

# Vlakna brnistre kao ojačavajući materijal za kompozite na osnovi polipropilena

---

Ranogajec, Maja

Undergraduate thesis / Završni 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:149:652551>

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

*Download date / Datum preuzimanja:* **2024-12-02**



*Repository / Repozitorij:*

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



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU  
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE  
SVEUČILIŠNI PREDDIPLOMSKI STUDIJ

Maja Ranogajec

ZAVRŠNI RAD

Zagreb, rujan 2023.

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

Kandidatkinja **Maja Ranogajec**

Predala je izrađen završni rad dana: 30. kolovoza 2023.

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. Igor Sutlović, Sveučilište u Zagrebu Fakultet

kemijskog inženjerstva i tehnologije

doc. dr. sc. Iva Movre Šapić, Sveučilište u Zagrebu Fakultet

kemijskog inženjerstva i tehnologije (zamjena)

povoljno je ocijenilo završni rad i odobrilo obranu završnog rada pred povjerenstvom u istom sastavu.

Završni ispit održat će se dana: 4. rujna 2023.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU  
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE  
SVEUČILIŠNI PREDDIPLOMSKI STUDIJ

Maja Ranogajec

Vlakna brnistre kao ojačavajući materijal za kompozite  
na osnovi polipropilena

ZAVRŠNI RAD

Mentor: prof. dr. sc. Emi Govorčin Bajsić

Članovi ispitnog povjerenstva:

prof. dr. sc. Emi Govorčin Bajsić

izv. prof. dr. sc. Ljerka Kratofil Krehula

prof. dr. sc. Igor Sutlović

Zagreb, rujan 2023.

## *Zahvala*

*Voljela bih se zahvaliti mentorici prof.dr.sc. Emi Govorčin Bajsić na pruženoj prilici da pod njenim mentorstvom izrađujem svoj završni rad, kao i asistentu mag.ing.cheming. Mariu na uloženom trudu i svim korisnim savjetima prilikom izrade eksperimentalnog dijela rada.*

*Naravno, najveću zahvalu zaslužuje moja obitelj. Hvala mojim najboljim i strpljivim roditeljima, mojoj sestri, prijateljima i svima koji su vjerovali u mene u svakom trenutku te bili moja najveća podrška i motivacija na ovom putu. Bez vas ništa od ovog ne bi bilo moguće. ♥*

## **SAŽETAK**

U današnje vrijeme, proizvodnja prirodnih kompozitnih materijala u velikom je usponu, a njihova primjena zastupljena je u raznim industrijama. U prvom dijelu ovog rada navedene su osnovne informacije i povijesni pregled o polimerima i polimernim materijalima, o kompozitima, kao i o kompozitima polipropilena i vlaknima brnistre čija su svojstva u ovom radu ispitivana. Drugi dio rada obuhvaća eksperimentalni dio, pripremu kompozita ojačanih vlaknima brnistre, analizu tako pripremljenih kompozita diferencijalnom pretražnom kalorimetrijom, termogravimetrijskom analizom, i stupanj bubrenja. Dobiveni rezultati uspoređuju se sa svojstvima čistog polipropilena te se donose zaključci o utjecaju vlakana brnistre na svojstva kompozita na osnovi polipropilena.

Ključne riječi: polipropilen, vlakna brnistre, kompoziti, DSC, TGA, apsorpcija vode

## **ABSTRACT**

Nowadays, the production of natural composite materials is on the rise. Also, their application is becoming more common every day in different industries due to the profitability of their production, but also crucially, due to the better modified properties that can be achieved in combination with plant fibers. In the first part of this paper, basic information and a historical overview about polymers and polymer materials, about composites, as well as polypropylene and Spanish broom, whose properties were examined in this paper, are given. The second part of this paper includes the experimental part, the preparation of composites reinforced with broom fibers, the analysis of the composites prepared in this way by differential search calorimetry, thermogravimetric analysis, but also the examination of their behavior in contact with water. The obtained results are compared with the properties of pure polypropylene, and conclusions are drawn about the influence of broom fibers on the properties of polypropylene-based composites.

Key words: polypropylene, broom fibers, composites, , DSC, TGA, water absorption

## Sadržaj

1.UVOD .....	1
2.TEORIJSKI DIO .....	2
2.1.Općenito o polimerima .....	2
2.1.1.Podjela polimera prema podrijetlu .....	3
2.1.2.Podjela polimera prema vrsti ponavljajućih jedinica .....	3
2.1.3.Podjela polimera prema primjenskim svojstvima .....	4
2.2.Kompozitni materijali .....	5
2.2.1. Općenito o kompozitnim materijalima .....	5
2.2.2. Proizvodnja kompozitnih materijala .....	6
2.3.Brnistra .....	7
2.3.1.Povijest i primjena brniste .....	7
2.3.2.Svojstva brniste .....	8
2.4.Polipropilen .....	10
2.4.1.Svojstva polipropilena (PP) .....	10
2.5.Tehnike karakterizacije .....	11
2.5.1.Diferencijalna pretražna kalorimetrija (DSC) .....	11
2.5.2.Termogravimetrijska analiza (TGA) .....	14
2.5.3.Bubrenje .....	17
3.EKSPERIMENTALNI DIO .....	17
3.1.Korišteni materijali .....	17
3.2.Priprava PP/BRN kompozita .....	19
3.2.1.Umješavanje u Brabender gnjetilici .....	19
3.2.2.Prešanje .....	20
3.3.Karakterizacija uzoraka .....	21

3.3.1.Diferencijalna pretražna kalorimetrija .....	21
3.2.2.Termogravimetrijska analiza .....	23
3.2.3.Bubrenje .....	23
4.Rezultati i rasprava .....	25
4.1.Rezultati dobiveni DSC analizom .....	25
4.2.Rezultati dobiveni TGA analizom .....	27
4.3.Rezultati analize bubrenja PP/BRN kompozita .....	29
5.Zaključak .....	31
6.Popis korištenih simbola .....	32
7.Literatura .....	33



## 1.UVOD

Polimeri su makromolekule sastavljene od velikog broja ponavljajućih jedinica (mera) povezanih u duge lance. Zbog njihovih dobrih fizikalnih i kemijskih svojstava poput niske gustoće i mogućnosti prerade, sve se više u današnje vrijeme istražuju te njihova primjena postaje sve šira. Iako postoje oduvijek, danas im se pridaje sve veća pažnja upravo zbog svojstva biorazgradljivosti što rezultira buđenjem svijesti i većom brigom o prirodi i okolišu.

Buđenje ekološke svijesti dovelo je do porasta istraživanja i interesa za razvoj biorazgradljivih materijala koji bi zbog svoje pristupačne cijene bili dostupni čitavom svijetu. Tako se sve više proučava upotreba biljaka i biljnih vlakana kao ojačavala za kompozite.[1] Nastoje se u što većoj mjeri iskoristiti prirodna bogatstva i na taj način stvoriti ekološki prihvatljiviji materijali.

Kompozitni materijali ili kraće kompoziti, nastaju spajanjem dvaju ili više različitih materijala s ciljem postizanja boljih svojstava konačnog produkta, svojstava kakva ne posjeduje niti jedna od komponenata koje izgrađuju kompozitni materijal. Tako je, primjerice, od vrlo krto g materijala moguće dobiti žilave kompozite, što se može postići dodatkom plastifikatora ili žilavog polimera. [2]

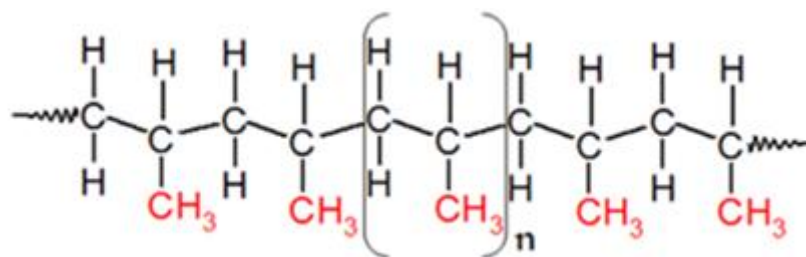
U ovom radu ispitivana su svojstva kompozitnih materijala na bazi polipropilena ojačana biljnim vlaknima, vlaknima brnistre. Ispitana su svojstva čistog polipropilena, kao i kompozita sastavljenog od polipropilena i vlakana brnistre masenih udjela od 5 do 20 mas. %. Tako pripremljeni kompoziti karakterizirani su diferencijalnom pretražnom kalorimetrijom (DSC), termogravimetrijskom analizom (TGA) te je praćen postotak bubrenja. Određen je utjecaj udjela vlakana brnistre na toplinska svojstva.

## 2. TEORIJSKI DIO

### 2.1. Općenito o polimerima

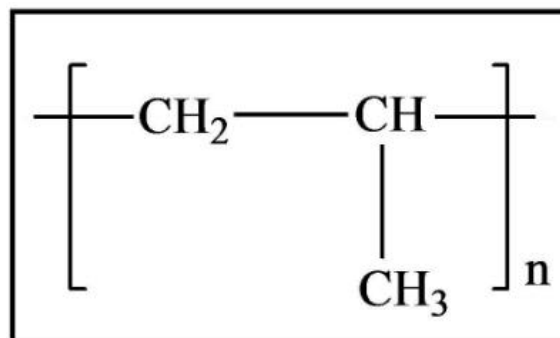
Sam naziv "polimer" grčkog je podrijetla, a tvore ga dvije riječi: *poli*, grč. što znači mnogo i *meros*, grč. što u prijevodu znači dio. Polimeri su makromolekule sastavljene od velikog broja monomera ( istovrsnih ponavljajućih jedinica) povezanih u duge lance. Monomeri su općenito jednostavne organske molekule po kojima polimer najčešće dobiva ime uz dodatak prefiksa *poli*-. [3]

Primjerice, struktura polipropilena (slika 1) može biti prikazana na sljedeći način:



Slika 1. Struktura polipropilena [4]

Ili jednostavnije, kao što je prikazano na slici 2 koja predstavlja mer ili ponavljajuću jedinicu unutar molekule polimera, pri čemu  $n$  označava broj ponavljajućih jedinica. Vrijednost  $n$  obično se kreće od nekoliko stotina pa sve do nekoliko tisuća, ovisno o molekularnoj masi polimera.



Slika 2. Ponavljajuća jedinica (mer) unutar molekule polipropilena [5]

Danas se polimeri ubrajaju među najvažnije materijale, što potvrđuje i njihova široka primjena. Nerijetko služe kao zamjena za uobičajene materijale poput drva, stakla i keramike, također se koriste kao ambalažni materijal, široku primjenu imaju u kemijskoj industriji,

brodogradnji, avionskoj industriji, građevinarstvu, koriste se za proizvodnju ljepila, boja, lakova, imaju važnu primjenu u elektrotehnici, ali i u farmaceutskoj industriji gdje se od polimernih materijala izrađuju nosači lijekova. [6] Zbog njihove široke primjene, kao i napretka ljudske djelatnosti, često se nazivaju i "*novim materijalima*".

#### 2.1.1. Podjela polimera prema podrijetlu

Prema podrijetlu, polimeri se dijele u dvije skupine: prirodni i sintetski polimeri. Prirodni polimeri nastaju procesom biosinteze u živim organizmima te se shodno tome još nazivaju i biopolimerima. U prirodi postoje oduvijek, a danas se sve više istražuju i postaju sve važniji zbog svojstva biorazgradljivosti što uvelike doprinosi zaštiti okoliša i ima veliki značaj u održivom razvoju. Od prirodnih polimera najčešće se kao materijali koriste škrob, celuloza, prirodna guma, hitin, prirodna koža i svila. Sintetski polimeri mogu biti organskog ili anorganskog podrijetla. Oni organskog podrijetla u strukturi svog osnovnog lanca sadrže ugljikov atom, a imaju najširu primjenu upravo zbog njihove relativno niske cijene, dok se polazne sirovine za proizvodnju takve vrste polimera dobivaju iz nafte ili prirodnog plina te se još nazivaju i petrokemijski polimeri. Anorganski polimeri u svom osnovnom lancu ne sadrže ugljikove atome što čini osnovnu razliku između organskih i anorganskih polimera. U tu skupinu polimera spadaju polisilani, silikoni, poligermani, polistanani i polifosfazeni.[7]

#### 2.1.2. Podjela polimera prema vrsti ponavljajućih jedinica

Na temelju strukturne građe, molekule polimera moguće je podijeliti u dvije skupine:

- homopolimeri- sastoje se od samo jedne vrste ponavljajućih jedinica
- kopolimeri- sastoje se od dvije ili više vrsta ponavljajućih jedinica

Kopolimere je moguće podijeliti po rasporedu i načinu vezanja ponavljajućih jedinica na prikazan način:

- **alternirajući kopolimer**- sastoji se od dvije monomerne jedinice u ekvimolarnim količinama, a karakterizira ih naizmjenični raspored



Slika 3. Shematski prikaz strukture alternirajućih kopolimera [8]



U skupinu krute plastike spadaju plastomeri i duromeri. Plastomeri su pri sobnoj temperaturi kruti, u staklastom stanju, dok su njihove temperature staklastog prijelaza (staklišta) i tališta više od sobne temperature, taljivi su i topljivi u odnosu na duromere koji to nisu zbog njihove umrežene strukture. Duromeri su također pri sobnoj temperaturi kruti, u staklastom stanju, njihovo je staklište više od sobne temperature. Elastomeri su polimerni materijali koji ne spadaju u elastoplastomere, netaljivi su, netopljivi, ali ih karakterizira svojstvo bubrenja u određenim otapalima. Pri sobnoj temperaturi su elastični, a staklište im je niže od sobne temperature. [9,10]

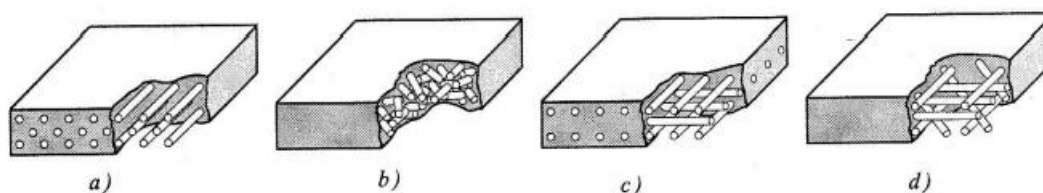
## 2.2. Kompozitni materijali

### 2.2.1. Općenito o kompozitnim materijalima

Kompozitni materijali umjetno su proizvedeni višefazni materijali koji se sastoje od jedne kontinuirane faze koja se naziva *matrica* i obuhvaća jednu ili više diskontinuiranih faza, *punila*. Kako bi se materijal uopće mogao nazvati kompozitnim materijalom, vrlo je važno da je granica između kontinuirane i diskontinuirane faze vidljiva (mikroskopski ili makroskopski). Postoji više načina na koje se kompoziti mogu podijeliti, no najvažnija podjela je ona prema materijalu matrice. Matrica može biti keramička, metalna i polimerna. Metalne matrice najčešće su aluminijske ili titanijske, a keramičke su uglavnom od cirkonijeva oksida. [2]

Također, kompozitni materijali dijele se i prema obliku ojačavala na:

- **kompozite ojačane vlaknima**- dobiveni su sjedinjavanjem čvrstih, krutih i krutih vlakana s mekom i plastičnom matricom, vlakna mogu imati različitu orijentaciju i raspored što utječe na čvrstoću tako nastalih kompozita



Slika 8. Prikaz različitih orijentacija vlakana, a) kontinuirano usmjerena vlakna, b) slučajno usmjerena diskontinuirana vlakna, c) ortogonalno usmjerena vlakna, d) vlakna usmjerena u više smjerova [11]

- **kompozite ojačane česticama-** sadrže veću količinu čestica različitog geometrijskog oblika, ali približno istih dimenzija u svim pravcima, veličina i sadržaj čestica bitno utječu na svojstva kompozitnih materijala, preporuka je da čestice unutar matrice budu pravilno raspoređene [12]
- **strukturni kompoziti-** sastoje se od kompozitnog i homogenog materijala, a svojstva im ovisе o geometrijskom dizajnu različitih strukturnih elemenata [11]

### 2.2.2. Proizvodnja kompozitnih materijala

Cilj proizvodnje kompozitnih materijala upravo je poboljšanje svojstava poznatih tj. postojećih materijala ili postizanje novih svojstava koja bi potencijalno mogla proširiti primjenu novih materijala. Jedan od načina promjene svojstava je dodatak punila kompozitu. Punilo može djelovati na način da povećava tvrdoću, čvrstoću, žilavost ili otpornost na habanje, a može i smanjiti propusnost za plinove ili kapljevine što je od velikog značaja upravo za boce, folije i sve materijale koji služe kao ambalažni. Punila koja poboljšavaju mehanička svojstva još se nazivaju i ojačavalima, a najčešće se u tu svrhu koriste tkanine ili vlakna. Važno je spomenuti i kompozite ojačane česticama, kao primjer moguće je izdvojiti automobilske gume koje se sastoje od elastomerne matrice punjenje česticama čađe i beton koji je punjen česticama pijeska i komadićima šljunka. Cilj je dodati jeftino punilo matrici u što većem udjelu kako bi cijena proizvodnje kompozitnih materijala bila nešto niža, samim time i isplativija, no izrazito je važno obratiti pozornost na primjenska svojstva koja moraju biti unutar granice prihvatljivosti. [2]

## 2.3. Brnistra

### 2.3.1. Povijest i primjena brnistre

Primjena brnistre datira još iz vremena Grka, Kataržana i Rimljana [13], a smatra se da je Split dobio ime po grčkoj riječi Asphaltos što znači brnistrište. Brnistra je grmolika biljka rasprostranjena u mediteranskom području, a nakon otkrića Amerike proširila se na Sjevernu i Južnu Ameriku, kao i na područje jugozapadne Azije te sjeverozapadne Afrike. Brnistra se sadila u Španjolskoj, Francuskoj i Italiji na područjima gdje konoplja i lan nisu mogli uspijevati zbog lošeg tla jer kako se u literaturi [14] navodi: Brnistra je ipak svojim skromnim zahtjevima samonikla, divlja na kamenjarima vrućih i sušnih obala i otoka Sredozemlja, nadživljela lan i konoplju. Kroz čitavu povijest brnistra je imala izrazito široku primjenu. Upotrebljavala se od davnina na mediteranskom području za vezanje, pletenje i dobivanje vlakana za pređenje i tkanje. Za vrijeme Drugog svjetskog rata povećana je proizvodnja brnistre u Italiji za vojnička odjela. Kroz povijest, od brnistre se pletu ograde vrtova, košare, cijedila za masline, kao i sjedala za stolce. Njene suhe grančice lako planu pa služe za potpaljivanje, za pokrivanje poljskih kućica, a njen zlatnožuti cvijet daje intenzivan i ugodan miris te se može upotrebljavati za mirisne vodice i parfumiranje sapuna, kao i u ljekovite svrhe (lijek protiv reume). Od brnistre su se izrađivale metle (eng. Broom) pa joj od toga i dolazi engleski naziv Spanish broom. [14]



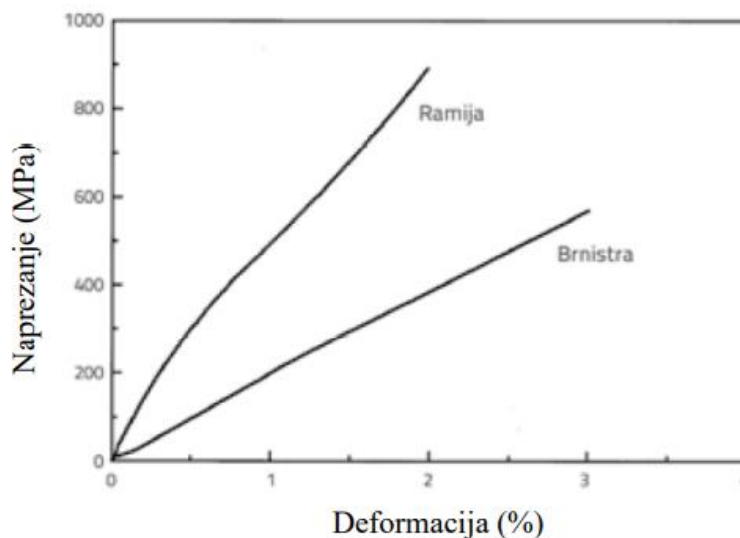
Slika 9. Brnistra [15]

### 2.3.2.Svojstva brnistre

Brnistra raste uglavnom kao grm visine između 1 i 1,5 m, no moguće je naići i na grmove visoke oko 3 m, pa čak i više. Korijenje je izrazito jako i dobro razvijeno, žile čvrste i dobro ukopane u tlu, pa se brnistra upotrebljava kao i zaštita od erozije. Brnistra obogaćuje tlo dušikom, baš poput drugih mahunarki. Može rasti na različitim tlima, tako uspijeva na glinenim, vapnenim, neutralnim, ali i na kiselim i alkaličnim tlima. Glavni dio biljke čine grane koje sadrže dva glavna sloja: unutrašnji koji se sastoji od središnjeg poroznog sloja koji je kao takav krut te vanjski sloj protkan dvijema vrstama žilavih vlaknastih stanica povezanih u snopiće. [14]

Po svom kemijskom sastavu brnistra se sastoji od 91,7% celuloze, 3,2% lignina, 4,1% petozana i vrlo malo pepela. Njena gustoća iznosi između 0,95 i 1,05 g/cm<sup>3</sup>, dok je vlačna čvrstoća brnistre u rasponu od 400 do 980 Mpa. [16]

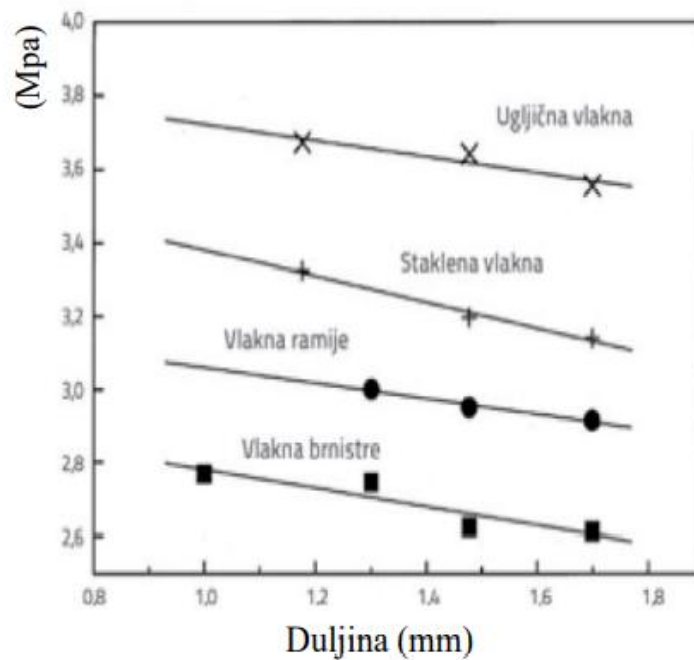
Angelini i suradnici [17] proveli su istraživanja u kojima su uspoređivali vlakno brnistre s vlaknom ramije. Zaključili su kako vlakna brnistre imaju nešto slabija mehanička svojstva u odnosu na vlakna ramije. Kao što je vidljivo na slici 10, sve do točke u kojoj dolazi do kidanja, loma, dijagram naprezanje-deformacija je gotovo linearan za obje vrste ispitivanih vlakana. Na temelju provedenih istraživanja, autori zaključuju kako su vlakna brnistre prikladna za korištenje u svrhu ojačavanja kompozitnih materijala jer je vrijednost modula elastičnosti kod brnistre i dalje veća u usporedbi s nekim drugim, neorijentiranim polimerima. [18]



Slika 10. Dijagram naprezanje-deformacija na primjeru vlakana brnistre i vlakana ramije [18]



Nadalje, na slici 11 vidljivo je kako kod svake ispitivane vrste vlakana povećanje duljine vlakana rezultira smanjenjem čvrstoće. Također, ugljična i staklena vlakna imaju veću čvrstoću u odnosu na celulozna vlakna, no Angelini i suradnici zaključuju kako je vlakna brnistre unatoč njihovoj manjoj čvrstoći moguće koristiti kao ojačavala, posebice u nekonstruktivnim materijalima. [18]



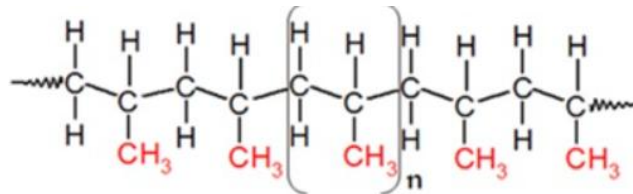
Slika 11. Utjecaj duljine vlakana na smanjenje čvrstoće, tj. deformaciju [18]

Nekka i suradnici [19] ispitivali su svojstvo upijanja vode kompozitnog materijala sastavljenog od polipropilenske matrice i vlakana brnistre. Eksperiment je proveden tako što su uzorci osušeni na 70°C do konstantne mase, a zatim su stavljeni u destiliranu vodu pri temperaturama od 23°C i 85°C. Ispitivana vlakna tretirana su silanom što je omogućilo bolje prijanjanje između matrice i vlakana zbog smanjenja površinske napetosti. Zaključili su kako je upijanje vode veće što je veći udio vlakana u kompozitnom materijalu, dok je kod tretiranih vlakana upijanje vode slabije izraženo. [18]

## 2.4. Polipropilen

### 2.4.1. Svojstva polipropilena (PP)

Polipropilen je plastomer linearnih makromolekula čiji je raspored metilnih skupina u lancu pravilan, tj. uvijek su smještene na svakom drugom ugljikovom atomu.



Slika 12. Struktura polipropilena [4]

Jedan je od najlakših polimernih materijala čija se gustoća kreće od 0,90 do 0,91 g/cm<sup>3</sup>. Njegova visoka temperatura taljenja (tališta) koja iznosi oko 160°C omogućuje primjenu polipropilena u širokom temperaturnom području. Karakteriziraju ga dobra mehanička svojstva, dobra korozijska otpornost, mala masa, niska cijena, kao i dobra postojanost. Polipropilen ima dobru otpornost na pucanje, zadržava svoja mehanička i električna svojstva na povišenim temperaturama. Mnoga svojstva polipropilena slična su svojstvima polietilena niske gustoće. Međutim, polipropilen u odnosu na polietilen niske gustoće ima veću tvrdoću i vlačnu čvrstoću, elastičniji je, prozirniji, no njegov je nedostatak vrlo mala udarna žilavost, ali i činjenica da je vrlo zapaljiv materijal. Stabilan je prema djelovanju vode i organskih otapala, ali je podložan oksidacijskoj razgradnji zbog neotpornosti prema jakim oksidansima. Neotpornost prema jakim oksidansima moguće je kontrolirati i potpuno ispraviti i to upravo dodatkom male količine antioksidansa poput supstituiranih fenola ili anisa. U današnje se vrijeme najčešće koristi u industriji plastike za proizvodnju boca, folija, u automobilske industriji, za proizvodnju sportske opreme u tekstilnoj industriji i dr..

Međutim, polipropilen nije biorazgradljiv materijal. Taj se problem nastoji riješiti tako što se prirodna vlakna dodaju polipropilenu te zajedno čine polimerni kompozit koji je ekološki prihvatljiviji u usporedbi s čistim polipropilenom. [20]

**Tablica 1.** Fizikalna i mehanička svojstva polipropilena

Gustoća, g/cm <sup>3</sup>	0,90-0,91
Vlačna čvrstoća, N/mm <sup>2</sup>	31-41
Produljenje pri raskidu, %	300-600
Tlačna čvrstoća, N/mm <sup>2</sup>	38-55
Udarne žilavost, J/m	21-53
Modul elastičnosti, N/mm <sup>2</sup>	1100-1500
Modul smicanja, N/mm <sup>2</sup>	800
Tvrdoća, Rockwell	80-100
Indeks loma	1,49
Specifični toplinski kapacitet, JK <sup>-1</sup> g <sup>-1</sup>	2
Koeficijent toplinskog rastezanja, K <sup>-1</sup>	(8,1-10)*10 <sup>-5</sup>
Temperatura taljenja ili mekšanja, °C	160-170

## 2.5.Tehnike karakterizacije

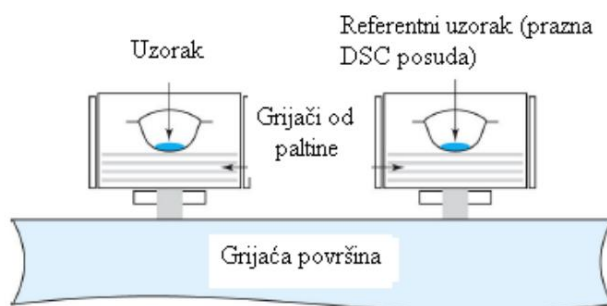
### 2.5.1.Diferencijalna pretražna kalorimetrija (DSC)

Diferencijalna pretražna kalorimetrija, skraćeno DSC, tehnika je toplinske analize koja mjeri razliku toplinskog toka između mjernog uzorka i referentnog materijala (reference) koji najčešće predstavlja prazna aluminijska posudica, u funkciji temperature ili vremena pri kontroliranoj brzini zagrijavanja ili hlađenja. Ovakvu vrstu toplinske analiza karakterizira kontrolirana atmosfera koja najčešće odgovara inertnoj struji dušika.

DSC izravno mjeri toplinu koja je potrebna za održavanje ispitivanog i referentnog uzorka na istoj temperaturi, neovisno o promjenama koje se unutar samog uzorka tijekom analize dešavaju, dakle, i referentni i ispitivani uzorak uvijek se griju istim brzinama.[21]

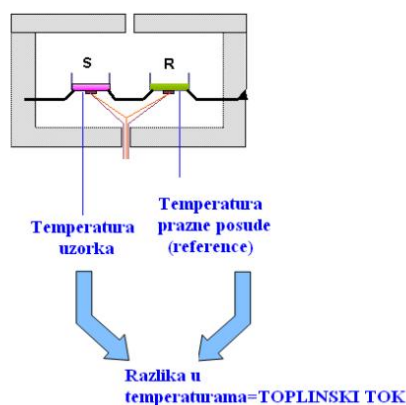
Poznate su dvije izvedbe DSC instrumenata:

- DSC s mogućnošću kompenzacije snage- mjeri se razlika u snazi potrebna za održavanje referentnog i ispitivanog uzorka na istoj temperaturi, a njihove se ćelije zagrijavaju zasebno prema temperaturnom programu te se mjere odvojenim senzorima



Slika 13. Shematski prikaz DSC uređaja s mogućnošću kompenzacije snage [22]

- DSC s toplinskim tokom- sastoji se od jednog grijača kojim se kontrolira temperatura obje ćelije, a male razlike u temperaturi uzrokovane endoternim/egzoternim utjecajima u ispitivanom uzorku očituju se u funkciji temperature



Slika 14. Shematski prikaz DSC instrumenta s toplinskim tokom [22]

Kao rezultat DSC analize dobivena je DSC krivulja (slika 15). Iz DSC krivulje moguće je odrediti sljedeće:

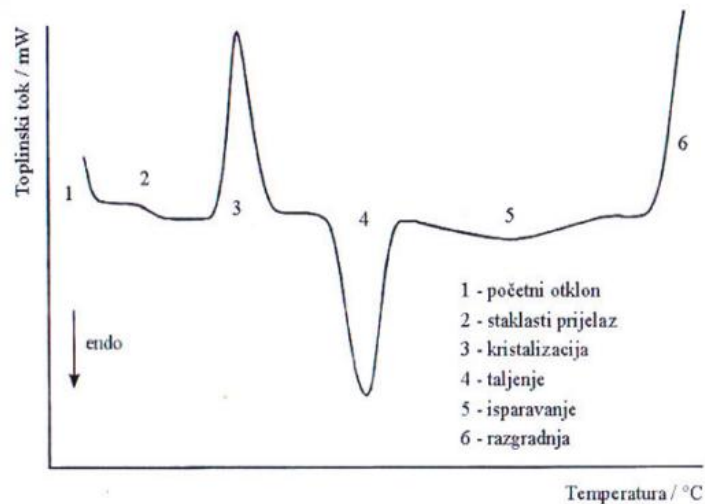
- **Staklište,  $T_g$** - temperatura staklastog prijelaza je termodinamički prijelaz II.reda, označava prijelaz iz staklastog i viskoelastično stanje,  $T_g$  se određuje na silaznoj

krivulji u grafu ovisnosti toplinskog toka i temperature na način da se povuku tangente na ravne dijelove krivulje prije i poslije pada, zatim se povuče linija koja siječe obje tangente i na sjecištu te linije i krivulje na grafu je staklište

- **Talište,  $T_m$** - taljenje je endoterman proces jer je potrebno dovesti toplinu čvrstom uzorku kako bi njegove molekule imale dovoljnu energiju kretanja da bi mogle prijeći u tekuće stanje, temperatura taljenja fazni je prijelaz I.reda, čvrsta i tekuća faza međusobno su u termodinamičkoj ravnoteži te su njihove slobodne energije entalpije jednake
- **Kristalište,  $T_c$** - vezano uz egzotermni signal koji nastaje daljnjim zagrijavanjem materijala, temperatura kristalizacije očitava se iz maksimuma signala
- **Stupanj kristalnosti ( $\chi_c$ )**- omjer eksperimentalno dobivene entalpije taljenja ( $\Delta H_m^0$ ) i entalpije taljenja za 100 % kristalan polimer ( $\Delta H_m^{100}$ ), kao što je prikazano jednadžbom 1:

$$\chi_c = \frac{\Delta H_m^0}{\Delta H_m^{100}} \cdot 100$$

(1)



Slika 15. DSC krivulja s karakterističnim promjenama [23]

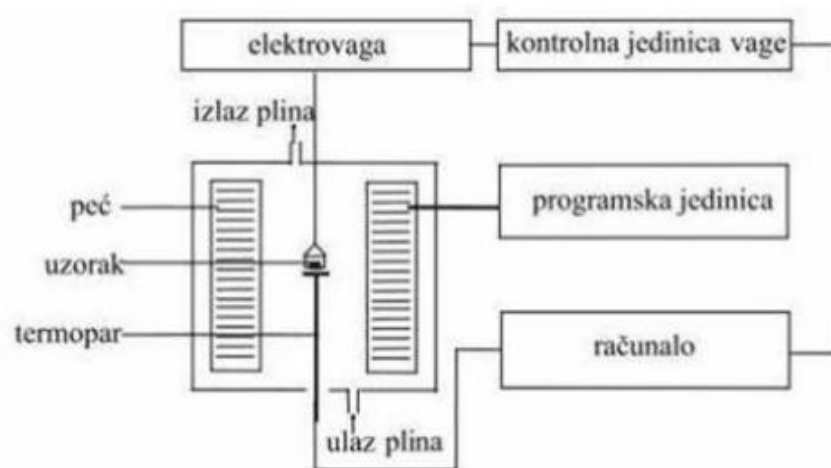
### 2.5.2. Termogravimetrijska analiza (TGA)

Termogravimetrijska analiza tehnika je koja omogućuje kontinuirano praćenje promjene mase ispitivanog uzorka u ovisnosti o vremenu i/ili temperaturi, karakterizirana programiranim zagrijavanjem uzorka u uvjetima kontrolirane atmosfere ( inertan dušik, argon ili helij te oksidirajući plinovi poput zraka i kisika).

Postoje dvije vrste termogravimetrijske analize:

- neizotermna (dinamička)- uzorak se zagrijava određenom brzinom
- izotermna- mjeri promjenu mase uzorka ovisno o vremenu pri konstantnoj temperaturi

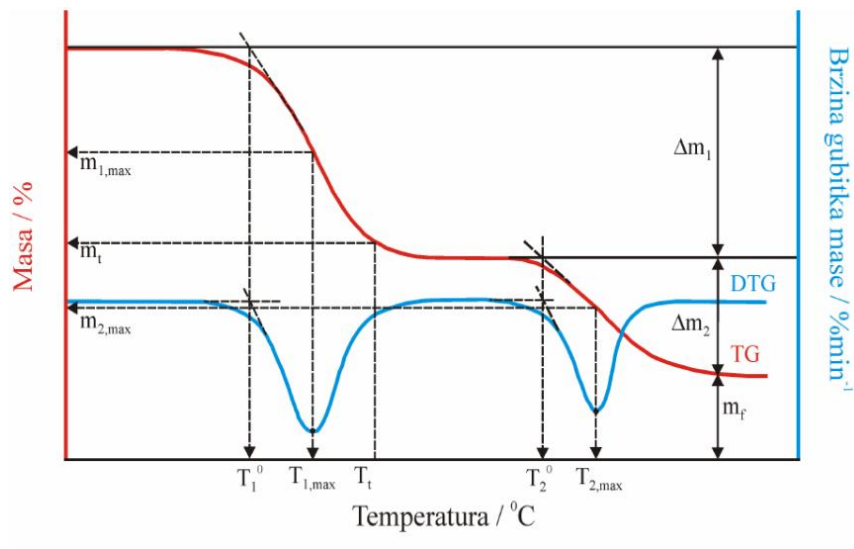
Glavni dio TGA uređaja je termovaga koja prati promjenu mase uzorka. U posudicu se stavlja uzorak koji nakon provedenih kalibracija i postavljenih uvjeta mjerenja ulazi u peć gdje se mjeri točna temperatura uzorka, peć se zatim zatvara i pokreće se eksperiment. [24]



Slika 16. Shema TGA instrumenta

Prije same provedbe mjerenja potrebno je odabrati odgovarajuću posudicu za mjerenje, one mogu biti od platine (podnose temperature do 800°C i više), aluminijske (koriste se pri temperaturama nižim od 660°C) i keramičke koje podnose najviše temperature, one iznad 900°C. Važno je odabrati i odgovarajuće temperature pri kojima se mjerenje provodi, ovisno o vrsti materijala koji se ispituje. Za tekućine se koriste temperature između 100 i 300°C, za polimere između 500 i 600°C, dok za punila i toplinski postojane polimere temperature mjerenja iznose između 650 i 1000°C. Brzine zagrijavanja najčešće su u području od 5 do 20°C/min, dok protok plina kroz peć prati preporuke proizvođača te iznosi 50 mL/min. [22]

Kao rezultat termogravimetrijske analize dobiju se dvije krivulje, TG i DTG krivulja (slika 17). TG krivulja predstavlja promjenu mase uzorka u ovisnosti o vremenu i temperaturi, a njezinom derivacijom dobivena je DTG krivulja koja predstavlja brzinu promjene mase uzorka u ovisnosti o temperaturi i vremenu.



Slika 17. TG (crvena boja) i DTG krivulja (plava boja) kao rezultat termogravimetrijske analize [23]

Iz TG i DTG krivulja moguće je iščitati:

- **T<sub>p</sub>(°C)**- temperatura pri kojoj započinje sam proces razgradnje ispitivanog uzorka, određuje se kao sjecište tangenti povučenih uz baznu liniju i uz silazni dio TG krivulje u točki minimuma
- **T<sub>k</sub>(°C)**- temperatura pri kojoj završava proces razgradnje ispitivanog uzorka
- **T<sub>max</sub>(°C)**- temperatura pri kojoj dolazi do maksimalne brzine razgradnje ispitivanog uzorka, a određuje se kao temperatura maksimuma DTG krivulje
- **m<sub>p</sub>(%)**- početak gubitka mase uzorka
- **m<sub>f</sub>(%)**- konačna masa uzorka
- **Δm(%)**- promjena mase u pojedinom stupnju razgradnje
- **R(%)**- masa krutog ostatka na kraju termogravimetrijske analize



### 2.5.3. Bubrenje

Poznato je da upijanje vlage rezultira promjenom svojstava polimera. Većina polimera apsorbira vodu, no promjena svojstava nije vidljiva kod svih, već samo kod određenih vrsta polimera, a te su promjene uzrokovane upravo vodom koja je na makromolekule polimera vezana vodikovom vezom. Apsorpciju vode na primjerima polimernih materijala proučavalo je nekoliko znanstvenika i to naročito pri sobnoj temperaturi ili temperaturi koja je malo viša od sobne. Na temelju provedenih istraživanja dolazi se do zaključka kako u tom temperaturnom području apsorbirana voda povećava deformaciju loma, kao i udarnu čvrstoću polimernog materijala. [25]

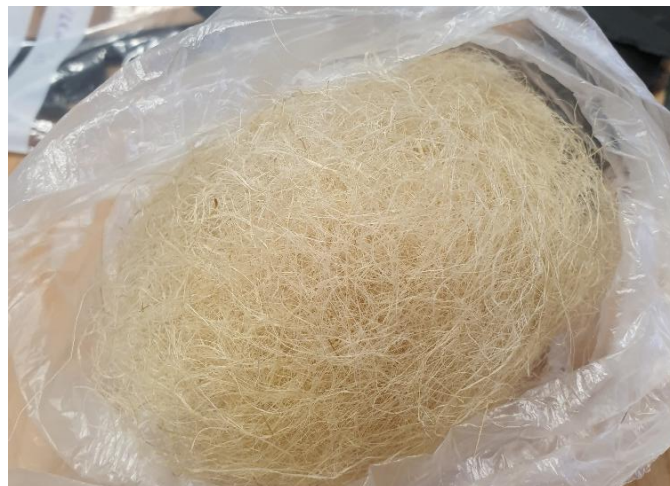
## 3. EKSPERIMENTALNI DIO

### 3.1. Korišteni materijali

Kao materijali za pripremu kompozita korišteni su polipropilen proizvođača Borealis Daplen EG107HP-9590, Austrija, gustoće  $995 \text{ kg/m}^3$ , MFL=22 g/10 min, kao i vlakna brnistre različitih masenih udjela u kompozitima koji iznose 5 %, 10 %, 15 % i 20 mas %. Izgled polipropilena odgovara crnim granulama (slika 18), dok su vlakna brnistre u obliku tankih, žućkastih niti (slika 19).



Slika 18. Granule polipropilena

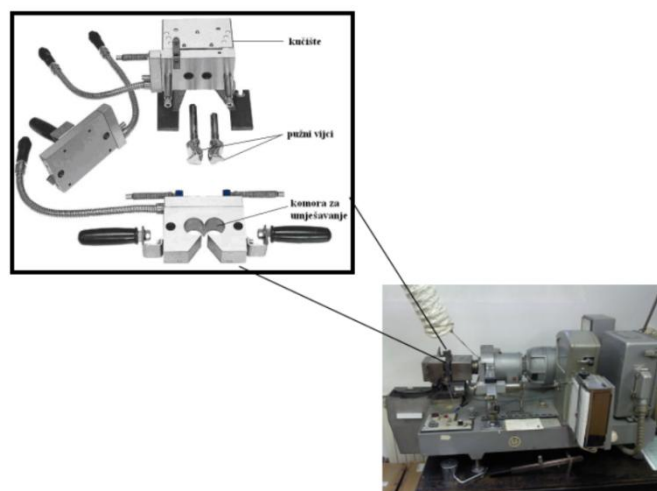


Slika 19. Vlakna brnistre

## 3.2. Priprava PP/BRN kompozita

### 3.2.1. Umješavanje u Brabender gnjetilici

Umješavanjem brniste s čistim polipropilenom dobiven je kompozitni materijal PP/BRN. Udio brniste za svaki je kompozit različit, a dobiveni kompoziti prikazani su tablično u tablici 2. Brabender gnjetilica sastoji se od dvije povezane komore u kojima se valjci rotiraju u suprotnom smjeru s uskim međuprostorom uz stijenku. Stijenke i valjci se zagrijavaju pomoću grijača. Nakon umješavanja smjesa se uklanja iz komore i reže na manje dijelove koji se skladište ili idu na daljnji postupak prerade. Kod Brabender gnjetilice važni parametri su brzina, vrijeme umješavanja i temperatura koji se mijenjaju ovisno o sastavu materijala koji se umješava. Podešavanjem navedenih parametara mogu se dobiti vrlo homogene mješavine. Temperature ne smiju biti puno više od temperature taljenja materijala jer može doći do toplinske razgradnje. [26]



Slika 20. Brabender gnjetilica [26]

**Tablica 2.** Sastav PP/BRN kompozita pripravljenih u Brabender gnjetilici

UZORAK	m(PP)/g	m(BRN)/g	w(PP)/mas%	w(BRN)/mas%
PP	40	0	100	0
PP + BRN 5%	38	2	95	5
PP + BRN 10%	36	4	90	10
PP + BRN 15%	34	6	85	15
PP + BRN 20%	32	8	80	20

U Brabender gnjetilicu čija je radna temperatura postavljena na 190°C prvo je dodan čisti polimer, polipropilen. Sam polimer vrti se otprilike dvije minute na 45 o/min, a u trenutku kada polimer više nije u obliku granula, tj. kada je rastaljen, dodaju se vlakna brnistre te se uzorak umješava oko 5 minuta na 75 o/min. Nakon 5 minuta uzorak se iz gnjetilice s pincetom vadi te se brzo prenosi na teflonsku podlogu gdje se razvlači na što tanju površinu, a zatim se reže na manje komadiće koji se ohlađeni koriste za daljnji proces preoblikovanja.

### 3.2.2. Prešanje

Prethodno pripremljeni uzorci podvrgnuti su prešanju kako bi se oblikovali u oblik pogodniji za daljnju karakterizaciju. Korištena je hidraulična preša Fontune Holland (slika 21) koja se sastoji od dvije pomične metalne ploče, ugrijana na 190°C. Uzorci se, dakle, slažu u metalni kalup smješten na metalnoj ploči prekrivenoj teflonskom folijom, a njegove dimenzije iznose 10 cm x 10 cm x 0,1 cm. Važno je da su uzorci posloženi tako da čitava površina unutar kalupa bude prekrivena. Na tako posložene uzorke stavljen je druga teflonska folija kako bi se spriječilo moguće sljepljivanje s pločama preše te je na sve to stavljen i druga ploča. Tako pripremljeni kompoziti stavljanju se u prešu, prešani su 5 minuta bez djelovanja sile, a zatim na 17 tona pritiska, također 5 minuta. Nakon toga slijedi gašenje grijanja, pušten je protok vode kako bi se kompoziti kontrolirano hladili i postigli temperaturu od 30°C. Sam proces hlađenja traje oko 45 minuta te se nakon postignute željene temperature preša otvara i uzorci se vade iz kalupa. Pločice kompozita izrezane su na manje komade koji će kao takvi biti korišteni u analizama.



Slika 21. Hidraulična preša Fontune Holland

### 3.3. Karakterizacija uzoraka

#### 3.3.1. Diferencijalna pretražna kalorimetrija

Pomoću modulacijskog DSC instrumenta oznake Mettler Toledo DSC 822<sup>e</sup> (slika 22.) ispitivana su toplinska svojstva dobivenih kompozita, dakle, staklište ( $T_g$ ), talište ( $T_m$ ), kristalište ( $T_c$ ) i stupanj kristalnosti ( $\chi_c$ ). Mjerenja su provedena u inertnoj struji dušika, protoka 40 mL/min, a masa ispitivanih uzoraka iznosi oko 10 mg.



Slika 22. DSC instrument, Mettler Toledo DSC 822<sup>e</sup>

Uvjeti mjerenja za vlakna brnistre:

Segment 1- početna temperatura: 25°C  
konačna temperatura: -120°C  
brzina hlađenja: 10 K/min

Segment 2- početna temperatura: -120°C  
konačna temperatura: 190°C  
brzina zagrijavanja: 10 K/min

Segment 3- početna temperatura: 190°C  
konačna temperatura: -120°C  
brzina hlađenja: 10 K/min

Segment 4- početna temperatura: -120°C  
konačna temperatura: 190°C  
brzina zagrijavanja: 10 K/min

Uvjeti mjerenja za preostale ispitivane uzorke:

Segment 1: hlađenje na -100°C  
Segment 2: 5 minuta na -100°C  
Segment 3: zagrijavanje do 180°C brzinom od 10 K/min  
Segment 4: 5 minuta na 180°C  
Segment 5: hlađenje do -100°C brzinom od 10 K/min  
Segment 6: 5 minuta na -100°C  
Segment 7: zagrijavanje do 180°C brzinom od 10 K/min  
Segment 8: 5 minuta na 180°C  
Segment 9: hlađenje do -100°C brzinom od 10 K/min

### 3.2.2. Termogravimetrijska analiza

Toplinska stabilnost uzoraka ispitana je i određena termogravimetrijskom analizom. U tu je svrhu korišten TGA analizator Q500 proizvođača TA Instruments (slika 23). Mjerenje je provedeno na način da je približno 10 mg svakog kompozita stavljeno u komoru zajedno s referentnom posudicom načinjenom od platine gdje su uzorci zagrijavani u temperaturnom intervalu od 30°C do 600°C, brzinom od 10°C/min te u struji dušika protoka 40 mL/min. Na temelju dobivenih krivulja određene su početna i konačna temperatura razgradnje, temperatura pri kojoj je postignuta maksimalna brzina razgradnje, promjena mase uzorka, kao i preostala masa uzorka na samom kraju termogravimetrijske analize.



Slika 23. Termogravimetrijski analizator Q500, TA Instruments

### 3.2.3. Bubrenje

Bubrenje uzoraka provedeno je s ciljem određivanja stupnja bubrenja koji daje uvid u promjenu mase uzorka u odnosu na njegovu početnu masu. Svaki od prethodno pripremljenih uzoraka izrezan je na 3 kvadrata približnih dimenzija 2 cm x 2 cm. Na samom početku eksperimenta svaki je od uzoraka izvagan po 3 puta te je zabilježena njihova početna masa kao srednja vrijednost triju odvaga. Bubrenje je ispitivano u destiliranoj vodi, a izvagani uzorci stavljeni su u čašice u koje je dodano oko 80 mL destilirane vode, pritom pazeći da se pločice međusobno ne dodiruju, kao što je prikazano na slici 24. Uzorci su vagani nakon 24 h, 72 h, 168 h, 336 h, 504 h i 672 h. Prije svakog vaganja pločice su dobro osušene papirnatim ubrusom te su vagane na analitičkoj vagi na isti način kao i prilikom određivanja početne

mase. Sam eksperiment provodi se sve dok više nije moguće uočiti promjene u masi, no u svrhu izrade ovog rada praćena je promjena tijekom 672 h.



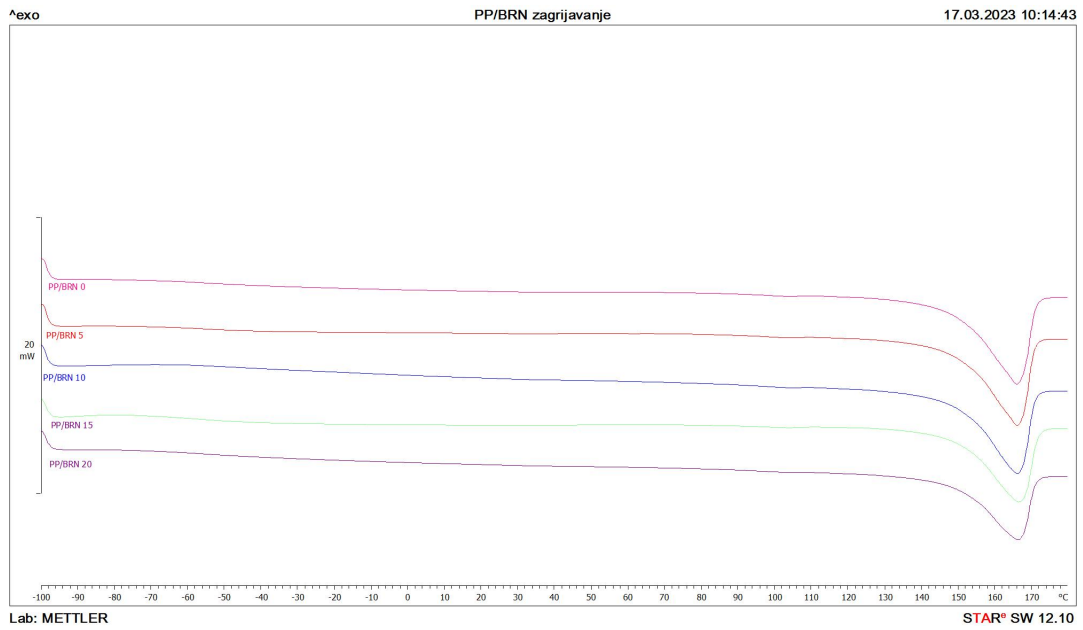
Slika 24. Uzroci pripremljeni za određivanje stupnja bubrenja



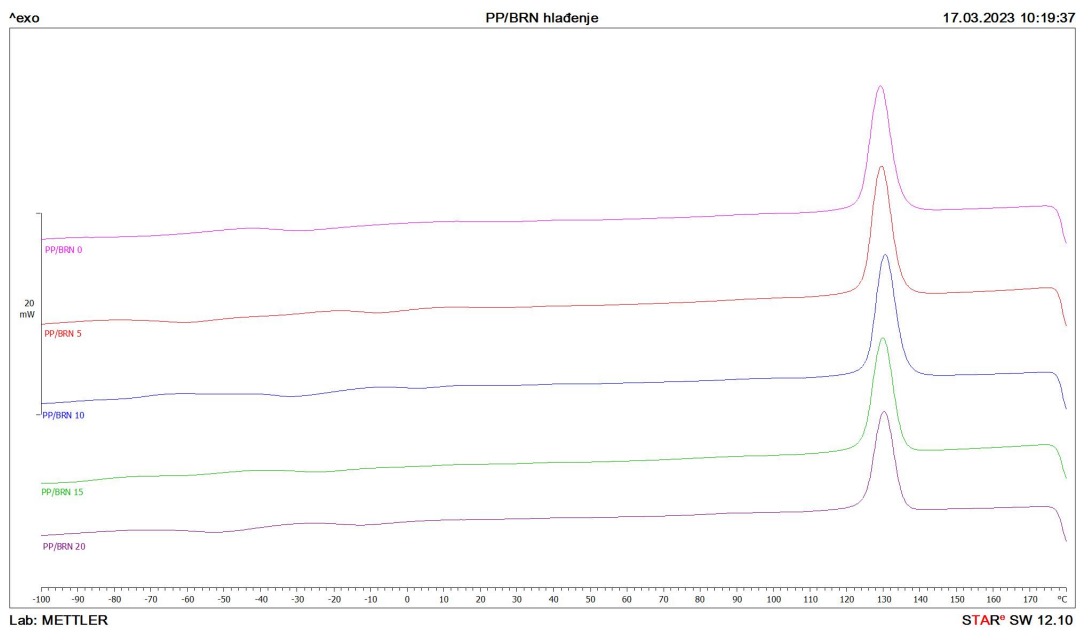
## 4. REZULTATI I RASPRAVA

### 4.1. Rezultati dobiveni DSC analizom

DSC mjerenje provedeno je s ciljem određivanja utjecaja različitog udjela vlakana brnistre na temperaturu taljenja i kristalizacije PP-a. Karakteristične vrijednosti dane u tablici 3. određene su nakon drugog ciklusa zagrijavanja i hlađenja za čisti PP i PP/BRN kompozite. Na slici 25 prikazani su endotermi taljenja, a na slici 26 egzotermi kristalizacije za sve PP/BRN kompozite dobivene pri brzini zagrijavanja od 10°C/min. Za sve kompozite, kao i za čisti PP uočava se pojava jednog endoternog pika čija vrijednost temperature za čisti PP iznosi 165,6 °C i odgovara taljenju  $\beta$ - kristalne forme u kristalnoj fazi čistog PP-a. [27] Iz tablice 3 vidljivo je da dodatak vlakana BRN u različitim masenim udjelima pomiče temperaturu taljenja na neznatno višu temperaturu. Dakle, porastom udjela vlakana BRN u kompozitnom materijalu temperatura taljenja neznatno raste te dolazimo do zaključka da dodatak vlakna brnistre ne dovodi do značajnijih promjena unutar kristalne strukture PP. Temperatura kristalizacije čistog PP iznosi 129,9 °C (tablica 3). Porast udjela vlakana BRN neznatno utječe na temperaturu kristalizacije. Stupanj kristalnosti se smanjuje porastom udjela brnistre u odnosu na čisti PP. Može se zaključiti da brnistra uzrokuje heterogenu nukleaciju PP-a. Ovo ponašanje može se objasniti nukleacijskom sposobnošću celuloznog punila koje mijenja kinetiku kristalizacije PP matrice. Može doći do smještanja lignina iz vlakana BRN koji ima amorfnu fazu unutar kristalne faze PP-a i kao posljedica dolazi do narušavanja kristalne strukture i smanjenja stupnja kristalizacije.



Slika 25. DSC krivulje nakon 2.ciklusa zagrijavanja čistog PP-a i PP/BRN kompozita



Slika 26. DSC krivulje nakon 2.ciklusa hlađenja čistog PP-a i PP/BRN kompozita

**Tablica 3.** Karakteristične vrijednosti određene DSC analizom

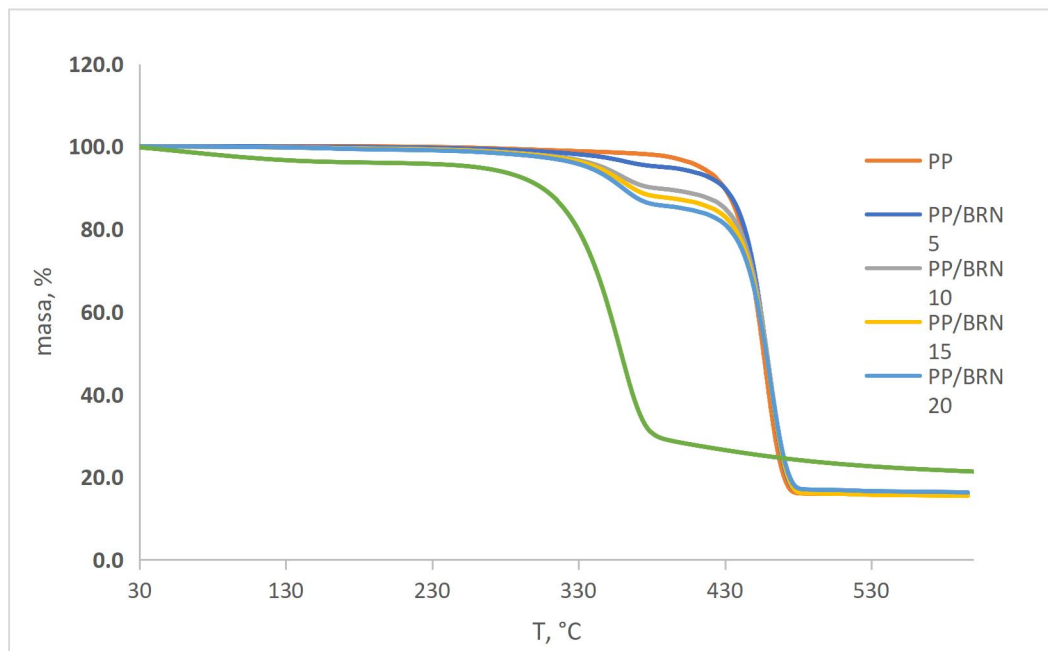
UZORAK	T <sub>m</sub> (°C)	T <sub>c</sub> (°C)	ΔH <sub>m</sub> (J/g)	ΔH <sub>c</sub> (J/g)	χ <sub>c</sub> (%)
PP	165,6	129,9	57,22	54,36	34,7
PP + 5%BRN	165,6	130,2	53,66	51,65	32,5
PP + 10%BRN	165,7	131,2	52,50	51,21	31,8
PP + 15%BRN	166,1	130,5	47,37	47,82	28,7
PP + 20%BRN	166,0	130,7	41,40	40,10	25,1

Stupanj kristalnosti izračunat je prema jednadžbi (1), a literaturni podatak za entalpiju taljenja 100 % kristalnog PP-a iznosi 165 Jg<sup>-1</sup>. [28]

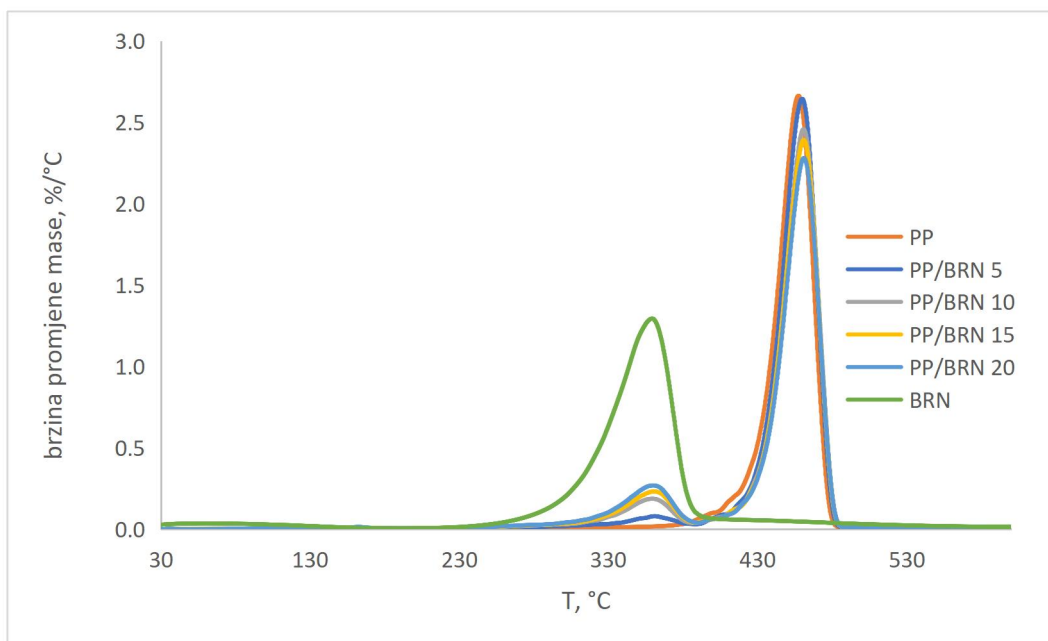
#### 4.2.Rezultati dobiveni TGA analizom

Toplinska stabilnost prirodnih vlakana može se smatrati jednim od ograničavajućih čimbenika njihove upotrebe kao ojačavajućih materijala u kompozitima. Na slici 27 prikazane su TG krivulje za čisti PP, vlakna BRN i kompozite PP/BRN s različitim udjelima vlakana BRN. Općenito, toplinska razgradnja vlakana BRN vezana je za toplinsku razgradnju celuloze, hemiceluloze i lignina. Vlakna BRN, razgrađuju se u jednom stupnju toplinske razgradnje. Do toplinske razgradnje vlakana BRN dolazi u temperaturnom intervalu od 324,1°C do 375,4°C i u ovom stupnju razgradnje dolazi do toplinske razgradnje celuloze. U temperaturnom intervalu od 375°C do 430°C dolazi do pucanja C-C veze u strukturi lignina. Konačna razgradnja lignina dešava se na temperaturi iznad 500°C. [19,29-30] Toplinska razgradnja čistog PP-a također se odvija u jednom stupnju razgradnje i započinje na 438,5°C. Prema istraživanju Doan-a i sur. [31] te Nachtigall-a i sur. [32] na ovoj temperaturi dolazi do pucanja C-C veze na glavnom lancu PP-a. PP se toplinski razgrađuje u temperaturnom intervalu od 438,5°C do 469,6 °C. PP/BRN kompoziti toplinski se razgrađuju u dva stupnja razgradnje. Prvi stupanj razgradnje odnosi se na razgradnju celuloze i to u temperaturnom intervalu od 318,6°C do 373,8°C. Drugi supanj razgradnje odnosi se na razgradnju polipropilena te obuhvaća temperaturno područje od 442,3°C do 472,5°C. Iz podataka u tablici 4 vidljivo je da porastom udjela vlakna BRN u kompozitima dolazi do porasta

toplinske stabilnosti kompozita do 15 mas % vlakana BRN. Kompozit s 20 mas % BRN pokazuje manju toplinsku stabilnost, dakle vlakna BRN ubrzavaju proces toplinske razgradnje PP-a u ovom kompozitu. [31]



Slika 27. TG krivulje za čisti PP i vlakna BRN te PP/BRN kompozite



Slika 28. DTG krivulje za čisti PP i vlakna BRN te PP/BRN kompozite

Iz DTG krivulje (slika 28) određena je temperatura pri kojoj je postignuta maksimalna brzina razgradnje za svaki analizirani uzorak. Tako je maksimalna brzina razgradnje čistog polipropilena postignuta pri temperaturi od 457,7°C, a za vlakna brnistre pri 359,4°C. Porastom udjela vlakana BRN temperatura maksimalne brzine razgradnje pomaknuta je na neznatno više temperature za vlakna BRN i PP.

**Tablica 4.** Tablični prikaz rezultata dobivenih termogravimetrijskom analizom

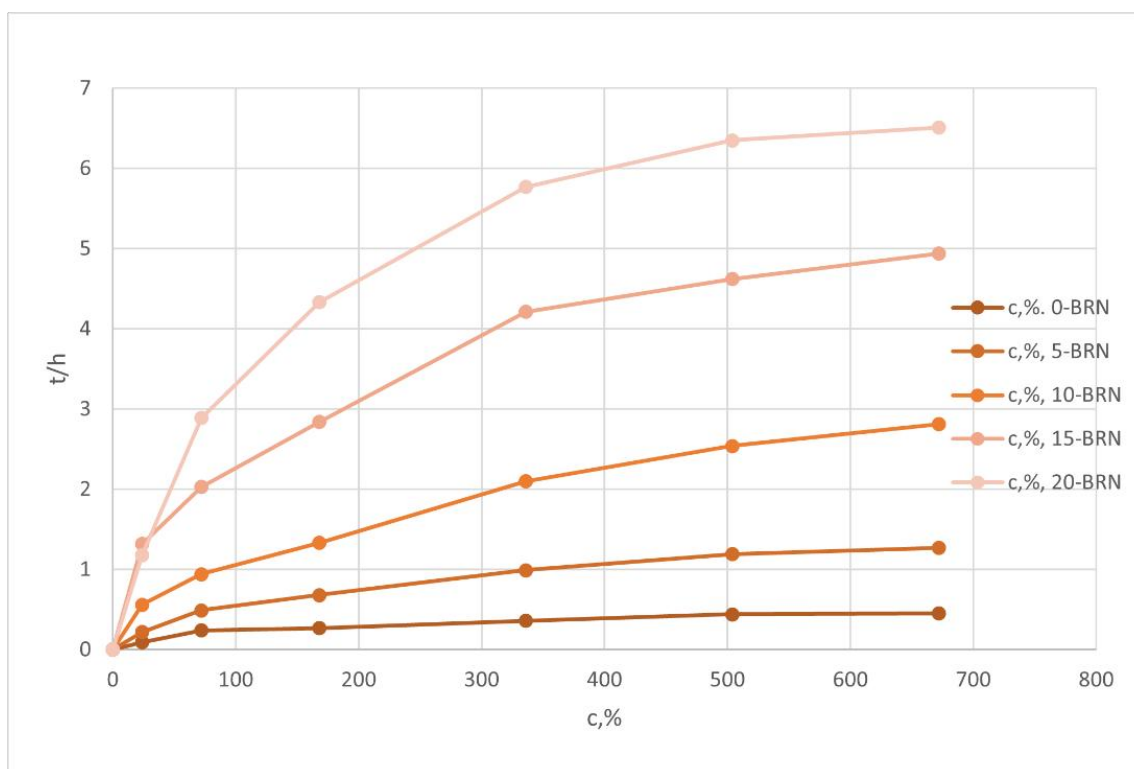
BRN	Tmax, °C		R, %	Tp, °C		Tk, °C		Δm, %	
	w, %								
	1	2		1	2	1	2	1	2
0		457,7	15,74		438,5		469,6		84,09
5	361,3	459,9	15,90	318,6	442,3	372,5	471,2	4,94	78,99
10	360,6	461,0	16,11	323,7	443,8	372,5	472,2	10,25	73,21
15	360,9	461,3	15,47	327,6	443,6	373,6	472,1	12,14	71,95
20	360,3	461,2	16,35	323,6	443,9	373,8	472,5	14,42	68,72
100	359,4		21,10	324,1		375,4		67,89	

#### 4.3. Rezultati analize bubrenja PP/BRN kompozita

Bubrenje je ispitivano pri sobnoj temperaturi tijekom 672 sata za sve PP/BRN kompozite, kao i za čisti polipropilen. Na temelju dobivenih vrijednosti jasno je vidljiv utjecaj udjela vlakana BRN na promjenu u masi kompozita. Porastom udjela vlakana BRN bubrenje postaje sve intenzivnije, dok čisti polipropilen bubri nešto slabije. To se može objasniti činjenicom da je polipropilen hidrofobnog karaktera, dok su vlakna brnistre hidrofilnog karaktera. Što je veći udio brnistre, to je polarni karakter kompozita izraženiji te će se više vode apsorbirati. Za upijanje vode u kompozitima odgovorna su vlakna BRN koja sadrže celulozu koja je također polarna i hidrofilna, s malom otpornošću na vlagu. Kompozit s najvećim stupnjem bubrenja je onaj s najvećim udjelom vlakana BRN, dakle PP/20-BRN čiji supanj bubrenja nakon 672 h iznosi 6,51%, dok je najmanji stupanj bubrenja uočen kod čistog polipropilena, PP/0-BRN te isti iznosi 0,45%.

**Tablica 5.** Tablični prikaz ovisnosti stupnja bubrejnja kompozita o vremenu

t, h	c,%. 0-BRN	c,%, 5-BRN	c,%, 10-BRN	c,%, 15-BRN	c,%, 20-BRN
0	0	0	0	0	0
24	0,09	0,22	0,56	1,32	1,18
72	0,24	0,49	0,94	2,03	2,89
168	0,27	0,68	1,33	2,84	4,33
336	0,36	0,99	2,1	4,21	5,77
504	0,44	1,19	2,54	4,62	6,35
672	0,45	1,27	2,81	4,94	6,51



Slika 29. Grafički prikaz ovisnosti stupnja bubrejnja PP/BRN kompozita o vremenu

## 5. Zaključak

U ovom radu ispitivana su toplinska svojstva kompozita polipropilena (PP) i vlakana brnistre (BRN) u različitim udjelima, kao i stupanj bubrenja kao posljedica apsorpcije vode PP/BRN kompozitnih materijala.

Na temelju provedenih ispitivanja i dobivenih rezultata moguće je zaključiti navedeno:

- Porast udjela vlakana BRN u kompozitu neznatno utječe na temperaturu taljenja,  $T_m$
- Vlakna BRN na temperaturu kristalizacije  $T_c$  ne utječe u značajnijoj mjeri, kristalizacija kreće ranije nego kod čistog PP-a
- Kompoziti koji sadrže veći udio vlakana BRN imaju manji stupanj kristalnosti
- Dodatak, kao i povećanje udjela vlakana BRN rezultira porastom toplinske stabilnosti kompozita
- Toplinska se stabilnost PP/BRN kompozita u odnosu na čisti PP povećava što rezultira kasnijom razgradnjom kompozitnog materijala
- Porast udjela BRN kao rezultat daje sve intenzivnije bubrenje kompozita što se očituje u najvećoj promjeni mase kod PP/20-BRN kompozita

## 6. Popis korištenih simbola

$\%W_{\text{vlakna brnistre}}$  – maseni udio rižinih ljuskica u kompozitnom materijalu (%)

FR - brzina tečenja taline ( $\text{kg s}^{-1}$ )

t – vrijeme (s)

$T_m$  – temperatura taljenja (talište) ( $^{\circ}\text{C}$ )

$T_c$  – temperatura kristalizacije (kristalište) ( $^{\circ}\text{C}$ )

$T_g$  - temperatura staklastog prijelaza (staklište) ( $^{\circ}\text{C}$ )

$\chi_c$ -stupanj kristalnosti (%)

$\Delta H_m^0$ - entalpija taljenja eksperimentalno dobivena ( $\text{Jg}^{-1}$ )

$\Delta H_m^{100}$ - entalpija taljena potpuno kristalnog polimera ( $\text{Jg}^{-1}$ )

$\Delta H_c$ -entalpija kristalizacije ( $\text{Jg}^{-1}$ )

$T_p$  – temperatura početka razgradnje ( $^{\circ}\text{C}$ )

$T_k$  – temperatura završetka razgradnje ( $^{\circ}\text{C}$ )

$T_{\text{max}}$  – temperatura pri kojoj je postignuta maksimalna brzina razgradnje ( $^{\circ}\text{C}$ )

$m_p$  -početna masa uzorka (%)

$m_f$  - konačna masa uzorka (%)

$\Delta m$ -promjena mase u pojedinom stupnju razgradnje (%)

R-masa krutog ostatka na kraju termogravimetrijske analize (%)

c-stupanj bubrenja (%)



## 7.Literatura

- [1] Pacheco-Torgal, F., Jalali, S. (2010). Cementitious building materials reinforced with vegetable fibres: A review, *Construction and building materials*, 25(2), str.575-581
- [2] Macan J.:Kompozitni materijali, Interna skripta za studente Fakulteta kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb, 2020.
- [3] Z. Janović, Polimerizacije i polimeri, HDKI, Zagreb 1997.
- [4] <https://omnexus.specialchem.com/selection-guide/polypropylene-pp-plastic>, pristup 20.5.2023.
- [5] Structural of Polypropylene. | Download Scientific Diagram (researchgate.net), pristup 17.08.2023.
- [6] Kratofil Krehula Lj., Polimeri i polimerizacijski procesi, Nastavni materijali-1. predavanje, FKIT, Zagreb, 2023.
- [7] Hrnjak-Murčić, Z., Prirodni i sintetski polimeri, Interna skripta, FKIT, Zagreb, 2004., str. 1-165
- [8] Kratofil Krehula Lj., Polimeri i polimerizacijski procesi, Nastavni materijali-4. predavanje, FKIT, Zagreb 2023.
- [9] Janović, Z., Polimerizacije i polimeri, Hrvatsko društvo kemijskih inženjera i tehnologa, Zagreb, 1997., str. 352-357
- [10] Govorčin Bajsić E.:Dinamička struktura polimera, Nastavni materijali-3.predavanje, FKIT, 2023.
- [11] Filetin, T., Kovačićek, F., Indof, J.: Svojstva i primjena materijala, Fakultet strojarstva i brodogradnje, Zagreb, 2011.
- [12] Bajić, D.: Kompozitni materijali, ppt prezentacija, Mašinski fakultet Podgorica, <https://docplayer.gr/76003059-Kompozitni-materijali-prof-dr-darko-bajic-masinskifakultet-podgorica.html>, pristup 04.06.2023.
- [13] The Spanish Broom as a Fibre Plant. (*Spartium junceum*, L.), *Bulletin of Miscellaneous Information (Royal Botanic Gardens, Kew)*, 1892 (1892) 63, str. 53-58

- [14] Šatović, F.: Brnistra (*Spartium junceum* L.) celulozovlaknata mediteranska biljka, Poljoprivreda i šumarstvo, XXXIV, 2-3 (1988), str.61-77.
- [15] <https://www.agroklub.com/hortikultura/brnistra-mahunarka-od-koje-su-se-radili-konopi/26931/> pristup 30.5.2023.
- [16] Juradin, S., Boko, I., Netinger Grubeša, I., Jozić, D., Mrakovčić, S., (2019). 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
- [17] 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) 2-3, pp. 145-161
- [18] Juradin, S., Boko, I. (2018). Mogućnost ojačanja cementnog kompozita vlaknima brnistre, *GRAĐEVINAR*, 70 (6), str.487-495]
- [19] Nekkaa S, Guessoum M, Chebira F, et al. Effect of fiber content and chemical treatment on the thermal properties of spartium junceum fiber-reinforced polypropylene composites. *Int J Polym Mater*. 2008;57(8):771–784.
- [20] [https://tehnika.lzmk.hr/tehnickaenciklopedija/polimerni\\_materijali\\_sve.pdf](https://tehnika.lzmk.hr/tehnickaenciklopedija/polimerni_materijali_sve.pdf), pristup 21.5.2023.
- [21] Macan J.: Metode toplinske analize- Interna skripta za studente poslijediplomskog studija- Kemijsko inženjerstvo i Primijenjena kemija, Zagreb, 2017.
- [22] Govorčin Bajsić E.: Nastavni materijal-Karakterizacija materijala-1.predavanje, FKIT, Zagreb 2023.
- [23] Kovačić T., Struktura i svojstva polimera, sveučilišni udžbenik, Kemijsko-tehnološki fakultet Sveučilišta u Splitu, 2010.
- [24] Menczel, J.D., Prime, R.B., *Thermal analysis of polymers: Fundamentals and Applications*, J. Wiley & Sons, Inc. Hoboken, N. Jersey, (2009), str.18-229

- [25] Baschek, G., Hartwig, G., & Zahradnik, F. (1999). Effect of water absorption in polymers at low and high temperatures. ("Effect of Water Absorption in Polymers at Low and High ... - Scribd") *Polymer*, 40(12)
- [26] Govorčin Bajsić E., *Polimerne mješavine*, interna skripta, FKIT, Zagreb, 2012., str.10
- [27] Fiore V, Scalici T, Valenza A. Characterization of a new natural fiber from *Arundo Donax L.* as potential reinforcement of polymer composites. *Carbohydr Polym.* 2014;106:77–83.
- [28] B. Wunderlich, *Macromolecular Physics*, Vol. 3, Crystal Melting, Academic Press, New York, 1980., str.63
- [29] Alvarez VA, Vázquez A. Thermal degradation of cellulose derivatives/starch blends and sisal fibre biocomposites. *Polym Degrad Stab.* 2004;84:13–21.
- [30] Chen WH, Kuo PC. A study on torrefaction of various biomass materials and its impact on lignocellulosic structure simulated by a thermogravimetry. *Energy.* 2010;35:2580–2586.
- [31] Doan TTL, Brodowsky H, Mader E. Jute fibre/polypropylene composites II. Thermal, hydrothermal and dynamic mechanical behaviour. *Compos Sci Technol.* 2007;67:2707–2714.
- [32] Nachtigall SMB, Cerveira GS, Rosa SML. New polymeric-coupling agent for polypropylene/ wood-flour composites. *Polym Testing.* 2007;26:619–628