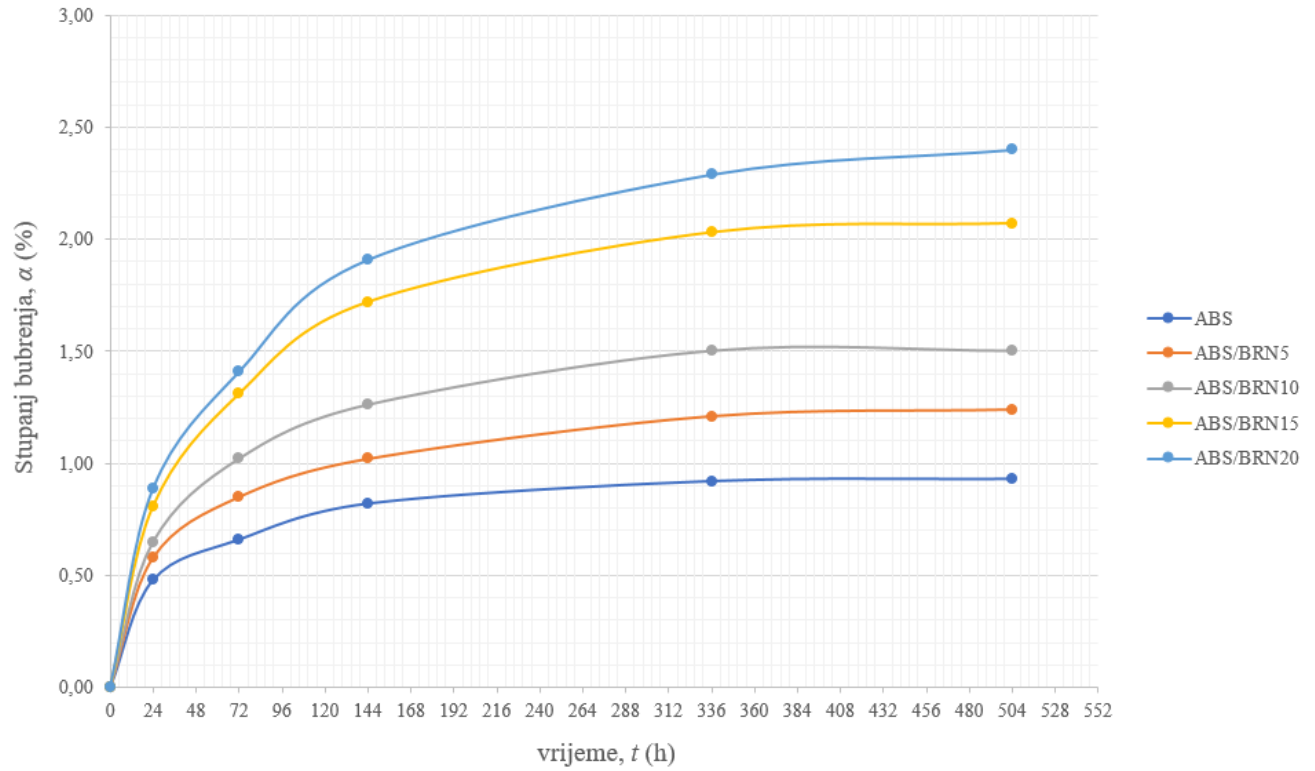
Tablica 4. Rezultati bubrenja ABS-a i kompozita ABS/BRN u vodi tijekom vremena

Uzorak	$m_{0h}/mg$	$m_{24h}/mg$	$m_{72h}/mg$	$m_{144h}/mg$	$m_{336h}/mg$	$m_{504h}/mg$
ABS	453,00	455,17	456,00	456,70	457,17	457,20
ABS/BRN5	487,50	490,31	491,62	492,46	493,40	493,56
ABS/BRN10	468,82	471,88	473,60	474,72	475,83	475,83
ABS/BRN15	494,26	498,24	500,74	502,73	504,30	504,51
ABS/BRN20	528,38	533,07	535,82	538,48	540,49	541,03

Tablica 5. Stupnjevi bubrenja ABS-a i kompozita ABS/BRN

Uzorak	$\alpha_{0h}/\%$	$\alpha_{24h}/\%$	$\alpha_{72h}/\%$	$\alpha_{144h}/\%$	$\alpha_{336h}/\%$	$\alpha_{504h}/\%$
ABS	0	0,48	0,66	0,82	0,92	0,93
ABS/BRN5	0	0,58	0,85	1,02	1,21	1,24
ABS/BRN10	0	0,65	1,02	1,26	1,50	1,50
ABS/BRN15	0	0,81	1,31	1,72	2,03	2,07
ABS/BRN20	0	0,89	1,41	1,91	2,29	2,40

Na slici 33 nalazi se grafički prikaz ovisnosti  $\alpha$  o vremenu bubrenja ( $t$ ). U prvih 24 sata svi uzorci pokazuju značajan porast apsorpcije vode, koji raste do 144. sata, iako nešto sporije u usporedbi s početnim porastom. Od 144. do 336. sata  $\alpha$  raste vrlo sporo, dok se od 336. do 504. sata postiže plato. Prema literaturi, voda može prodrijeti u kompozit kroz pukotine i praznine nastale na međufaznoj površini polimer/vlakno zbog nepotpunog kvašenja i impregnacije, kao i kroz mikropukotine nastale u matrici u procesu prerade. Pri tome dolazi do stvaranja vodikovih veza između hidroksilnih skupina iz celuloze i molekula vode. Tijekom prvih 144 sata voda uzrokuje bubrenje stijenki vlakana i njihovo širenje dok stijenke ne postanu zasićene vodom, nakon čega voda postoji kao slobodna voda u prazninama i ne doprinosi daljnjem širenju vlakana [78].



Slika 33. Grafički prikaz ovisnosti stupnja bubrenja o vremenu bubrenja za čisti ABS i kompozite ABS/BRN

## 5. Zaključak

Cilj ovog rada bila je priprava i karakterizacija ABS kompozita ojačanih vlaknima brnistre u udjelima od 5, 10, 15 i 20 mas.%. Prema rezultatima FTIR analize, između vlakana brnistre i ABS-a nije došlo do stvaranja kovalentnih veza. Rezultati DSC analize pokazuju da dodatak vlakana brnistre utječe na  $T_g$  butadienske faze ABS-a, pri čemu dolazi do sniženja  $T_g$ -a kod kompozita ABS/BRN5, dok se daljnjim povećanjem udjela vlakana  $T_g$  povisuje. DSC analiza također pokazuje smanjenje  $T_{c1}$  i  $\Delta H_{c1}$  kompozita s povećanjem udjela vlakana. Prema TG analizi, i čisti ABS i kompoziti ABS/BRN pokazuju toplinsku razgradnju u jednom stupnju. Kompoziti ABS/BRN5 i ABS/BRN10 pokazuju povećanje  $T_{5\%}$  u odnosu na čisti ABS, no daljnjim povećanjem udjela vlakana  $T_{5\%}$  se smanjuje. Vrijednosti  $T_{kon}$  pokazuju blage promjene bez jasnog trenda s povećanjem udjela vlakana brnistre.  $\Delta T$  opada u odnosu na čisti ABS do kompozita ABS/BRN10, a daljnjim povećanjem udjela vlakana (15 i 20 mas.%) dolazi do porasta temperaturnog intervala. Vrijednost  $T_{max}$  ostaje gotovo nepromijenjena, s najmanjom vrijednošću kod kompozita ABS/BRN20. Najveći gubitak mase zabilježen je za čisti ABS i smanjuje se povećanjem udjela vlakana, što je u skladu s trendom povećanja količine ostatka pri višim udjelima vlakana. Rezultati bubrenja pokazuju da  $\alpha$  raste s povećanjem vremena zadržavanja uzoraka u vodi i s povećanjem udjela vlakana brnistre, zbog povećanja polarnosti kompozita. Najveći porast bubrenja javlja se u prvih 24 sata, a potom se usporava, s postizanjem platoa nakon 336 sati, što je u skladu s literaturnim podacima.

## Literatura

- [1] Fred W. Billmeyer, Jr., Textbook of polymer science, 3rd edition, Wiley-Interscience Publication, New York, 1984.
- [2] Suresh, B., Subhranjali, R., Jeebanjyoti, M., Satyapriya, N., Biswal, B. P., Polymer chemistry: An overview, Bishnu P. Biswal (ur.), Covalent Materials and Hybrids: From 0D to 3D, Royal Society of Chemistry, 2023, str. 1–6
- [3] S.K. Misra, A. R. Boccaccini, Biodegradable and bioactive polymer/ceramic composite scaffolds, Aldo R. Boccaccini, Julie E. Gough (ur.), Tissue Engineering Using Ceramics and Polymers, Woodhead Publishing, 2007, str. 75
- [4] Rober J. Young, Peter A. Lovell, Introduction to Polymers, Third Edition, CRC press, Boca Raton, 2011.
- [5] A.N. Semenov, I.A. Nyrkova, Statistical Description of Chain Molecules, Krzysztof Matyjaszewski, Martin Möller (ur.), Polymer Science: A Comprehensive Reference, Elsevier Science, 2012.
- [6] Ivanković, M., Fizikalna kemija: Predavanja 4, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb, [https://www.fkit.unizg.hr/download/repository/FKP\\_4.pdf](https://www.fkit.unizg.hr/download/repository/FKP_4.pdf) (pristup 18.7.2024)
- [7] Galli, R., Development of highly sensitive piezoresistive sensor exploiting PDMS-infiltrated 3D graphene sponge, Diplomski rad, Politecnico di Torino, 2019.
- [8] Janović, Z., Polimerizacije i polimeri, Hrvatsko društvo kemijskih inženjera i tehnologa, Zagreb, 1997.
- [9] McKeen, L.W. Introduction to Plastics and Polymers, Film Properties of Plastics and Elastomers, William Andrew, New York, 2012, str. 1–18
- [10] Šuman, M., Toplinske analize polimernih materijala, Završni rad, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb, 2015.
- [11] Ivanisevic, M., Trendovi razvoja industrije polimera u Republici Hrvatskoj, Diplomski rad, Fakultet strojarstva i brodogradnje, Zagreb, 2011.
- [12] Macan J., Kompozitni materijali, Interna skripta za studente Fakulteta kemijskog inženjerstva i tehnologije, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb, 2020.
- [13] Hasan, Z., Chapter 2 – Composite materials, Tooling for composite aerospace structures, Elsevier, 2020, str. 21-48
- [14] Saldivar-Guerra, E., Vivaldo-Lima, E., Introduction to polymers and polymer types, Handbook of Polymer Synthesis, Characterization, and Processing, John Wiley & Sons, 2013, str. 1-13
- [15] Cheremisinoff, N. P., E, Condensed Encyclopedia of Polymer Engineering Terms,

Butterworth-Heinemann, 2001, str. 89-103

[16] Khodadadi A., Gholamhossein L., Taherzadeh-Fard A., Shahgholian-Ghahfarokh D., Impact characteristics of soft composites using shear thickening fluid and natural rubber-A review of current status, *Composite structures*, 271 (2021), str. 114092

[17] Spontak R. J., Patel N. P., *Thermoplastic elastomers: fundamentals and applications*, COCIS, 5 (2000), str. 333-340

[18] Olivera S., Muralidhara H. B., Venkatesh K., Gopalakrishna K., Vivek C. S., Plating on acrylonitrile-butadiene-styrene (ABS) plastic: a review, *J Mater Sci*, 2016, 3657–3674

[19] McKeen L.W., *Styrenic Plastics, The Effect of Sterilization on Plastics and Elastomers*, third edition, William Andrew, 2012, str. 85-132

[20] Kratofil Krehula Lj., *Predavanje: Degradacija i modifikacija polimera*, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb,  
[https://www.fkit.unizg.hr/download/repository/DiMP\\_6\\_predavanje.pdf](https://www.fkit.unizg.hr/download/repository/DiMP_6_predavanje.pdf) (pristup 21.7.2024)

[21] Cheremisinoff, N. P., A, *Condensed Encyclopedia of Polymer Engineering Terms*, Butterworth-Heinemann, 2001, str. 1-31

[22] Vlašić, N., *Optimiranje parametara injekcijskog prešanja za akrilonitril/butadien/stiren*, Diplomski rad, Fakultet strojarstva i brodogradnje, Zagreb, 2009.

[23] Aliberti, V. A., Kruse R. L., Valcarce E. M., Mass polymerization process for ABS polyblends, US patent No. 4,417,030, Monsanto Company, 1983.

[24] Kulich, D.M., Gaggar, S.K., Lowry, V., Stepien, R., *Acrylonitrile-Butadiene-Styrene (ABS) Polymers*, Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, John Wiley & Sons, 2003, str. 414-433

[25] Gavioli S., Chiezzi L., Inglese R., Leone M. A., *ABS ONE-STEP® Technology- Major Improvements in Versalis' Proprietary ABS Continuous Mass Process*, CET, 100 (2023), str. 451-456

[26] M. E. Adams, D.J. Buckley, R.E. Colborn, *Acrylonitrile-butadiene-styrene Polymers*, iSmithers Rapra, 1993, str. 4-7

[27] Pious, C.V., Thomas, S., *Polymeric Materials - Structure, Properties, and Applications*, Printing on Polymers, William Andrew Publishing, 2016, str. 21–39.

[28] <https://europas.com.vn/en-US/blog-1/abs-material-properties-and-common-applications> pristup (23.7.2024.)

[29] <https://omnexus.specialchem.com/selection-guide/acrylonitrile-butadiene-styrene-abs-plastic/key-applications> pristup (23.7.2024.)



- [30] <https://europas.com.vn/en-US/blog-1/what-is-abs-pc-material-properties-and-common-applications> (pristup 24.7.2024)
- [31] İsmal O. E., Paul R., 17 - Composite textiles in high-performance apparel, John McLoughlin, Tasneem Sabir (ur.), High-Performance Apparel, Woodhead Publishing, 2018, str. 377-420
- [32] Săftoiu, G.-V., Constantin, C., Nicoară, A. I., Pelin, G., Ficai, D., Ficai, A., Glass Fibre-Reinforced Composite Materials Used in the Aeronautical Transport Sector: A Critical Circular Economy Point of View, Sustainability, 16 (2024), str. 4632
- [33] Wang M., Zhao Q., Biomedical Composites, Roger Narayan (ur.), Encyclopedia of Biomedical Engineering, Elsevier, 2019, str. 34-52
- [34] Leskovic M., Lučić Blagojević S., Predavanje: Međupovršina u polimernim mješavinama, kolegij Inženjerstvo Površina, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb
- [35] Khan F., Hossain N., Mim J.J., Rahman S.M. M., Iqbal J., Billah M., Chowdhury M.A., Advances of composite materials in automobile applications – A review, J. Eng. Res., 2024.
- [36] Vilaplana F., Strömberg E., Karlsson S., Environmental and resource aspects of sustainable biocomposites, Polymer Degradation and Stability, 95 (2010), str. 2147-2161.
- [37] T. Manu, Nazmi A.L., Shahri B., Emerson N., Huber T., Biocomposites: A review of materials and perception, Materials Today Communications, 31 (2022), 103308.
- [38] Nagalakshmaiah M., Afrin S., Malladi R.P., Elkoun S., Robert M., Ansari M.A., Svedberg, A., Karim Z., Biocomposites: Present trends and challenges for the future, Georgios Koronis, Arlindo Silva (ur.), Green Composites for Automotive Applications, Woodhead Publishing, 2019, str.197-215,
- [39] Fowler, P.A., Hughes, J.M., Elias, R.M., Biocomposites: technology, environmental credentials and market forces, J. Sci. Food Agric., 86 (2006), str.1781-1789
- [40] <https://textileengineering.net/natural-fibres-types-classification-properties-and-uses/> (pristup 20.8.2024.)
- [41] Niaounakis M., Chapter 12 - Manufacture of Biocomposites, Biopolymers: Processing and Products, William Andrew Publishing, 2015, str. 411-430,
- [42] Mitra B.C., Environment Friendly composite materials: Biocomposites and Green composites, Defence Science Journal, 64 (2014), str. 244-261
- [43] Mahmud S., Faridul Hasan K.M., Jahid A., Mohiuddin K., Zhang R., Zhu J., Comprehensive review on plant fiber-reinforced polymeric biocomposites, J Mater Sci, 56 (2021), str. 7231–7264
- [44] Shukla P., Biocomposites: Fabrication, Properties, and Applications – A Review, International Journal of Innovative Research in Science, Engineering, and Technology, 3 (2014), str. 16814

- [45] Kovačević Z., Bischof Vukušić S., Zimmiewska M., Comparison of Spanish broom (*Spartium junceum* L.) and flax (*Linum usitatissimum*) fibre, *Textile Research Journal*, 82 (2012), str. 1786–1798
- [46] Kovačević Z., Bischof S., Fan M., The influence of *Spartium junceum* L. fibres modified with montmorillonite nanoclay on the thermal properties of PLA biocomposites, *Composites Part B: Engineering*, 78 (2015), str. 122-130.
- [47] Katović D., Katović A., Antonović A., Extraction Methods of Spanish Broom (*Spartium Junceum* L.), *Drvena industrija*, 64 (2011), str. 255-261
- [48] <https://visitpodstrana.hr/de/zg02204-priroda-bilje-brnistra-podstrana-2-2/> (pristup 21.8.2024.)
- [49] Angelini L.G., Lazzeri A., Levita G., Fontanelli D., Bozzi C., Ramie (*Boehmeria nivea* (L.) Gaud.) and Spanish Broom (*Spartium junceum* L.) fibres for composite materials: agronomical aspects, morphology and mechanical properties, *Industrial Crops and Products*, 11 (2000), str. 145-161
- [50] Cerchiara T., Chidichimo G., Gallucci M.C., Vuono D., Effects of Extraction Methods on the Morphology and Physico-Chemical Properties of Spanish Broom (*Spartium junceum* L.) Fibres, *Fibres and Textiles in Eastern Europe*, 18 (2010), str. 13-16
- [51] Katović D., Katović A., Krnčević M., Spanish Broom (*Spartium junceum* L.)—History and Perspective, *Journal of Natural Fibers*, 8 (2011), str. 81-98
- [52] Beloša M., Toplinska svojstva i razgradnja PAK/TiO<sub>2</sub> nanokompozita, Diplomski rad, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb, 2017.
- [53] Štivojević M., Poboljšanje mješljivosti u kompozitima poli(alkil-metakrilata) i celuloze kemijskom funkcionalizacijom, Diplomski rad, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb, 2018.
- [54] Jandrilić M., Metode termičke analize u kemiji čvrstog stanja, Završni rad, Prirodoslovno-matematički fakultet, Zagreb, 2017.
- [55] Tolo K., Priprava i toplinska karakterizacija polimernih mješavina na osnovi polipropilena (PP) i linearnog polietilena niske gustoće (LLDPE), Diplomski rad, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb, 2020.
- [56] Macan J., Metode toplinske analize, Interna skripta, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb, 2017.
- [57] Medved N., Polihidroksialkanoati kao održivi materijali budućnosti, Završni rad, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb, 2023.
- [58] Škorić I., Molekulska spektroskopija, nastavni tekst, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb

- [59] Mohamed M.A., Jaafar J., Ismail A.F., Othman M.H.D., Rahman M.A., Chapter 1 - Fourier Transform Infrared (FTIR) Spectroscopy, Hilal N., Ismail A.F., Matsuura T., Oatley-Radcliffe D. (ur.), Membrane Characterization, Elsevier, 2017, str. 3-29
- [60] Dutta A., Chapter 4 - Fourier Transform Infrared Spectroscopy, Thomas S., Thomas R., Zachariah A.K., Mishra R.K., Spectroscopic Methods for Nanomaterials Characterization, Elsevier, 2017, str. 73-93
- [61] Khan, S.A., Khan, S.B., Khan, L.U., Farooq, A., Akhtar, K., Asiri, A.M., Fourier Transform Infrared Spectroscopy: Fundamentals and Application in Functional Groups and Nanomaterials Characterization, Sharma S., (ur.), Handbook of Materials Characterization, Springer, 2018.
- [62] [https://www.mt.com/gb/en/home/applications/L1\\_AutoChem\\_Applications/ftir-spectroscopy/attenuated-total-reflectance-atr.html](https://www.mt.com/gb/en/home/applications/L1_AutoChem_Applications/ftir-spectroscopy/attenuated-total-reflectance-atr.html) (pristup 9.9.2024)
- [63] Fahmy, T., Elsayed I., Abdelwahed H., Optical Properties of Poly (Vinyl Chloride-co-Vinyl Acetate-co-2-Hydroxypropyl Acrylate)/(Acrylonitrile-Butadiene-Styrene) Blends, International Journal of Engineering Research and Technology, 11 (2018)
- [64] Desrousseaux C., Cueff R., Aumeran C., Garrait G., Mailhot-Jensen B., Traoré O., Fabrication of Acrylonitrile-Butadiene-Styrene Nanostructures with Anodic Alumina Oxide Templates, Characterization and Biofilm Development Test for *Staphylococcus epidermidis*, PLoS ONE, 10 (2015)
- [65] Juradin S., Boko I., Netinger Grubeša I., Jozić D., Mrakovčić S., Influence of harvesting time and maceration method of Spanish Broom (*Spartium junceum* L.) fibers on mechanical properties of reinforced cement mortar, Construction and Building Materials, 225 (2019), str. 243-255
- [66] <https://polymers.netzsch.com/Materials/Details/1> (pristup 1.10.2024.)
- [67] Murugan R., Pitchaimani J., Dynamic mechanical characterization of woven natural fiber polymer composite, Doktorski rad, National Institute of Technology Karnataka, Surathkal, Mangalore, 2016.
- [68] Silva T. T., Silveira P. H .P. M., Ribeiro M. P., Lemos M. F., da Silva A. P., Monteiro S. N., Nascimento L. F. C., Thermal and Chemical Characterization of Kenaf Fiber (*Hibiscus cannabinus*) Reinforced Epoxy Matrix Composites, Polymers, 13 (2021)
- [69] Marom G., Why Do Nanoparticles (CNTs) Reduce the Glass Transition Temperature of Nanocomposites?, J. Compos. Sci., 114 (2023)
- [70] Wang Z., Pang H., Li G., Zhang Z., Glass Transition and Free Volume of High Impact Polystyrene/TiO<sub>2</sub> Nanocomposites Determined by Dilatometry, Journal of Macromolecular Science, Part B: Physics, 2006, str. 689-697
- [71] Vrhovec K., Utjecaj udjela vlakana brnistre na mehanička i morfološka svojstva kompozita na osnovi termoplastičnih polimera, Diplomski rad, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb, 2024.

- [72] Huda M.S., Drzal L.T., Ray D., Mohanty A.K., Mishra M., 7 - Natural-fiber composites in the automotive sector, Kim L. Pickering (ur.), Properties and Performance of Natural-Fibre Composites, Woodhead Publishing, 2008, str. 253
- [73] Kiziltas E., Yang H.-S., Kiziltas A., Boran T., S., Ozen E., Gardner D., Thermal analysis of polyamide 6 composites filled by natural fiber blend, Bioresources, 11 (2016), str. 4758-4769
- [74] Suzuki M., Wilkie C. A., The thermal degradation of acrylonitrile-butadiene-styrene terpolymer as studied by TGA/FTIR, Polymer Degradation and Stability, 47 (1995), str. 217-221
- [75] Mohammadsalih Z., Sadeq N., Sapuan S., Thermal performance of acrylonitrile butadiene styrene dipped in graphene oxide suspensions, Soft Materials, 22 (2024), str. 1-11
- [76] Juradin, S., Vranješ, L. K., Jozić D., Boko I., Post-Fire Mechanical Properties of Concrete Reinforced with Spanish Broom Fibers, J. Compos. Sci., 5 (2021)
- [77] Neher B., Bhuiyan M. M. R., Kabir H., Thermal properties of palm fiber and palm fiber-reinforced ABS composite, J Therm Anal Calorim, 124 (2016), str. 1281–1289
- [78] Neher B., Bhuiyan, M. R., Kabir H., Qadir R., Gafur A., Ahmed F., Study of Mechanical and Physical Properties of Palm Fiber Reinforced Acrylonitrile Butadiene Styrene Composite, Materials Sciences and Applications, 5 (2014), str. 39-45