

Utjecaj udjela vlakana brnistre na svojstva PC kompozita

Kordić, Dora

Master's thesis / Diplomski rad

2023

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

Permanent link / Trajna poveznica: <https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:149:018305>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2025-04-02**



Repository / Repozitorij:

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



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE
SVEUČILIŠNI DIPLOMSKI STUDIJ

Dora Kordić

DIPLOMSKI RAD

Zagreb, rujan 2023.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE
SVEUČILIŠNI DIPLOMSKI STUDIJ

Dora Kordić

Utjecaj udjela vlakana brnistre na svojstva PC kompozita

DIPLOMSKI RAD

Voditeljica rada : 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. Mirela Leskovic

Zagreb, rujan 2023.

ZAHVALA

„Prepusti Gospodinu putove svoje, u Njega se uzdaj i On će sve voditi.“

Zahvaljujem se svojoj mentorici prof.dr.sc Emi Govorčin Bajsić na predloženoj temi, uloženom vremenu, strpljenju, stručnim savjetima i dobroj volji kojom mi je nesebično pomagala tijekom izrade ovog diplomskog rada.

Zahvaljujem se i asistentu mag.ing.cheming. Mariu Mehešu na izdvojenom vremenu, pruženoj pomoći i savjetima prilikom izrade eksperimentalnog dijela rada.

Nikada dovoljno reći hvala mojim roditeljima, na bezuvjetnoj podršci ,ohrabrenju, ljubavi te na svakoj žrtvi koju su podnijeli kako bih danas bila tu gdje jesam.

Posebno hvala mojim prijateljicama što su mi olakšale i uljepšale studentski život.

I na kraju, najveća hvala dragome Bogu koji je učinio da sve ima smisla!

Hvala Mu što me je svojom milošću i providnošću vodio i zaštitom čuvao na putu ostvarenja ciljeva i što mi je dao snage da ovo nezaboravno putovanje privedem kraju.♡

SAŽETAK

Povećana potražnja za korištenjem održivih i biorazgradljivih prirodnih materijala, čime se ujedno smanjuje onečišćenje okoliša, potaknula je širu proizvodnju biokompozita. Iz tog razloga u ovom radu će se pripraviti kompozitni materijal od polimera – PC i stabljičnih vlakana brnistre (*Spartium junceum L.*). Brnistra je samonikla biljka koja većinom raste u Mediteranskim zemljama od koje se dobivaju vlakna izuzetne čvrstoće. Kroz povijest se koristila za izradu mirisa i boja od cvjetova, košara od stabljika te tekstilnih materijala od vlakana. Polikarbonat (PC) pripada skupini termoplastičnih polimera koji u svojoj kemijskoj strukturi sadrže karbonatnu skupinu. Takvi materijali su žilavi, lako se obrađuju i oblikuju zbog čega nalaze mnoge primjene. Kako bi se ta svojstva dodatno poboljšala, dodaju mu se punila koja mogu biti sintetska ili prirodna vlakna. Zbog nemogućnosti razgradnje, sintetska vlakna se nastoje zamijeniti prirodnim vlaknima. Cilj istraživanja provedenih u ovom radu pripraviti je i karakterizirati kompozitni materijal na osnovi polikarbonata uz dodatak vlakana brnistre kao ojačavala koji bi mogli naći primjenu u automobilskoj industriji. U ovom radu je u Brabender gnetilici pripremljen uzorak čistog PC-a te PC/BRN kompoziti s udjelom brnistre od 5 ; 10 ; 15 i 20 mas. %. Ispitivala su se toplinska, mehanička i viskoelastična svojstva pripremljenih PC/brnistra kompozita, a karakterizacija je provedena: diferencijalnom pretražnom kalorimetrijom (DSC), termogravimetrijskom analizom (TGA), dinamičko – mehaničkom analizom (DMA) te FTIR-ATR spektroskopijom. Uz navedene tehnike karakterizacije provedeno je i bubrenje pripremljenih kompozita u svrhu određivanja stupnja bubrenja.

Temperatura staklastog prijelaza T_g u PC/BRN kompozitima pomiče se prema nižim temperaturama u odnosu na čisti PCL zbog amorfnosti strukture lignina. Dobivena je temperatura taljenja za čisti PC i PC/BRN kompozite.

TGA rezultati pokazali su da modifikacija PC-a dodatkom vlakana brnistre dovodi do smanjenja toplinske stabilnosti PC/BRN kompozita. Iz rezultata DMA analize vidljivo je da se povećanjem udjela brnistre T_g pomiče prema nižim temperaturama i raste krutost PC/BRN kompozita.

Dobiveni rezultati FTIR analize pokazuju da je brnistra prisutna u PC/BRN kompozitima i da dolazi do preklapanja apsorpcijskih vrpca brnistre i PC-a.

Ispitivanjem stupnja bubrenja utvrđeno je da su PC i BRN te njihove mješavine hidrofobni materijali koji neznatno bubre u destiliranoj vodi.

Ključne riječi : polikarbonat (PC), brnistra (BRN), vlakna, kompozit, DSC, TGA, DMA, FTIR

ABSTRACT

The increased demand for the use of sustainable and biodegradable natural materials, which at the same time reduces environmental pollution, has encouraged the wide. For this reason, this study aims to prepare a composite material based on polymer -PC and stem fibers of spartium (*Spartium junceum* L.). Spartium is a wild plant that mostly grows in Mediterranean countries and provides exceptionally strong fibers. Throughout history, it has been used for making perfumes from flowers, baskets from stems and textile materials from fibers.

Polycarbonate (PC) belongs to group of thermoplastic polymers that contain carbonate groups in their chemical structure. Such materials are tough, easily processed, and shaped, making them suitable for many applications. To further enhance these properties, filler are added, which can be synthetic or natural fibers. Due to their non-biodegradable nature, synthetic fibers are being replaced by natural once.

The research conducted in this study aims to prepare and characterize a composite material based on polycarbonate with the addition of spartium fibers as a reinforcement that could find application in the automotive industry. In this study, a sample of pure PC was prepared in a Brabender mixer, as well as PC/BRN composites with spartium content of 5, 10, 15, and 20 wt.%. The thermal, mechanical, and viscoelastic properties of the prepared PC/BRN composites were investigated, and the characterization was carried out using differential scanning calorimetry (DSC), thermogravimetric analysis (TGA), dynamic mechanical analysis (DMA), and FTIR-ATR spectroscopy. In addition to the mentioned characterization techniques, swelling of the prepared composites was also examined to determine the degree of swelling.

The glass transition temperature T_g in PC/BRN composites shifted to lower temperatures compared to pure PC due to the amorphous structure of lignin. The melting temperature was obtained for pure PC and PC/BRN composites.

TGA results showed that the modification of PC by adding spartium fibers led to a reduction in the thermal stability of PC/BRN composites. DMA analysis results indicated that with an increase in the content of spartium, T_g shifted to lower temperatures, and the stiffness of PC/BRN composites increased.

The FTIR analysis results showed the presence of spartium in PC/BRN composites and the overlap of absorption bands of spartium and PC.

Examination of swelling determined that PC and BRN, as well as their mixtures, are hydrophobic materials that swell only slightly in distilled water.

Key words : polycarbonate (PC), Spartium junceum L. (BRN), fibers, composite, DSC, TGA, DMA, FTIR

Sadržaj

1. UVOD.....	1
2. TEORIJSKI DIO.....	3
2.1. Polimeri.....	3
2.2. Kompozitni materijali.....	5
2.2.1. Biokompoziti.....	6
2.2.2. Kompoziti ojačani prirodnim vlaknima.....	7
2.3. Podjela prirodnih vlakana.....	9
2.4. Ekološki utjecaj.....	10
2.5. Brnistra.....	10
2.6. Polikarbonat (PC).....	13
2.6.1. Primjena polikarbonata u automobilske industriji.....	15
2.7. Karakterizacija polimernih materijala.....	16
2.7.1. Diferencijalna pretražna kalorimetrija (DSC).....	17
2.7.2. Termogravimetrijska analiza (TGA).....	19
2.7.3. Dinamičko mehanička analiza (DMA).....	20
2.7.4. FTIR spektroskopija.....	22
3. EKSPERIMENTALNI DIO.....	23
3.1. Priprema PC/BRNISTRA kompozita.....	23
3.2. Metode karakterizacije uzoraka.....	25
3.2.1. Diferencijalna pretražna kalorimetrija (DSC).....	25
3.2.2. Termogravimetrijska analiza (TGA).....	26
3.2.3. Dinamičko mehanička analiza (DMA).....	26
3.2.4. FTIR spektroskopija.....	27
3.2.5. Bubrenje.....	28
4. REZULTATI I RASPRAVA.....	29
4.1. Rezultati DSC analize.....	29
4.2. Rezultati TGA analize.....	33
4.3. Rezultati DMA analize.....	36
4.4. Rezultati FTIR spektroskopije.....	39
4.5. Rezultati bubrenja.....	41
5. ZAKLJUČAK.....	43
6. POPIS KORIŠTENIH SIMBOLA.....	44
7. LITERATURA.....	45
8. ŽIVOTOPIS.....	49

1. UVOD

Kao rezultat razvoja znanosti i tehnologije porasla je proizvodnja i upotreba sintetskih polimera. Prema podacima proizvodnja plastike u svijetu 1950. godine iznosila je 1,5 milijuna tona, a do 2018. godine narasla je na 359 milijuna tona. Sukladno s time raste i količina otpada. Nakon naglog pada proizvodnje u prvoj polovici 2020. godine zbog koronavirusa, proizvodnja se u drugoj polovici godine ponovno oporavila.

Različito polimernih materijala također komplicira postupak recikliranja te ga čini skupljim jer je jednostavnije reciklirati otpad istih svojstava. Sintetski polimerni materijali najviše se koriste kao jednokratna ambalaža što ih čini velikim zagađivačima okoliša. Također, miješanjem polimera u mješavine moguće je dobiti materijale različitih svojstava koji se lako podešavaju promjenom sastava mješavine što još više doprinosi njihovoj širokoj primjeni. Upravo zbog velike potrošnje polimera i njihovih mješavina dolazi do stvaranja velikih količina otpada koja uzrokuju nastajanje velikih odlagališta sintetskih polimera koji nisu biorazgradljivi. Stoga se takvi nerazgradljivi polimeri nastoje zamijeniti upotrebom biorazgradljivih polimernih materijala, osobito u ambalaži koja čini veliki dio polimernog otpada. [1]

Zbog svega navedenog važan je dobar sustav gospodarenja otpadom koji obuhvaća prevenciju nastanka otpada, minimiziranje količine otpada, ponovnu upotrebu kad god je to moguće te različite postupke zbrinjavanja od kojih iznimnu važnost te ekološku dobrobit donose različiti postupci recikliranja. [2]

Tijekom posljednjih nekoliko desetljeća, kompoziti s polimernom matricom (engl. *polymer – matrix composites*) u centru su zanimanja raznih industrija i akademskih ustanova, posebice u automobilske industriji, zrakoplovnoj industriji, elektroničkim sustavima, medicinskim proizvodima, građevinarstvu, kemijskoj industriji, i dr. Tolika rasprostranjenost u raznim područjima primjene posljedica je izvrsnih svojstava. U polimernim kompozitima, kontinuirana faza (matrica) je primarna faza koja sadrži punila odnosno ojačavala koja predstavljaju diskontinuiranu, sekundarnu fazu. Ojačavala najčešće poboljšavaju mehanička svojstva polimernog kompozita. Za očekivati je da ojačani kompozitni materijali pokazuju bolja svojstva u odnosu na pojedinačne komponente materijala [3].

Upotreba prirodnih vlakana kao ojačavala za polimere sve više se istražuje zbog ekološke prihvatljivosti prirodnih vlakana u odnosu na sintetska vlakna. Neka od najčešće korištenih prirodnih vlakana su ječam, zob, raž, šećerna trska, bambus, rižine ljuskice, papirus, konoplja i sl. [4]

Cilj ovog rada modifikacija je sintetskog polimera polikarbonata prirodnim polimerom brnistre u cilju dobivanja novog biorazgradljivog materijala.

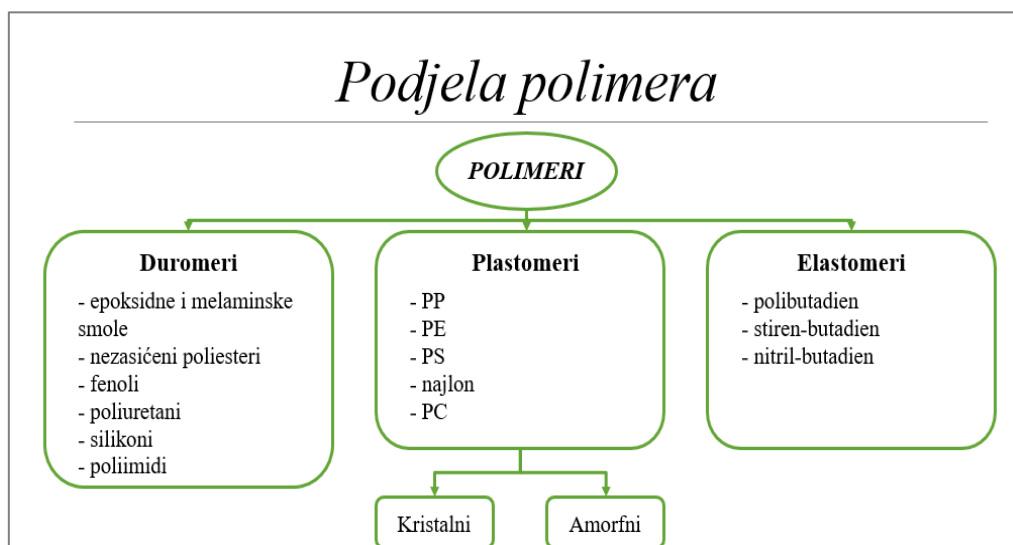
2. TEORIJSKI DIO

2.1. POLIMERI

Polimeri su makromolekule nastale međusobnim povezivanjem ponavljajućih osnovnih građevnih jedinica kemijskim vezama. To su spojevi velike molekulske mase u rasponu od 1000 do nekoliko 1000000. Naziv polimer potječe iz grčkog jezika, gdje *poli* znači mnogo, a *meros* znači dio. Osnovna ponavljajuća jedinica polimera naziva se monomer i definira se kao svaka molekula koja se može pretvoriti u polimer reakcijom s istovrsnim ili različitim molekulama. Postoji mnogo kriterija prema kojima se polimeri mogu klasificirati, a najvažnije podjele su: [5,6]

- prema podrijetlu; prirodni i sintetski polimeri,
- prema strukturi polimera; linearni, razgranati i umreženi
- prema nadmolekulnoj strukturi; kristalni, kristalasti i amorfni
- prema broju vrsta monomera; homopolimeri i kopolimeri
- prema mehaničkim svojstvima; plastomeri, duromeri i elastomeri

Na slici 1. prikazana je jednostavna podjela polimera koji se koriste kao matrice u kompozitima. Prikazane su tri osnovne skupine polimera : duromeri, plastomeri (koji mogu biti kristalni ili amorfni) te elastomeri. Unutar svake te kategorije postoje još brojne vrste dostupnih polimera. [7]



Slika 1. Podjela polimera

Prema podrijetlu dijele se u dvije osnovne skupine: prirodni i sintetski polimeri. Prirodni polimeri ili biopolimeri su polimeri nastali u prirodi te se izoliraju direktno iz biomase. Dobivaju se od biljaka, morskih i domaćih životinja. U tu skupinu spadaju polisaharidi, celuloza, škrob, hitin, kazein, kolagen, svila i vuna. Također i mnogi spojevi koji se nalaze u ljudskom tijelu, poput enzima, nukleinske kiseline i proteina, spadaju u biopolimere. Biopolimerima se nazivaju i polimeri dobiveni kemijskom sintezom biomomera, poput polilaktida, PLA. [5]

Sintetski polimeri su svi oni polimeri koji su dobiveni umjetnim putem, odnosno sintetskim postupcima, procesima polimerizacije, te modifikacijama prirodnih molekulskih tvari; monomeri dobiveni iz nafte, zemnog plina, ili kamenog ugljena. Sintetske polimerne tvari, koje se izravno dobivaju postupkom polimerizacije iz monomera od sirovina, nazivaju se polimerizatima ili međuproduktima te nisu tehnički upotrebljivi materijali i ne mogu se kao takvi primjenjivati, već im se dodaju određene niskomolekulske i visokomolekulske tvari.

Njihova veličina, a time i relativna molekulska masa, ovisi o stupnju polimerizacije koji se definira kao broj monomernih jedinica u polimernim molekulama. Polimeri s malim stupnjem polimerizacije nazivaju se oligomeri. Neki od najpoznatijih i najčešće korištenih sintetskih polimera su npr. polietilen (PE), polipropilen (PP), polistiren (PS), polivinil-klorid (PVC). Navedeni sintetski polimeri su organskog podrijetla (ugljikovodici) čije se polazne sirovine dobivaju iz nafte, stoga se nazivaju i petrokemijskim polimerima. Njihova primjena je najraširenija zbog relativno niske cijene i dobrih svojstava koji odgovaraju njihovoj namjeni. [5,6] Od drugog svjetskog rata dolazi do naglog razvoja polimera i njihove primjene u proizvodnji polimernih proizvoda. Razlog njihove široke primjene je dobra prerađljivost, niska gustoća te poželjna fizikalna, kemijska, mehanička, toplinska i električna svojstva.

2.2. KOMPOZITNI MATERIJALI

Kompozitni materijali su sastavljeni od dvaju ili više komponenata. Točnije, kompozitni materijali sastoje se od kontinuirane faze (matrice) i jedne ili više diskontinuiranih faza (aditiva, punila). Kompozitnim materijalima smatraju se materijali kod kojih je jasno izražena granica između kontinuirane i diskontinuirane faze. Razvijaju se kako bi se dobila fizikalna, kemijska, mehanička i druga svojstva bolja od svojstava pojedinih komponenata. [8]

Glavne prednosti kompozitnih materijala pronalazimo upravo u njihovoj visokoj čvrstoći i krutosti te u činjenici da je njihovim korištenjem krajnji proizvod znatno manje težine. [9]

Njihova podjela najčešće se temelji na vrsti matrice, pa se tako dijele na kompozitne materijale s polimernom, metalnom i keramičkom matricom. Najčešće se za matricu koriste polimerni materijali zbog prednosti poput niske cijene, jednostavnosti obrade te raznolike primjene u različitim područjima. Nadalje, s obzirom na vrstu punila, kompozite je moguće podijeliti na kompozite ojačane česticama, kompozite ojačane vlaknima i slojevite kompozite. Mnogo je primjera kompozitnih materijala u našem svakodnevnom životu, kao što su u brodogradnji, biomedicini, zrakoplovnoj industriji, automobilskoj industriji, vojnoj industriji te u elektrotehnici i elektronici.

Zbog povećanja ekološke svijesti, žele se smanjiti i/ili ukloniti tradicionalni kompozitni materijali koji su većinom sastavljeni od nezasićenih poliestera i epoksidne smole očvršćenih staklenim, ugljičnim ili aramidnim vlaknima. Primjenom prirodnih vlakana dolazi do razvoja materijala iz obnovljivih izvora. Važna karakteristika kompozitnih materijala je mogućnost dizajniranja i prilagođavanja različitim zahtjevima. Budući da su prirodna vlakna jeftina i biorazgradljiva, biorazgradljivi kompoziti nastali iz biovlakana i biorazgradljivih polimera pridonose očuvanju okoliša. [10]

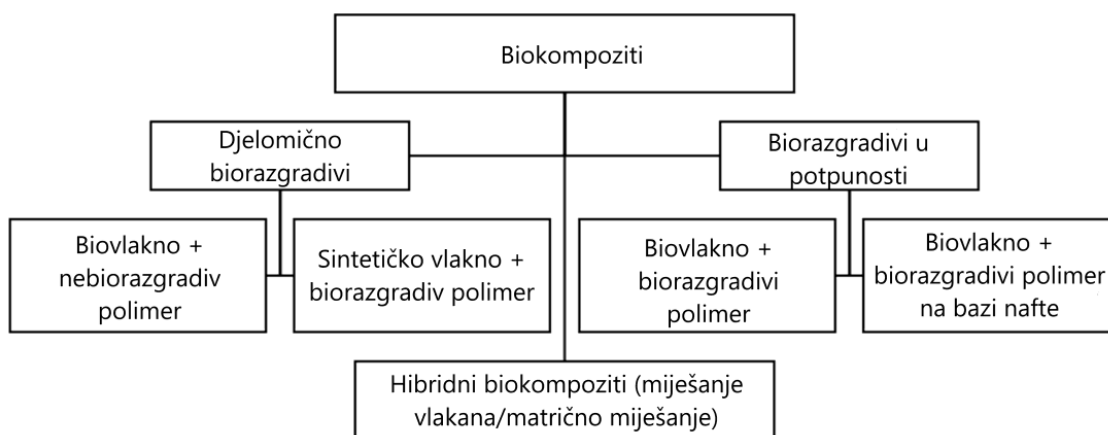
2.2.1. Biokompoziti

Biokompoziti su novi materijali, koji se još uvijek razvijaju, a sastoje se od biorazgradljivog polimera koji predstavlja matricu (kontinuiranu fazu) i prirodnih vlakana kao ojačavala (diskontinuirana faza). Ove vrste materijala imaju širok raspon upotrebe, od biomedicine pa sve do izgradnje građevina (slika 2.). Osnovni princip na kojem se temelji stvaranje ovakvih materijala jest da je svaka komponenta koja ga izgrađuje biokompatibilna, te se očekuje da će i konačni produkt-kompozit biti biorazgradljiv. U novije vrijeme, prirodna vlakna se sve češće koriste u kombinaciji s polimernim materijalima. U istraživanjima se koriste vlakna mnogih biljaka, a neke od njih su: konoplja, slama od jute, drvo, rižine ljuskice, trska itd. Mehanička svojstva prirodnih vlakana lošija su u usporedbi sa sintetskim vlaknima poput staklenih vlakna. Međutim, zbog njihove niske gustoće, specifičnih svojstava (omjer svojstva/gustoća), čvrstoće i krutosti prirodnih vlakana mogu se usporediti sa sintetskim, staklenim vlaknima. [4,10]



Slika 2. Shematski prikaz primjene biokompozita [11]

Zagovornici biokompozita smatraju da njihova uporaba poboljšava zdravlje i sigurnost u njihovoj proizvodnji, lakši su, izgledom slični drvetu te su ekološki superiorniji. Međutim, iako ih karakteriziraju mnoge prednosti, karakteriziraju ih i određeni nedostaci kao što su hidrofilna priroda, slaba dimenzijska stabilnost te niska otpornost na toplinu i gorenje. Podjela biokompozita prikazana je na slici 3. [12]



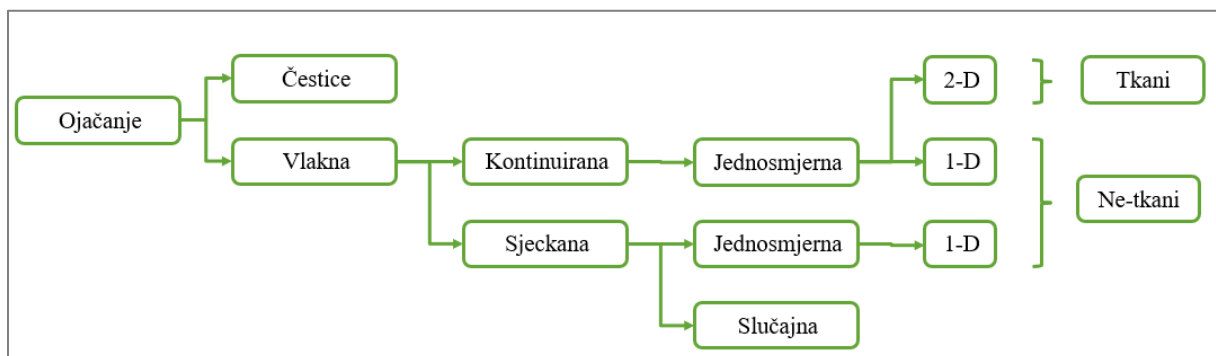
Slika 3. Podjela biokompozita [13]

2.2.2. Kompoziti ojačani prirodnim vlaknima

Promjenjivost u cijeni nafte i njenih resursa, kao i činjenica da se radi o neobnovljivim izvorima energije podigli su svijest ljudi te nas je upravo to dovelo do neizbježne ovisnosti o obnovljivim izvorima. Ovo stoljeće moglo bi se nazvati celuloznim stoljećem upravo zato što se svakim danom otkriva sve više i više obnovljivih biljnih resursa za proizvodnju. [14]

Ojačanje prirodnim vlaknima može se podijeliti s obzirom na duljinu, dimenzije i orijentaciju vlakana.

Ojačanje može biti u obliku vlakana ili čestica. Samo vlakno može biti kontinuirano ili diskontinuirano (tzv. sjeckano) vlakno, ovisno o omjeru njegove duljine i promjera. Vlakna kao ojačanje mogu biti tkana ili netkana. (slika 4) [15]



Slika 4. Klasifikacija ojačanja [15]

Kompoziti ojačani prirodnim vlaknima koriste se :

- Kod transporta (automobili, željeznički vagoni, zrakoplovi itd.)
- Za vojne svrhe
- Za građevinsku industriju (stropne obloge, različiti tipovi pregrada)
- Kao amabalaža

Općenito, ovisno o prirodni komponentata, kompoziti ojačani prirodnim vlaknima mogu se podijeliti kao djelomično ekološki ili ekološki prihvatljivi tzv. „ zeleni " kompoziti.

„ Zeleni " kompoziti podrazumijevaju da su sve njihove komponente dobivene iz obnovljivih izvora, dok djelomično ekološki bi značilo da jedna od komponenti, bila to matrica ili vlakno, nisu dobiveni od obnovljivih izvora. Struktura kompozita ojačanog prirodnim vlaknima izravno ovisi o broju vlakana, duljini, obliku, rasporedu i također o prianjanju na površinu s matricom.

[15]

	Kompoziti ojačani glinom/blatom	Oplate trupa „ Spitfire-a”	Prototip kompozitnog automobila Henryja Forda	Tijelo od „ Trabant” auta u Njemačkoj	Brojne primjene kod automobila	E&A :futrele za mobitele	Sportska oprema
Primjena							
Materijali	slama	Lan + fenoli	konoplja	Pamuk + poliester	Lan, konoplja kenaf, abaka	kenaf + PLA	Lan, konoplja, kenaf
Vremenski okvir	U Egiptu glina/blato ojačano slamom za izgradnju zidova Prije 3000 god.	U Engleskoj, nedostatak Al doveo do korištenja prirodnih vlakana 1939.	 1942.	Prvi automobil napravljen od prirodnih vlakana 1950.-1990.	 Od 2000.	 Od 2004.	 Od 2006.

Slika 5. Evolucija prirodnih vlakana u zadnjih 3000 godina pa sve do danas [7]

2.3. PODJELA PRIRODNIH VLAKANA

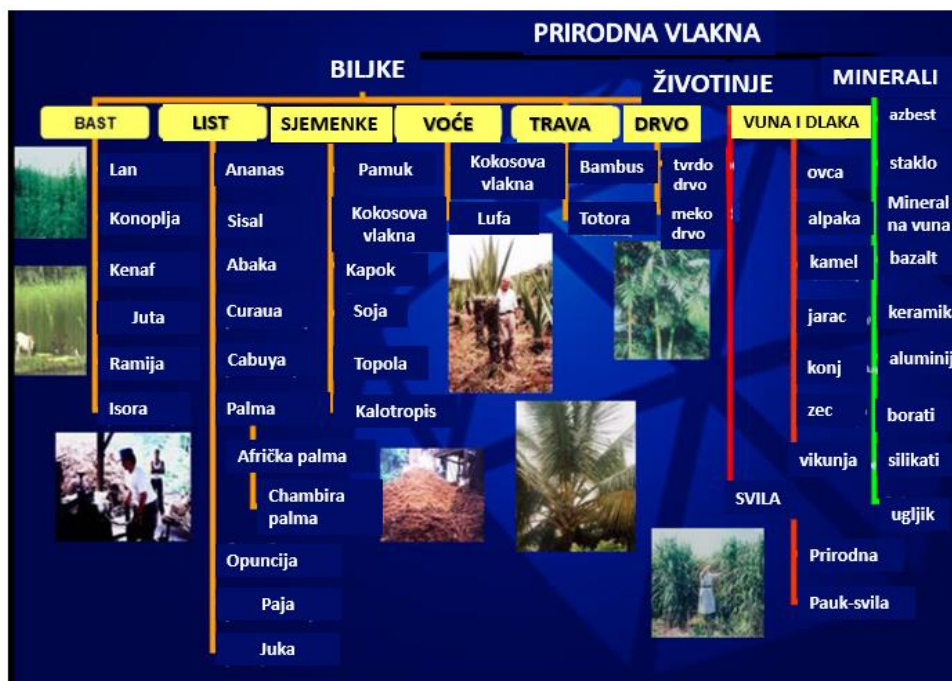
Prirodna vlakna općenito se mogu podijeliti na temelju njihovog podrijetla, a vlakna na biljnoj bazi mogu se dalje podijeliti na temelju dijela biljke iz kojeg su dobivena.

Općenito se dijele u tri velike skupine, a to su : biljna, životinjska i mineralna vlakna.

Biljke poput lana, pamuka, konoplje, jute, sisala, ananasa, bambusa, banane itd. koriste se kao izvor lignoceluloznih vlakana, a sve češće se primjenjuju i kao ojačanje u kompozitima.

Njihova dostupnost, obnovljivost, niska gustoća i cijena kao i zadovoljavajuća mehanička svojstva čine ih atraktivnom ekološkom alternativom staklenim, ugljičnim i umjetnim vlaknima koja se koriste za proizvodnju kompozita. Kompoziti od prirodnih vlakana vjerojatno će biti ekološki bolji od kompozita od staklenih vlakana u većini slučajeva iz sljedećih razloga: (1) proizvodnja prirodnih vlakana ima manji utjecaj na okoliš u usporedbi s proizvodnjom staklenih vlakana; (2) kompoziti od prirodnih vlakana imaju veliki udio vlakana te se na taj način smanjuje udio sintetskih polimera koji su štetni za okoliš ; (3) laganikompoziti od prirodnih vlakana smanjuju emisiju štetnih plinova tijekom uporabe, posebno u automobilima. [7]

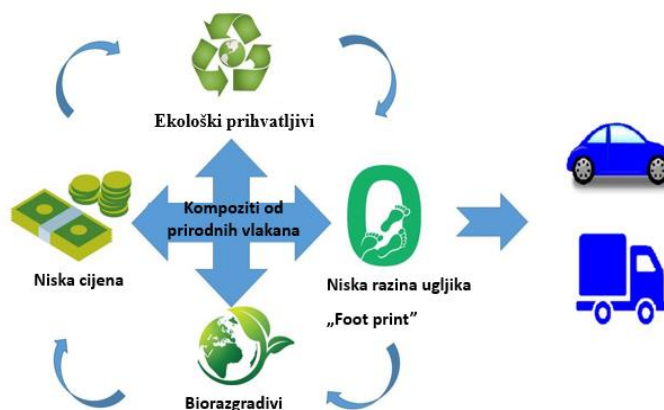
Na slici 6. prikazana je podjela najčešće korištenih prirodnih vlakana.



Slika 6. Podjela prirodnih vlakana [7]

2.4. EKOLOŠKI UTJECAJ

Postoji veliko zanimanje za kompozite ojačane prirodnim vlaknima zbog njihove moguće industrijske primjene. Kompoziti ojačani prirodnim vlaknima su obnovljivi, jeftini, pogodni za recikliranje (potpuno ili djelomično) te biorazgradljivi (Slika 7).



Slika 7. Održive značajke i potencijal kompozita napravljenih od prirodnih vlakana u automobilske industriji [16,17]

2.5. BRNISTRA

Dok su lan i konoplja korišteni kao tekstilne sirovine porijeklom iz ravnica, u obalnim područjima Sredozemlja divlja Španjolska brnistra (*Spartium junceum* L.) se koristi kao tekstilna sirovina od davnih vremena. Danas je brnistra gotovo potpuno zaboravljena, i tek se rijetko spominje kao tekstilna sirovina. Na slici 8. prikazan je grm brnistre. Vlakna brnistre vrlo su zanimljiva kao prirodan materijal za primjenu u tekstilnoj industriji i drugim područjima primjene. Brnistra ima osnovna vlakna koja su raspoređena u snopove i vezana ligninom i pektinima. Za bilo koju industrijsku upotrebu potrebno je odvojiti vlakna od drvenaste jezgre što se postiže različitim metodama: mehaničkim, kemijskim i biološkim. [18]



Slika 8. Grm brnistre [18]

Brnistra je biljka koju su poznavali još stari Rimljani. U prošlosti su je Grci, Rimljani i Kartażani koristili kao sirovinu za proizvodnju užadi, mreža, vreća i jedara. Također su je koristili za pokrivanje krovova pa čak i kao odjeću. Cvijet brnistre značajan je za primorsko pčelarstvo. U svojoj knjizi *Viaggio in Dalmazia*, napisanoj 1774. godine, slavni talijanski putopisac Alberto Fortis opisuje svoj posjet otoku Murteru i opisuje obradu i uporabu brnistre kao : omiljeni zanat Betinjana, stanovništva zapadnog dijela otoka, je branje, namakanje svežnjeva u moru i pletenje brnistre koja se nalazi na obali Istre i Kvarnerskih otoka; izrađuju tkaninu od nje, koju koriste za vreće, a ponekad i košulje i suknje za seljake. Nema sumnje da bi ova biljka mogla proizvoditi daleko bolje artefakte ako bi se obrađivala na profinjeniji način. Najintenzivnija proizvodnja brnistre, kao sirovine za dobivanje tekstilnog materijala, bila je u Italiji tridesetih godina prošlog stoljeća. Međutim, industrijska prerada tekstilnih sirovina brnistre potpuno je okončana sredinom 20. stoljeća. Samo nekoliko proizvođača brnistre su subvencionirani od projekata Europske unije s ciljem održavanja i unapređenja starih zanata. Posljednjih 10 godina raste interes za brnistru kao sirovinu u proizvodnji kompozitnih materijala. [18]

Brnistra raste u svim zemljama na Sredozemnom području, ali samo u obalnim područjima, uz more i na otocima. Njezino stanište je Sredozemno područje južne Europe, jugozapadne Azije i sjeverozapada Afrike. U području Sredozemlja nalazi se na nadmorskoj visini od 1700 m. Smatra se korovom u Sjedinjenim Državama i Novom Zelandu, gdje je nastoje iskorijeniti, time se eliminira opasnost za druge autohtone biljke. Osnovna vlakna brnistre povezana su ligninom. Koji ima debelu sekundarnu staničnu stijenkiju koja ukazuje na visok sadržaj celuloze. Vlakna brnistre sadrže 91,7% celuloze, 4,1% pentozana i 3,2% lignina. Imaju bolja mehanička

svojstva od lana, te su elastičnija i jača od lanenih vlakana. Promjer vlakana brnistre kreće se od 5 μm do 10 μm , a promjer cijelog snopa je oko 50 μm . [18]

Optimalno vrijeme za rezanje izdanaka brnistre je od trenutka kada se osušene mahunarke spiralno uvijaju i gube sjeme. Količina vlakana u izdancima kreće se između 8% i 12% u odnosu na masu grana. Zeleni izdanci se režu neposredno uz glavnu stabljiku. Oni se zatim vežu u snopove čiji su vrhovi odrezani na istoj dužini (slika 9.). Elementarna vlakna su dobivena djelomičnim uklanjanjem vezivnog materijala (lignina i pektina). Metode uklanjanja vezivnog materijala mogu biti mehaničke, kemijske i biološke. Ručno odvajanje vlakana iz grana je naporno i to je jedan od razloga zašto se brnistra prestala koristiti kao tekstilna sirovina. Različite metode uklanjanja vezivnog materijala imaju svoje prednosti i nedostatke, koji utječu na količinu i kvalitetu vlakana. [18]



Slika 9. Različiti stadiji sušenja i pripreme za odvajanje vlakana brnistre [18]

Brnistra se sve više koristi u automobilske industriji. Nakon nekoliko godina istraživanja, neki istraživački centri počeli su testirati vrata automobila izrađena od kombinacije plastike i brnistre. Vlakna brnistre (slika 10.) su zapravo odlična zamjena za staklena vlakna, koja se ne mogu reciklirati. Stoga su prirodna vlakna ojačavala u automobilske industriji, a neke poznate tvornice automobila ih redovito koriste. [18]

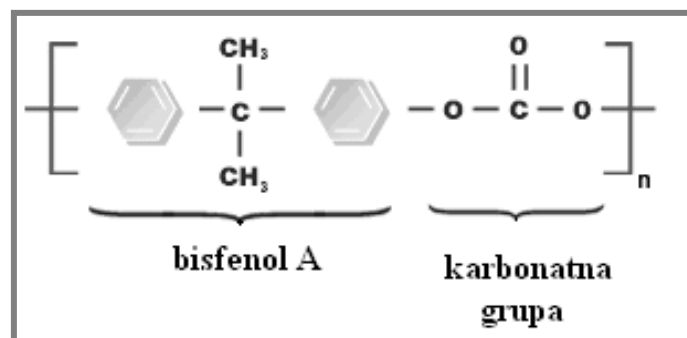


Slika 10. Vlakna brnistre [18]

2.6. POLIKARBONAT (PC)

Polikarbonat je čvrst, amorfan i proziran poliester visokih performansi. Ima organske funkcionalne skupine povezane karbonatnim skupinama ($-O-(C=O)-O-$) (slika 11), što omogućuje jedinstvenu kombinaciju svojstava. Popularno se koristi kao inženjerska plastika zahvaljujući svojim jedinstvenim značajkama koje uključuju :

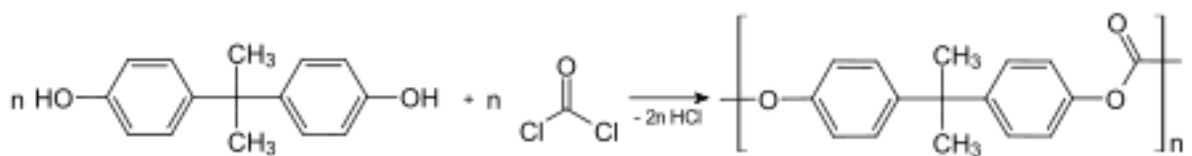
- Visoku udarna čvrstoća
- Visoku dimenzijska stabilnost
- Dobra električna svojstva



Slika 11. Struktura molekule polikarbonata

Polikarbonati koji se koriste u inženjerstvu jaki su, žilavi materijali, a neki su optički prozirni. Lako se obrađuju, oblikuju i toplinski obrađuju. Zbog ovih svojstava polikarbonati nalaze mnoge primjene. [19]

Polikarbonat se može dobiti izravnom fosgenacijom i reakcijom preesterifikacije difenilkarbonata. U najvećoj mjeri se proizvodi reakcijom bisfenola A (BPA) i fosgena COCl₂, ukupna reakcija prikazana je na slici 12.



Slika 12. Reakcija dobivanja polikarbonata fosgenacijom [20]

Polikarbonat je čvrst materijal. Iako ima visoku otpornost na udarce, ima nisku otpornost na ogrebotine. Kako PC pokazuje izvrsnu kompatibilnost s određenim polimerima, naširoko se koristi u mješavinama, kao što su PC/ABS, PC/PET i PC/PMMA. Neke od uobičajenih primjena su : kompaktni diskovi, zaštitne kacige, staklo otporno na metke, leće za prednja svjetla automobila, bočice za hranjenje beba, krovovi, stakla itd.

Svojstva polikarbonata uspoređuju se s onima polimetil-metakrilata (PMMA, akril), ali polikarbonat je čvršći i duže će izdržati visoke temperature (talište 155 °C) . Toplinski obrađen PC obično je potpuno amorfan i zbog toga je transparentan za vidljivo svjetlo (slika 13.) , s boljim prijenosom svjetla od mnogih vrsta stakla . [21]



Slika 13. Prozirne ploče čistog amornog polikarbonata [21]

2.6.1. PRIMJENA POLIKARBONATA U AUTOMOBILSKOJ INDUSTRIJI

Polikarbonat, poznat po svojoj temperaturnoj otpornosti, otpornosti na udarce i optičkim svojstvima, dobar je izbor za alternativnu primjenu za proizvodnju prozora. Trenutno se računalo primarno koristi u elektronici i optičkim medijima, koji koriste medije poput CD-a, DVD-a ili Blu-ray diskova, a primjena u automobilskoj industriji je na drugom mjestu. Najveća primjena PC-a u automobilskoj industriji su za prednja svjetla, ploče s instrumentima i poklopci kotača kao i prozori. Značajna razlika između polikarbonata i njegovog najboljeg protivnika, poli(metil metakrilata) (PMMA), je temperatura na kojoj se polimer počinje taliti u procesu proizvodnje. Polikarbonat je mnogo toplinski stabilniji od PMMA, PC ima talište oko 240°C, a PMMA ima talište oko 130°C. Ovo otvara vrata PC-u za mnoge primjene na višim temperaturama koje PMMA jednostavno ne može ispuniti, kao što je uporaba u automobilima. Savršen primjer su poklopci prednjih svjetala u većini vozila koji su izrađeni od prozirnog PC-a; ova svjetla mogu izdržati temperaturne promjene od hladne zime do vrućeg ljeta, a pritom su udaljena samo nekoliko centimetara od žarulje velike snage.

Na slici 13 prikazan je automobil otvorenog koda, koji su razvili Nizozemsko društvo za prirodu i okoliš i tri nizozemska sveučilišta, kao i prototip Ford Focusa prikazanih na Sajamu automobila u Chicagu. [22]

Stakla vozila izrađena su od PC kao dio ekološki prihvatljivog dizajna. Polikarbonat je ekološki prihvatljivija opcija zbog smanjene težine, poboljšane aerodinamike i mogućnosti recikliranja.



Slika 13. Fotografija automobila otvorenog koda i prototipa Ford Focusa

2.7. KARAKTERIZACIJA POLIMERNIH MATERIJALA

Karakterizaciju polimernog materijala potrebno je provesti kako bi se utvrdio njegov kemijski sastav, struktura, svojstva, a na osnovu toga i kvaliteta i moguća primjena. Podrazumijeva određivanje kemijskog sastava, strukturne građe lanca, veličine i raspodjele molekulskih masa, amorfности, kristaliničnosti, topljivosti i morfologije. Za karakterizaciju polimernog materijala koriste se različite tehnike kojima se dobiva uvid u molekulsku i nadmolekulsku strukturu polimernih materijala. Najčešće korištene tehnike u polimernoj kemiji su spektrofotometrijske i toplinske tehnike te ispitivanja fizičko-mehaničkih svojstava materijala, kao i klasične kemijske metode titracije (određivanje karakterističnih skupina (-COOH, -OH) te dvostrukih veza, topljivost materijala, test gorenja itd.). [23]

Većina tehnika koje se koriste u identifikaciji polimernih materijala, zahtijevaju točno određenu pripravu uzorka za analizu. Uzorci moraju biti određenog oblika i točno zadanih dimenzija. [24]

U ovom radu su se ispitivala **toplinska, mehanička i viskoelastična svojstva** kompozita PC/brnistra, a tehnike koje su se upotrebljavale su:

1. Diferencijalna pretražna kalorimetrija (DSC) .
2. Termogravimetrijska analiza (TGA)
3. Dinamičko – mehanička analiza (DMA)
4. FTIR-ATR spektroskopija

Uz navedene tehnike provedeno je i bubrenje pripremljenih pločica polikarbonata i brnistre.

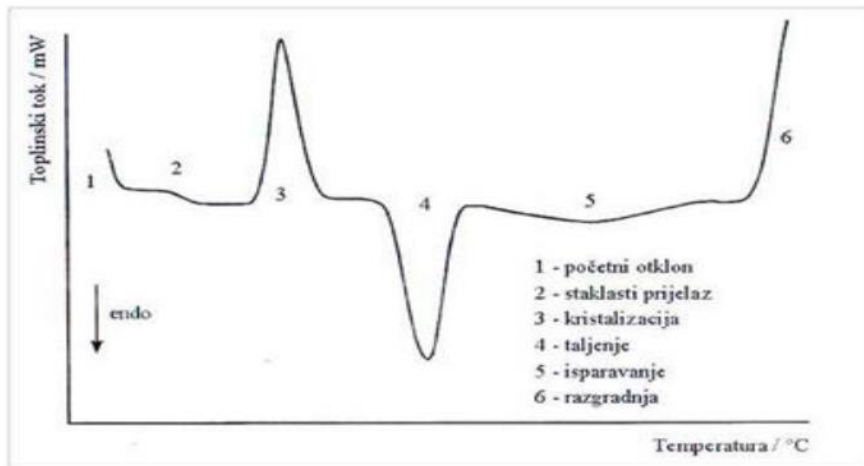
2.7.1. DIFERENCIJALNA PRETRAŽNA KALORIMETRIJA (DSC)

Diferencijalna pretražna kalorimetrija (eng. differential scanning calorimetry, DSC) jedna je od najčešće korištenih tehnika toplinske analize. To je relativno nova tehnika čije je korištenje uznapredovalo od šezdesetih godina prošlog stoljeća. Najveća primjena DSC tehnike se koristi kod polimera i farmaceutika. Velika prednost prilikom analize uzorka DSC tehnikom je mala količina uzorka. DSC se u istraživanju polimera primjenjuje za proučavanje kinetike polimerizacije te za praćenje toplinske, oksidacijske i radijacijske razgradnje i fizikalno-kemijskih promjena u polimernim sustavima. [25]

Danas se najviše proizvode dvije vrste DSC uređaja, uređaj s kompenzacijom snage (eng. power-compensating DSC) i uređaj s toplinskim tokom (eng. heat-flux DSC). [26]

Ispitani uzorak poznate mase se grije ili hladi zadanim temperaturnim programom u određenoj atmosferi pri čemu se promjene toplinskog kapaciteta manifestiraju kao promjene u protoku topline, odnosno snazi grijača instrumenta za održavanje izotermnih uvjeta između termoparova termostiranog bloka ispitivanog uzorka i referentnog uzorka. Kao rezultat DSC mjerenja dobiju se fazni prijelazi kao što su staklište (T_g), talište (T_m), kristalište (T_c) te promjene koje utječu na protok topline materijala. S obzirom da glavina materijala podliježe nekoj vrsti prijelaza, DSC se koristi u mnogim industrijama. Najveća prednost ove tehnike njena je jednostavnost i brzina kojom mogu biti uočene promjene kroz koje materijal prolazi. [27]

Na slici 14. prikazan je opći izgled DSC termograma. Na kojem su vidljivi prijelazi : (2) koji odgovara temperaturi staklastog prijelaza (staklište) (T_g), egzoterm (3) koji odgovara kristalizaciji te endoterm (4) koji opisuje tajenje uzorka i prijelazi ili promijene na krivulji (5 i 6) koji odgovaraju isparavanju i razgradnji.

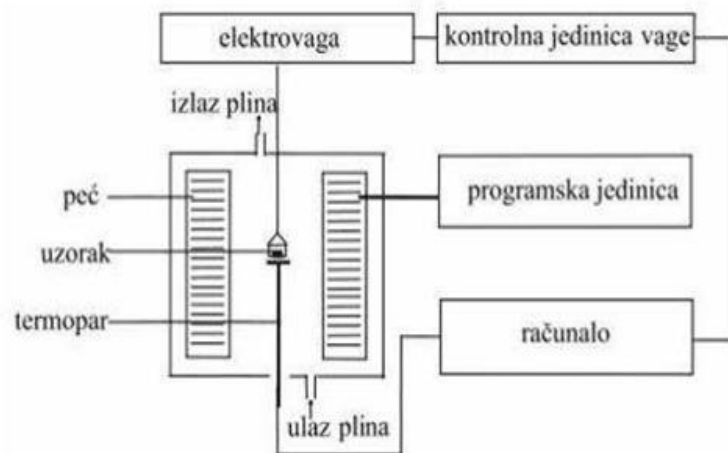


Slika 14. DSC termogram [28]

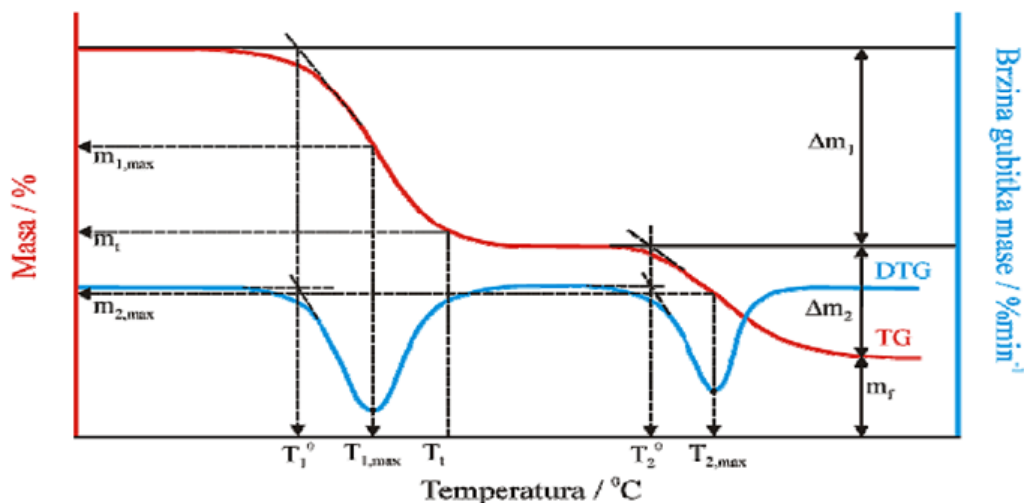
Staklište (T_g) je temperatura karakteristična za amorfne ili djelomično amorfne polimere koji zagrijavanjem pri toj temperaturi prelaze iz staklastog u viskoelastično stanje. Staklište je fazni prijelaz drugog reda. Očituje se kao postupno odstupanje od bazne linije, a prema dogovoru staklište se definira kao sjecište produžetaka pravaca (tangenta) sa obje strane intervala prijelaza ili kao temperatura pri kojoj je promjena toplinskog kapaciteta (ΔC_p) jednaka polovini njegove ukupne promjene u području staklastog prijelaza. Kod prvog zagrijavanja uzorka dolazi do relaksacije naprezanja nastalog prethodnom obradom uzorka. Stoga se, zbog otklanjanja entalpijske relaksacije, staklište određuje iz ponovnog mjerenja nakon hlađenja uzorka. Talište (T_m) je karakteristika kristalinih polimera. To je fazni prijelaz prvog reda pri kojem se apsorbira toplina (porast entalpije). Talište čistih tvari je izotermno svojstvo, što znači da temperatura uzorka ne raste tijekom taljenja. Stoga se talište definira kao prva temperatura pri kojoj se javlja prijelaz. Talište polimera se dobije kao sjecište tangenti povučenih uz baznu liniju i silazni dio endoterme na DSC krivulji te je to prva temperatura (onset) pri kojoj počinje naglo taljenje kristala. Količina uzorka nema utjecaja na talište određeno kao T_m (onset), ali ima na temperaturu maksimuma i površinu endoterme koja predstavlja toplinu taljenja, ΔH_m . Povećanjem mase uzorka temperatura maksimuma (T_{max}) se pomiče prema višim vrijednostima. Stoga se u svrhu usporedbe dobivene DSC krivulje svode na jediničnu masu (1 g) tzv. postupkom normalizacije, pri čemu se dobiju tzv. normalizirane krivulje.

2.7.2. TERMOGRAVIMETRIJSKA ANALIZA (TGA)

Termogravimetrijska analiza (TGA) je tehnika kojom se mjeri količina i brzina promjene mase uzorka kao funkcija temperature i/ili vremena u kontroliranoj atmosferi. Analizu je moguće provoditi pri izotermnim i neizotermnim uvjetima. Kod izoternog mjerenja je prisutna stalna temperatura pri kojoj se prate promjene u vremenu, dok se kod neizoternog mjerenja uzorak zagrijava stalnom brzinom do konačne temperature. Do promjene mase može doći zbog gubitka ili porasta mase jer kada se tvar zagrijava dolazi do fizikalno - kemijskih promjena ispitivanog uzorka. Fizikalne promjene uključuju fazne promjene poput taljenja, isparavanja, kristalizacije, prijelaza između kristalnih struktura, promjene mikrostrukture u metalnim legurama i polimerima, promjene volumena i promjene mehaničkog ponašanja, a kemijske promjene uključuju reakcije nastajanja novih produkata; oksidaciju, koroziju, razgradnju, dehidraciju i kemisorpciju. Termogravimetrijski analizator (slika 15.) sastoji se od grijaćeg prostora (unutar kojeg je smješten nosač uzorka) te optičkog senzora i pretvornika. Promjena mase uzorka uzrokuje pomak nosača uzorka koji se bilježi putem optičkog senzora, te pretvara u električni signal koji pokazuje ovisnost promjene mase uzorka o temperaturi i vremenu. Analiza se može provoditi u struji zraka ili dušika. Signal se očitava na termogravimetrijskoj krivulji, odnosno termogramu (slika 16.).



Slika 15. Shema TGA instrumenta [29]



Slika 16. Određivanje značajki termogravimetrijske analize iz TG i DTG krivulje. [29]

Iz TG krivulje mogu se odrediti sljedeće značajke:

T° - temperatura početka razgradnje (onset) - određuje se kao sjecište tangenti povučenih uz baznu liniju i uz silazni dio DTG krivulje u točki minimuma ($^{\circ}\text{C}$); Toplinska stabilnost polimera i polimernih materijala najčešće se definira kao temperatura početka razgradnje, T° .

T_{\max} - temperatura pri maksimalnoj brzini razgradnje - određuje se kao temperatura minimuma ili maksimuma DTG krivulje ($^{\circ}\text{C}$)

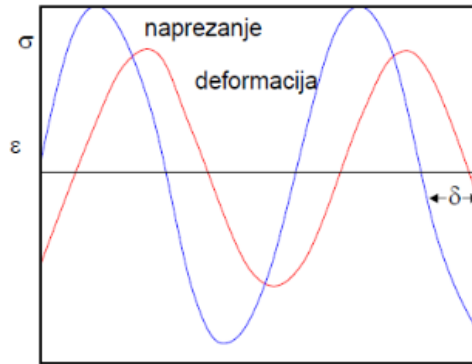
α_{\max} - konverzija pri maksimalnoj brzini razgradnje,

R_{\max} - maksimalna brzina razgradnje $(\%/ \text{min}^{-1})$

m_f - konačna masa uzorka (g)

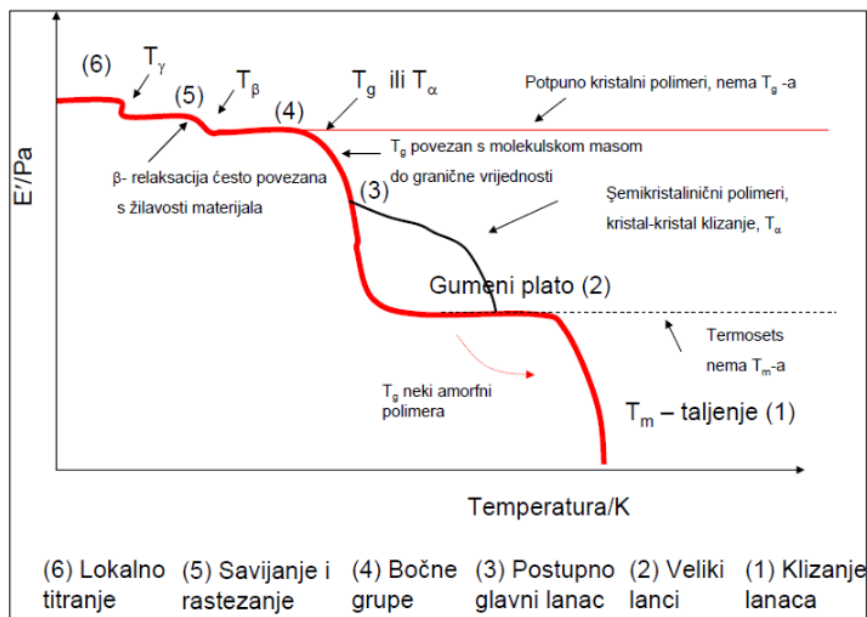
2.7.3. DINAMIČKO MEHANIČKA ANALIZA (DMA)

Kod dinamičko mehaničke analize (DMA) materijal se podvrgava periodičnom sinusoidalnom naprežanju. Polimeri su viskoelastični materijali, sadrže elastičnu komponentu koja materijalu daje krutost i viskoznu komponentu koja materijalu daje elastičnost. Mehanička energija se troši na svladavanje trenja u materijalu. Pri cikličkom opterećenju elastičnih materijala deformacija je proporcionalna napežanju. Energija utrošena na deformaciju pohranjuje se u sustavu i bit će oslobođena nakon prestanka djelovanja napežanja. Pri cikličkom opterećenju elastičnih materijala deformacija i naprežanje su u fazi i mijenjaju se sinusoidalno s vremenom (slika 17). [28]



Slika 17. Cikličko opterećenje viskoelastičnog materijala [28]

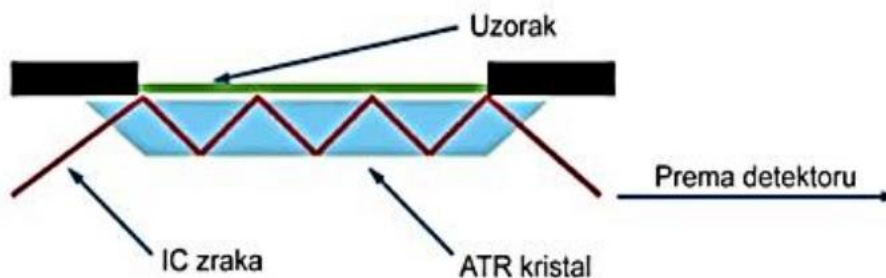
Dinamičko mehaničkom analizom mjere se prijelazi i gibanja određenih dijelova makromolekula, kao što su klizanje pojedinih segmenata u sustavu (γ), klizanje lanaca u kristalitu (α) ili pokretanje cijele makromolekule (β , staklište) (slika 18). [28]



Slika 18. Promjene u strukturi dobivene DMA mjerenjem [28]

2.7.4. FTIR SPEKTROSKOPIJA

Infracrvena spektroskopija je jedna od najstarijih tehnika kod karakterizacije površine i adhezije. Primjenjuje se za određivanje komponenta u formulaciji adheziva i reakcija razgradnje. ATR ili prigušena totalna refleksija je spektroskopska tehnika koja se koristi za analizu površine materijala. ATR tehnika omogućuje stvaranje mape i dubine profila raspodjele funkcionalnih grupa preko površine ili na udaljenosti od površine u masi uzorka. U karakterizaciji područja površine u istraživanjima koja su obično povezana s adhezijom potrebni su eksperimenti koji uključuju refleksiju. Refleksijska infracrvena spektroskopija površine može se provesti primjenom prigušene unutarnje refleksije (FTIR-ATR) kada je uzorak relativno mekan materijal s niskim indeksom loma. FTIR-ATR tehnika je pogodna za ispitivanje i čvrstih i kapljevitih uzoraka. Mjere se promjene koje nastaju kod totalne unutarnje refleksije IR zrake kad zraka ulazi u kontakt s uzorkom. Uzorak se stavlja u bliski kontakt s prizmom materijala (Ge, silicij) s relativno visokim indeksom loma, a infracrveno zračenje se reflektira o međupovršinu prizma/uzorak (slika 19). Osim toga, refraktivni indeks kristala mora biti značajno veći od refraktivnog indeksa uzorka inače neće doći do unutarnje refleksije odnosno svjetlost će biti propuštena umjesto reflektirana u kristalu. [28]



Slika 19. Shematski prikaz principa rada ATR tehnike [28]

3. EKSPERIMENTALNI DIO

3.1. PRIPREMA PC/BRNISTRA KOMPOZITA

3.1.1. Korišteni materijali

Kao materijali za pripremu kompozita korišteni su polikarbonat (PC) proizvođača Njemačke tvrtke Bayer Makrolon 2805, MFI=10 g/10 min pri 300 °C kao i vlakna brnistre različitih masenih udjela u kompozitima koji iznose 5 , 10 , 15 i 20 mas. %.

3.1.2. Priprava PC/BRN kompozita

Priprava polikarbonatnog (PC) kompozita ojačanog vlaknima brnistre (BRN) odvijala se u sljedećim koracima :

- čišćenje vlakana brnistre, odvajanje pojedinih vlakna od zaostalih drvenastih dijelova biljke
- rezanje vlakana škarama kako bi se dobila kratka vlakna
- brza analiza granule PC na DSC-u kako bi se provjerila temperatura taljenja (na temelju te temperature provodi se umješavanje u Brabender gnjetilici i hidrauličkoj preši)
- umješavanje granula PC-a i izrezanih vlakana BRN na Brabender gnjetilici s udjelima BRN od 5, 10, 15 i 20 mas % (slika 20)

Pločice dimenzija 100x100x1 mm (slika 21) dobivene su na hidrauličkoj preši (slika 22)kako slijedi: 2 min predgrijavanja, 5 min držanja u preši i nakon toga sporo hlađenje vodom u preši do 30°C.



Slika 20. Brabender gnjetilica



Slika 21. Pripremljene pločice PC-a ojačanog vlaknima brnistre u udjelima od 5, 10, 15 i 20 mas. %



Slika 22. Hidraulična preša Fontune, Holland

3.2. TEHNIKE KARAKTERIZACIJE UZORAKA

3.2.1. DIFERENCIJALNA PRETRAŽNA KALORIMETRIJA (DSC)

Provedena je karakterizacija PC/BRN kompozita prema metodi prikazanoj u tablici 1.

Tablica 1. Metoda za DSC mjerenje

Temperaturno područje	Ciklusi
-100°C do 200°C	zagrijavanje
200°C	5 min
o 200°C do -100°C	Hlađenje
-100°C	5 min
-100°C do 200°C	zagrijavanje
200°C	5 min
200°C do -100°C	hlađenje

Uzorak od ~ 10 mg stavljen je u aluminijsku posudicu koja je potom hermetički zatvorena. Ispitivanje toplinskih svojstava uzoraka provedeno je na uređaju MettlerToledo DSC 823e (slika 23). Mjerenja su provedena u atmosferi inertnog plina dušika (40 ml/min.), a hlađenje na niske temperature provedeno je tekućim dušikom. Iz drugog ciklusa zagrijavanja određena je temperatura staklastog prijelaza (T_g) i temperatura taljenja (T_m) dok je iz drugog ciklusa hlađenja određena temperatura kristalizacije (T_c).



Slika 23. DSC uređaj MettlerToledo DSC 822e

3.2.2. TERMOGRAVIMETRIJSKA ANALIZA (TGA)

Toplinska stabilnost uzoraka čistog PC i BRN te pripremljenih kompozita PC/BRN (BRN=5,10,15 i 20 mas. %) ispitana je termogravimetrijskom analizom na TGA analizatoru Q500 tvrtke TA Instruments (slika 24). Oko 10 mg uzorka koji je vagan na analitičkoj vagi prenesen je u platinaste posudice koje su zatim stavljene u termogravimetrijski analizator. Mjerenja su provedena u temperaturnom području od 30°C do 600°C pri brzini zagrijavanja 10°C/min u inertnoj atmosferi dušika protoka 60 cm³/min.



Slika 24. Termogravimetar Q500 tvrtke TA Instruments

3.2.3. DINAMIČKO MEHANIČKA ANALIZA (DMA)

Primarne viskoelastične funkcije, modul pohrane E' i modul gubitka E'' uzoraka čistog PC i BRN te pripremljenih PC/BRN kompozita (BRN= 5,10,15 i 20 mas. %) ispitana su dinamičko mehaničkom analizom. Mjerenja su provedena na dinamičko mehaničkom analizatoru DMA 983, proizvođača TA Instruments (slika 25). Za hlađenje uzoraka na niske temperature korištena je tekući dušik. Mjerenja su provedena prema uvjetima prikazanim u tablici 2. Na slici 25 prikazan je DMA analizator na kojem su provedena ispitivanja pripremljenog PC/BRN kompozita.



Slika 25. DMA analizator , DMA 983 TA Instruments,USA

Tablica 2. Uvjeti za DMA analizu kompozita PC/BRN

Temperaturni raspon mjerenja	25 – 200 °C
Brzina zagrijavanja	3°C/min
Amplituda	0,5 mm
Frekvencija	1 Hz

3.2.4. FTIR SPEKTROSKOPIJA

Informacije o kemijskom sastavu i strukturi uzoraka dobivene su na spektrofotometru FT-IR Spectrum One, Perkin Elmer, uz ATR komoru, prikazanom na slici 26.



Slika 26. Spektrofotometar FT-IR Spectrum One, Perkin Elmer

Mjerenja su provedena pri sobnoj temperaturi u području valnih brojeva od 4000 do 650 cm^{-1} uz vrijednosti spektralne rezolucije 4 cm^{-1} . Uzorci su snimljeni u svojem osnovnom obliku, bez prethodne pripreme. Kao rezultat su dobiveni spektrogrami s karakterističnim vrpčama.

3.2.5. BUBRENJE

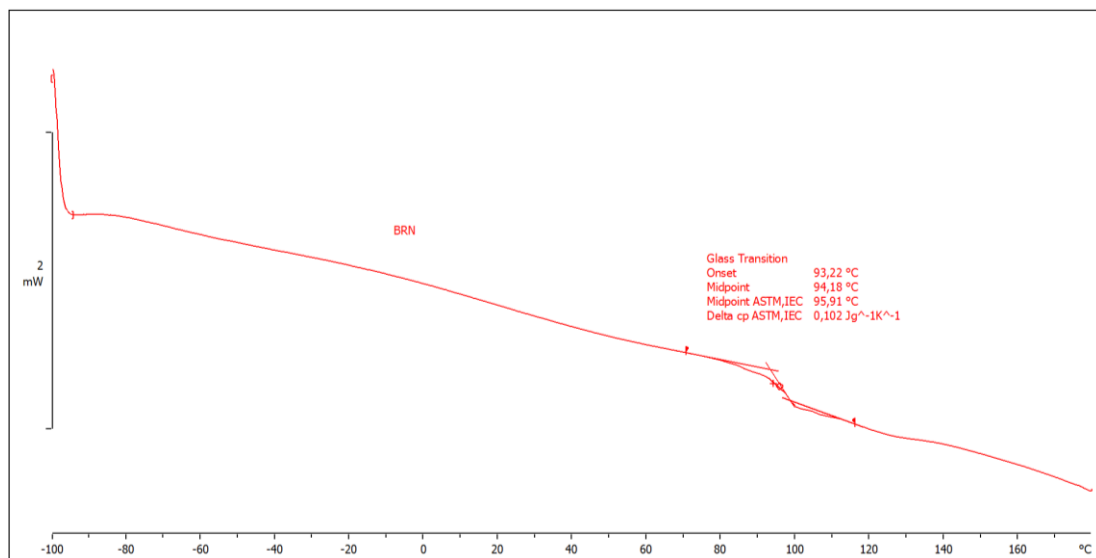
Test bubrenja proveden je na uzorcima čistog PC-a i PC-a ojačanog vlaknima brnistre u udjelima od 5, 10, 15 i 20 mas % (po 3 uzorka za svaki udio) u destiliranoj vodi. Od svakog polimera i polimernih mješavina izrezana su po tri uzorka veličine 100x100x1 mm. Uzorci su izvagani na analitičkoj vagi čime je dobivena njihova početna masa, te nakon toga potpuno uronjeni u čaše s destiliranom vodom pri sobnoj temperaturi od 24°C. Nakon 24 i 72 sata uzorci su ponovno izvagani na analitičkoj vagi, čime je dobivena masa uzoraka nakon bubrenja.

4. REZULTATI I RASPRAVA

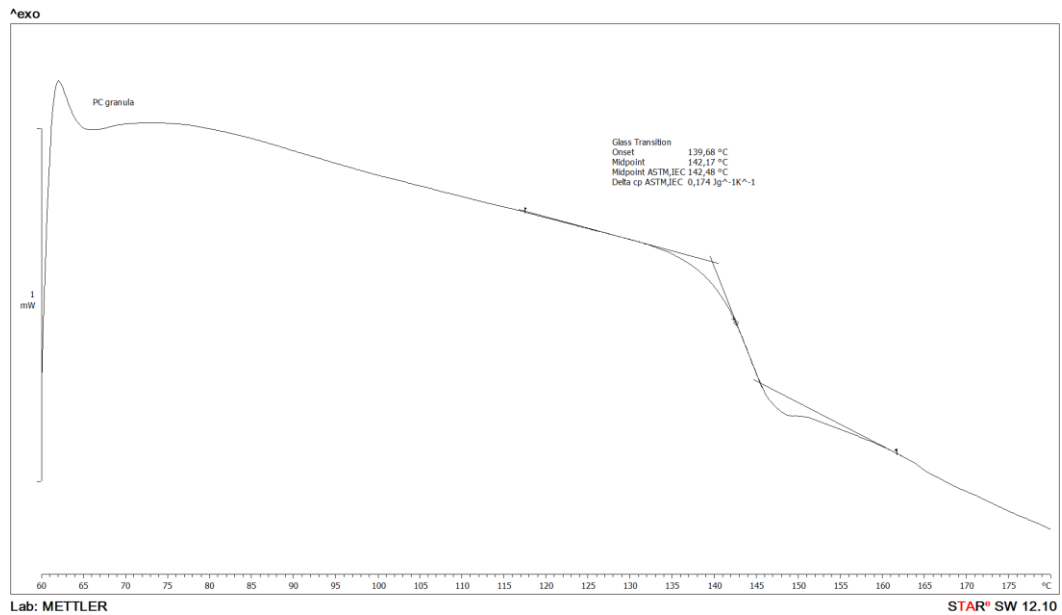
4.1. REZULTATI DSC ANALIZE

Toplinskih svojstava polikarbonata (PC) i PC-a ojačanog vlaknima brnistre (BRN) određena su DSC analizom. Iz DSC krivulja čistog PC-a, brnistre i pripremljenih kompozita PC/BRN određeni su karakteristični fazni prijelazi : temperatura staklastog prijelaza - staklište (T_g) , temperatura taljenja – talište (T_m) i temperatura kristalizacije – kristalište (T_c). Navedene vrijednosti sumirane su u tablici 3. Na slici 27, 28 i 29 prikazane su DSC krivulje nakon 2. ciklusa zagrijavanja te nakon 2. ciklusa hlađenja brnistre, čistog PC-a te PC/BRN kompozita s različitim udjelima vlakana brnistre. Rezultati su pokazali da je optimalna količina vlakana brnistre do 20 mas. %.

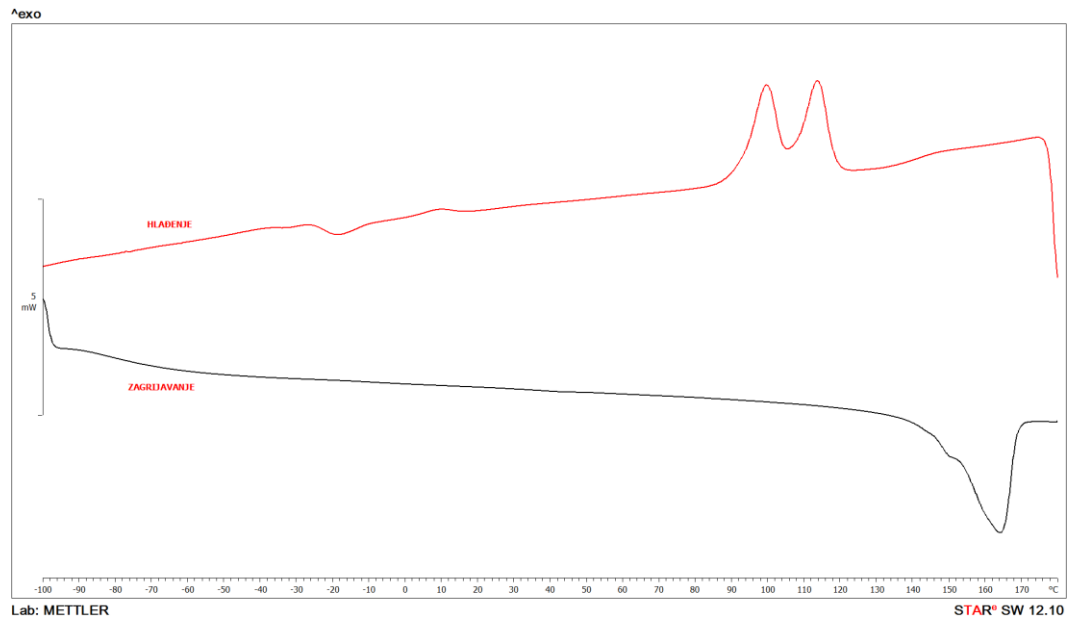
DSC krivulja brnistre prikazana je na slici 27 na kojoj je dobivena temperatura staklastog prijelaza, T_g na 96 °C i vezana je za amorfnu strukturu lignina.



Slika 27. DSC krivulja vlakana brnistre



Slika 28. DSC krivulja PC granule



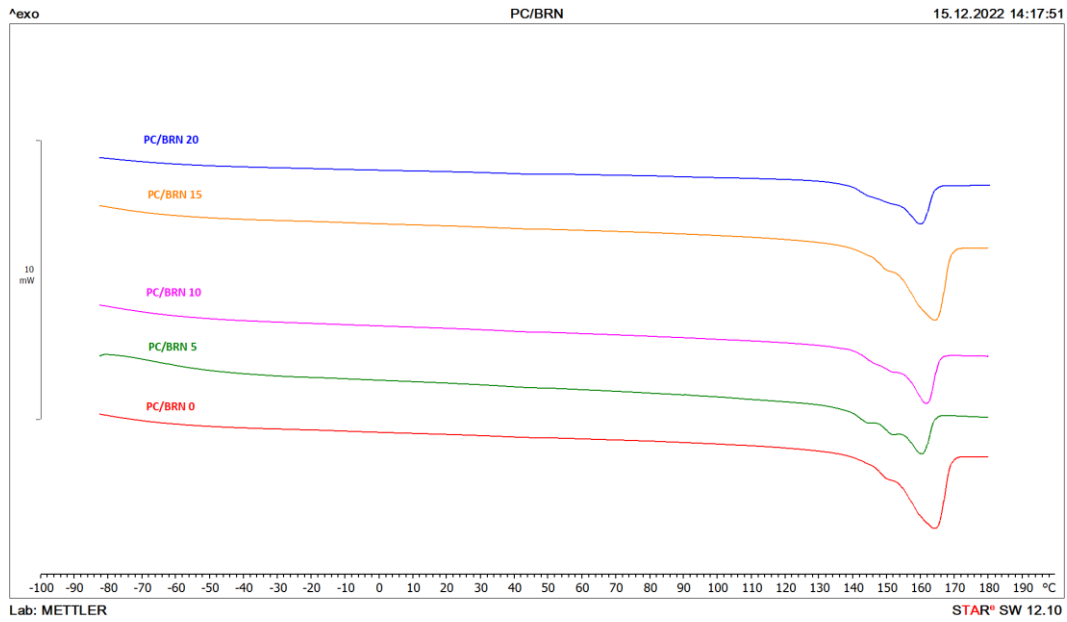
Slika 29. DSC krivulja čistog PC-a pripremljenog u Brabender gnjetilici nakon 2. ciklusa zagrijavanja i hlađenja

Polikarbonat je poznat kao amorfni polimer pa se na DSC krivulji granule PC-a javlja temperatura staklastog prijelaza T_g na 142,5 °C. Općenito na T_g utječe fleksibilnost polimernog lanca, što je ona veća niži je T_g odnosno što je veća krutost lanca veći je T_g . Na DSC krivulji PC-a dobivenog umješavanjem u Brabender gnjetilici dobiven je T_g na 145,7 °C. Dodatkom vlakana brnistre u PC i povećanjem njihovog udjela, T_g se pomiče prema nižim temperaturama (tablica 3). Ovo sniženje T_g -a može se pripisati smještanju lignina iz vlakana brnistre koji ima amorfnu strukturu u amorfnu fazu PC-a uslijed čega se povećava pokretljivost lanca PC-a.

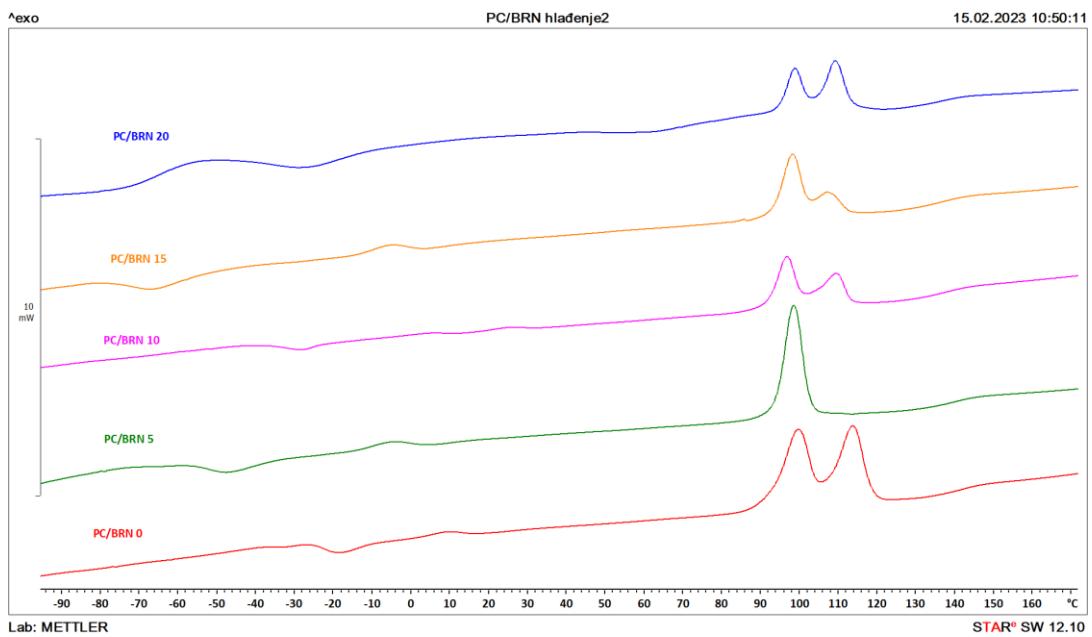
Interesantan je rezultat DSC mjerenje dobiven za čisti PC umješan u Brabender gnjetilici nakon 2. ciklusa zagrijavanja/hlađenja. Na DSC krivulji odmah nakon T_g -a dobiven je jedan endotermni/egzotermni prijelaz vezan za T_m kristalne faze u PC-u koji se nije očekivao s obzirom da je PC amorfni polimer. DSC mjerenje provedeno je tri puta kako bi se provjerilo mjerenje i dobila ponovljivost rezultata, u sva tri mjerenja dobiven je endoterm/egzoterm taljenja/kristalizacije i uzorak PC-a nije bio proziran nego bijele boje, vidljivo na slici 21. Ovi rezultati ukazuju na nastanak kristalne strukture, mada općenito PC vrlo teško kristalizira. Pojava T_m -a može se dovesti u vezu s metastabilnom amorfnom strukturom (stanjem) koje može nastati uslijed mehaničke deformacije prilikom umješavanja. [30] Metastabilna amorfnost struktura ima pokretljivost na nižim temperaturama. Također kod mehaničkog umješavanja na istoj temperaturi u odgovarajućem vremenu može doći do pucanja lanaca pri čemu polimer ima manju molekulsku masu i nastaje kristalna faza. [31]

Na DSC krivulji čistog PC-a (umješanog u Brabender gnjetilici) dobivenoj nakon 2. ciklusa hlađenja (slika 29) dobiven je egzotermni prijelaz s dvije temperature kristalizacije T_c na 117,5 i 99,9 °C. Dvije temperature kristalizacije ukazuju na kristalizaciju PC-a u ciklusu hlađenja pri čemu nastaju kristali različitog oblika ili stabilnosti.

Vlakna brniste sastoje se od tri osnovne komponente: celuloze, hemiceluloze i lignina. Celuloza je linearni homopolimer koji se sastoji od jedinica D-glukopiranoze međusobno povezanih $\beta(1\rightarrow4)$ glikozidnim vezama. Celuloza ima kristalnu strukturu i obično u biljnim vlaknima ima stupanj kristalnosti između 65 i 70%. [32] Hemiceluloza je heterogena skupina polisaharida, karakteriziraju je $\beta(1\rightarrow4)$ glikozidne veze koje kemijski nisu niti celuloza niti pektin. [33,34] Hemiceluloza ima hidrofilnu prirodu i može se lako hidrolizirati kiselinama [35]. Uloga hemiceluloze u biljnim vlaknima je jačanje stanične stjenke vlakana interakcijom s celulozom i u nekim slučajevima, ligninom [34]. Lignin je fenolni spoj koji osigurava krutost na staničnoj stjenci biljke [33] i djeluje kao vezivo koje drži polisaharidna (celulozna) vlakna zajedno [36]. Međutim, prava kemijska struktura lignina još uvijek nije dobro objašnjena [37]. Lignin posjeduje visok sadržaj ugljika i vodika, što ukazuje na njegovu aromatsku strukturu i nezasićenost. Sadrži hidroksilne ($-\text{OH}$), metoksilne ($-\text{O}-\text{CH}_3$) i karboksilne ($\text{C} = \text{O}$) skupine. Hidrofoban je i amorfan s T_g oko 90°C [35].



Slika 30. DSC krivulja čistog PC i PC/BRN kompozita s udjelom BRN od 5, 10, 15 i 20 % nakon 2.ciklusa zagrijavanja



Slika 31. DSC krivulja čistog PC i PC/BRN kompozita s udjelom BRN od 5, 10, 15 i 20 % nakon 2. ciklusa hlađenja

Od navedenih komponenata rečeno je već da lignin snižava T_g u PCL/BRN kompozitima zbog njegove amorfne strukture, dok celuloze koja ima kristalnu strukturu može imati utjecaj na T_m , T_{c1} i T_{c2} koji se dodatkom vlakana brnistre snižavaju u odnosu na čisti PC (tablica 3). Snižavanje T_m ukazuje na raniji početak taljenja, dok pomak T_{c1} i T_{c2} na niže temperature ukazuje na kasniji početak kristalizacije. Može se zaključiti da celuloza može djelovati kao centar nukleacije i potaknuti rast kristala što ukazuje na to da vlakna ubrzavaju proces kristalizacije.

Tablica 3. Rezultati dobiveni DSC analizom za PC i PC ojačanog vlaknima brnistre

Uzorak	$T_g/ ^\circ\text{C}$	$T_m/ ^\circ\text{C}$	$T_{c1}/ ^\circ\text{C}$	$T_{c2}/ ^\circ\text{C}$
PC-BRN 0	145,7	163,8	117,5	99,9
PC-BRN 5	142,4	161,3	-	98,7
PC-BRN 10	140,6	159,7	110,0	96,8
PC-BRN 15	138,84	159,6	107,8	98,3
PC-BRN 20	140,8	159,9	112,3	109,4

4.2. REZULTATI TGA ANALIZE

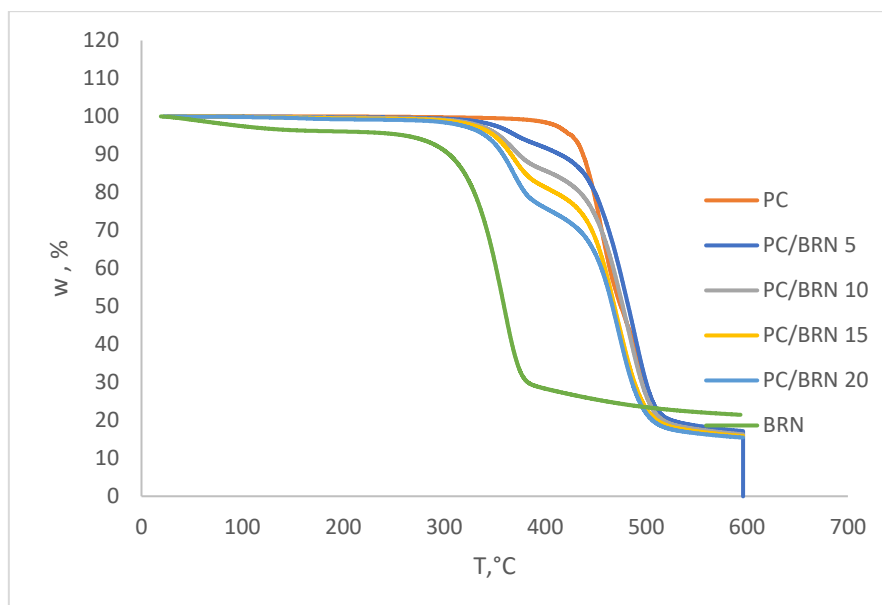
S ciljem određivanja toplinske stabilnosti čistog PC i BRN te PC/BRN kompozita provedena je termogravimetrijska analiza (TGA). Mjerenjem promjene mase u ovisnosti o temperaturi dobivene su termogravimetrijske (TG) krivulje prikazane na slici 32, dok su derivativne termogravimetrijske (DTG) krivulje prikazane na slici 33. Iz TG i DTG krivulja koje su prikazane na slici očitane su karakteristične vrijednosti prikazane u tablici 4. Termogravimetrija je jedna od najčešće korištenih tehnika za praćenje sastava i toplinske stabilnosti vlakana. [38]

Lignocelulozna vlakna sastoje se od tri glavne komponente: hemiceluloze (20-40%), celuloze (40-60%) i lignina (10-25%), a poznato je da imaju vrlo složenu strukturu. Ove komponente nisu toplinski stabilne i razgrađuju se ranoj fazi zagrijavanja. Općenito se toplinska razgradnja

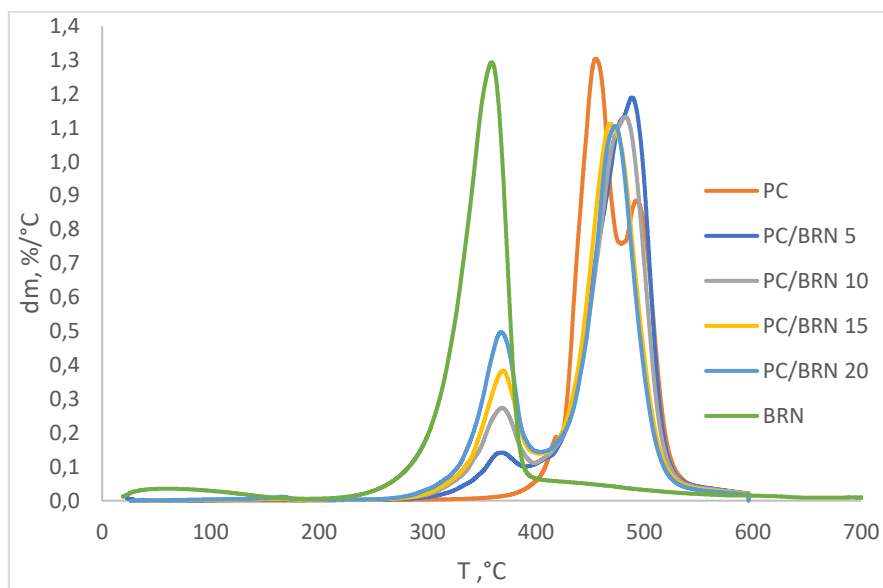
prirodnih vlakana odvija u više stupnjeva razgradnje koji se dešavaju na različitim temperaturama. [39] Prvi stupanj razgradnje pripisuje se toplinskoj razgradnji pektina, lignina i hemiceluloze, dok je drugi stupanj razgradnje povezan s razgradnjom α -celuloze prisutne u vlaknima.

Termogravimetrijska analiza (TG) vlakana brnistre u atmosferi dušika prikazana je na slici 32 (TG krivulja) i 33 (DTG krivulja). Na DTG krivulji brnistre (slika 33) vidljiva su dva maksimuma s temperaturom maksimalne brzine razgradnje na 167,9 i 378,7 °C te se može zaključiti da se brnistra toplinski razgrađuje u dva stupnja razgradnje. Temperatura na kojoj dolazi do gubitka mase od 5 mas. % predstavlja početak razgradnje ($T_{5\%}$) čistog PC-a i PC/BRN kompozita. U tablici 4. prikazane su vrijednosti početka razgradnje ($T_{5\%}$). Na temperaturi ispod 200°C blagi gubitak mase (3,89 %) pripisuje se gubitku vode u obliku apsorbirane vlage.[38] U drugom stupnju razgradnje na 378,7°C dolazi do gubitka mase od 73,82 % i proizlazi iz toplinske razgradnje hemiceluloze, celuloze i lignina. Ukupna razgradnja lignina nastaje na visokim temperaturama (550 °C). Gubitak mase na 600 °C od 21,10 % uglavnom je posljedica toplinske razgradnje drugih krutih komponenti u brnistri.

Čisti PC razgrađuje se u jednom stupnju razgradnje i toplinski je stabilan do 426 °C nakon čega počinje njegova toplinska razgradnja do temperature 512,9 °C koja predstavlja kraj razgradnje (tablica 4). [40-42].

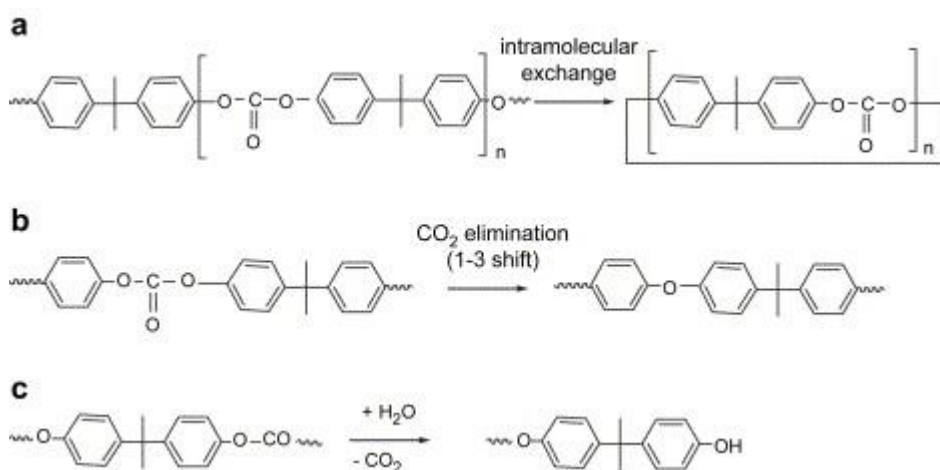


Slika 32. TG krivulje čistog PC, brnistre i PC/BRN kompozita s udjelom BRN od 5, 10, 15 i 20 %



Slika 33. DTG krivulje čistog PC, brniste i PC/BRN kompozita s udjelom BRN od 5, 10, 15 i 20 %

Toplinska razgradnja PC-a prikazana je na shemi 1. U početku razgradnje na oko 400–500 °C najprije dolazi do intramolekularne izmjene (a) uz nastajanje fenolnih krajnjih skupina i CO₂, nakon čega slijedi uklanjanje CO₂, dekarboksilacija karbonatnih skupina (b) i na kraju dolazi do reakcije hidrolize uz nastajanje eterskih mostova (c).



Shema 1. Toplinska razgradnja PC-a

Vidljivo je da se PCL/BRN kompoziti razgrađuju u tri stupnja razgradnje, prvi i drugi stupanj razgradnje odnose se na razgradnju brnistre dok se u trećem stupnju razgradnje razgrađuje PC. Početna temperatura toplinske razgradnje za PCL/BRN kompozite dobivena je na nižoj temperaturi u odnosu na čisti PC. Ovaj rezultat dobiven je zbog niže toplinske stabilnosti brnistre u usporedbi s čistim PC. Kompozit s najvećim udjelom brnistre (20 mas.%) ima $T_{5\%}$ pri nižoj temperaturi (275,4 °C) od ostalih proučavanih kompozita zbog niske toplinske stabilnosti uslijed velikog udjela brnistre.

Tablica 4. Vrijednosti očitane iz TG i DTG krivulja dobivenih termogravimetrijskom analizom uzoraka čistog PC i BRN te njihovih kompozita

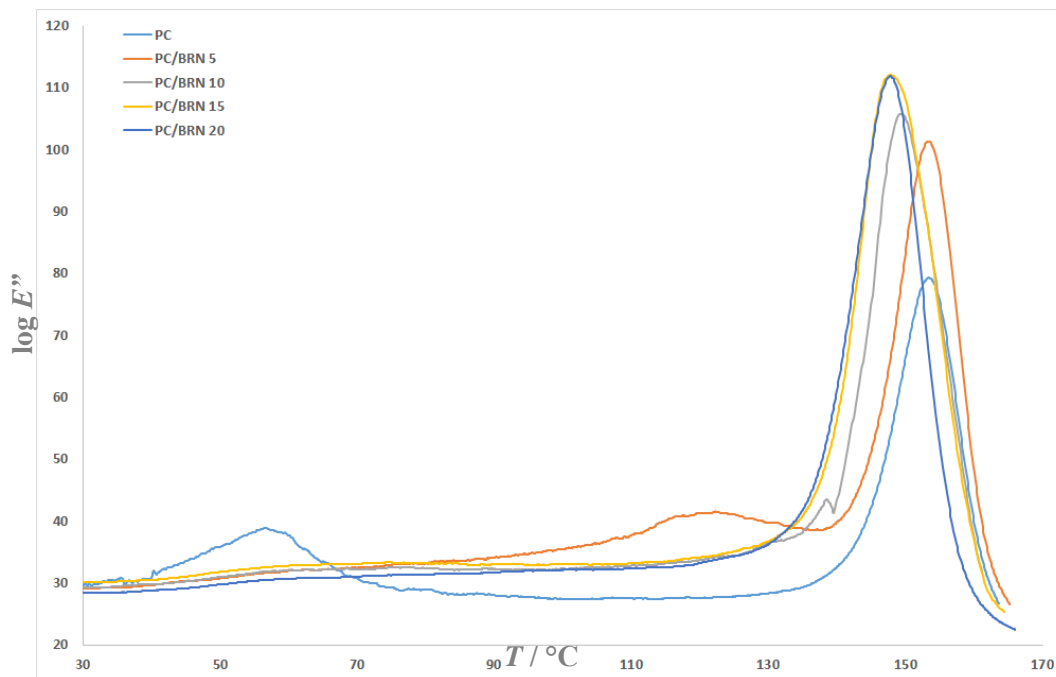
BRN w, %	Tmax, °C				R (ostatak), %	T 5%, °C	Tk, °C	Δm, %		
	1	2	3	4				1	2	3
0	-	-	493,8		16,27	426,2	512,9	0,01	4,24	48,33
5	161,6	369,5	460,0		17,18	371,5	509,1	0,19	7,04	75,52
10	164,2	368,9	489,6		16,36	354,3	504,9	0,33	13,67	69,58
15	166,1	370,1	483,7		15,96	349,4	498,3	0,47	18,54	64,96
20	166,0	368,8	468,7		15,56	342,9	497,5	0,72	23,78	59,71
100	167,9	378,7	-		21,10	275,4	60,5	3,89	73,82	

4.3. REZULTATI DMA ANALIZE

Kako bi se istražila viskoelastična svojstva čistog PC-a i PC/BRN kompozita mjerena su dinamička mehanička svojstva pomoću DMA analizatora. Određeno je staklište (T_g) te modul pohrane E' na 25 °C iz kojega se može odrediti krutost materijala.

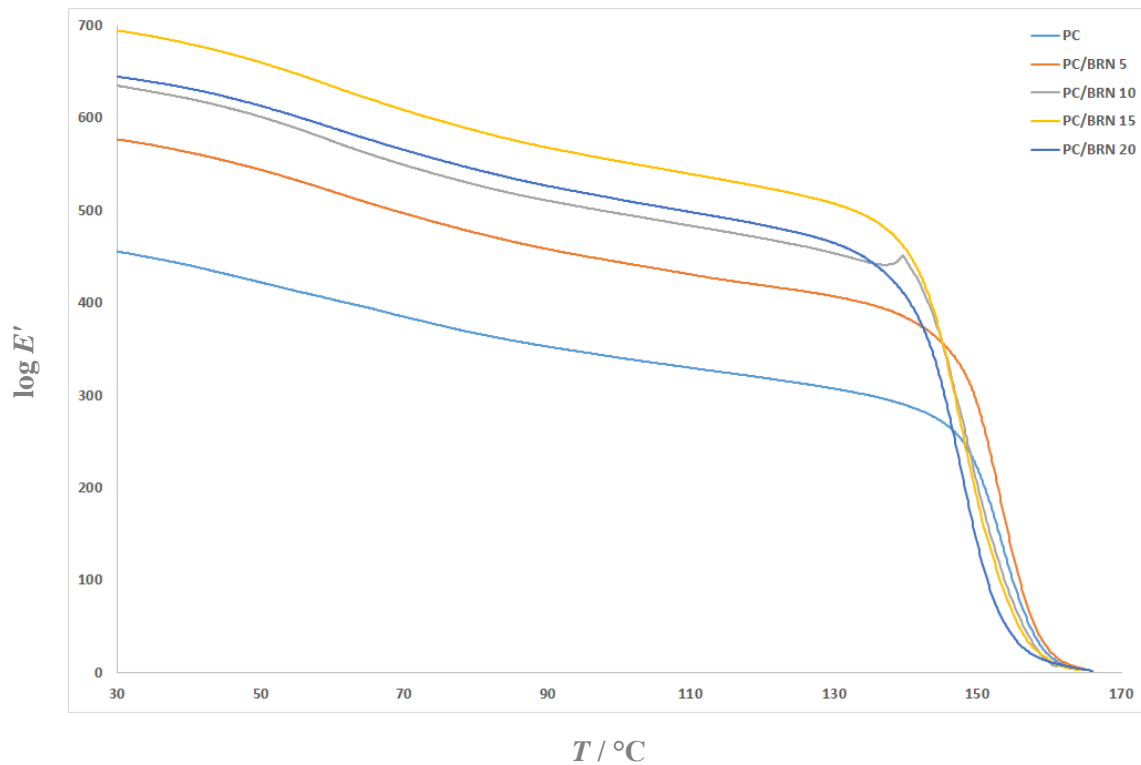
Slika 34 prikazuje krivulje modula gubitka u ovisnosti o temperaturi, E'' za PC i PC/BRN kompozite. Na temperaturi od 55 °C dobiven je široki relaksacijski maksimum malog intenziteta koji odgovara β -relaksaciji u PC-u vezanog za pokretljivost kraćih segmenata u polimernom lancu. [43] Na višoj temperaturi (147,7 °C) dobiven je relaksacijski maksimum velikog intenziteta koji odgovara T_g -u PC-a. [44,45]

Vrijednosti T_g -a u PC/BRN kompozitima opadaju s povećanjem udjela brnistre čemu doprinosi lignin koji ima amorfnu strukturu. Isti rezultat dobiven je i DSC mjerenjem.



Slika 34. Krivulje modula gubitka u ovisnosti o temperaturi (E''/T) čistog PC i PC/BRN kompozita s udjelom BRN od 5, 10, 15 i 20 %

Na slici 35 prikazan je modula pohrane, E' za čisti PC i PC/BRN kompozite s različitim udjelom brnistre. Na krivulji E' ispod T_g -a (staklasto područje) nisu dobivene značajne razlike u obliku krivulja čistog PC-a i PC/BRN kompozita. Iznad T_g -a (viskoelastično područje), modul pohrane PC-a i PC/BRN kompozita opada s povećanjem temperature. Iz krivulja na slici 35 i vrijednosti u tablici 5 vidljiv je značajan porast vrijednosti E' s povećanjem udjela BRN osim za kompozit s udjelom brnistre od 20 mas.%. Ovo povećanje krutosti može se objasniti time što vlakna brnistre sadrže celulozu koja ima kristalnu strukturu te povećava krutost PC/BRN kompozita.



Slika 35. Krivulje modula pohrane u ovisnosti o temperaturi (E'/T) čistog PC i PC/BRN kompozita s udjelom BRN od 5, 10, 15 i 20 %

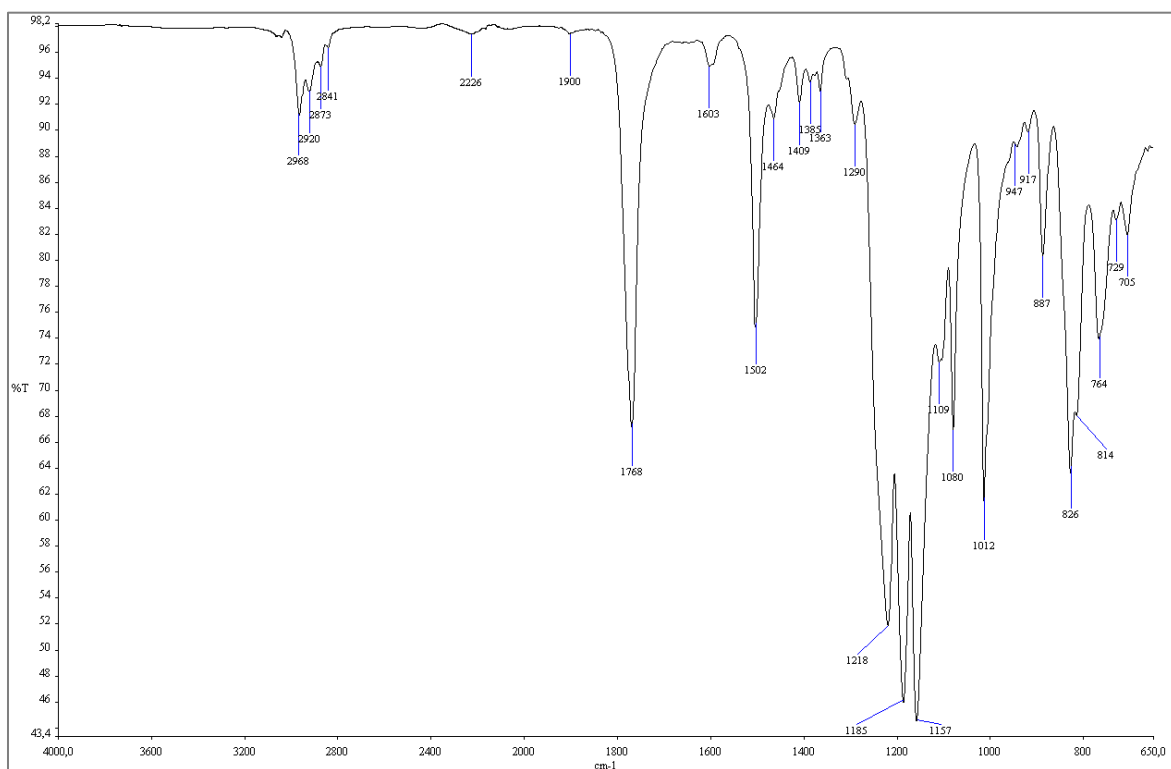
Tablica 5. Rezultati dobiveni DMA analizom za PC i PC/BRN kompozite

Uzorak	$T_g / ^\circ\text{C}$	E'_{25} / MPa
PC-BRN 0	145,7	461,6
PC-BRN 5	142,4	580,9
PC-BRN 10	140,6	634,7
PC-BRN 15	138,8	698,6
PC-BRN 20	140,8	646,0

4.4. REZULTATI FTIR SPEKTROSKOPIJE

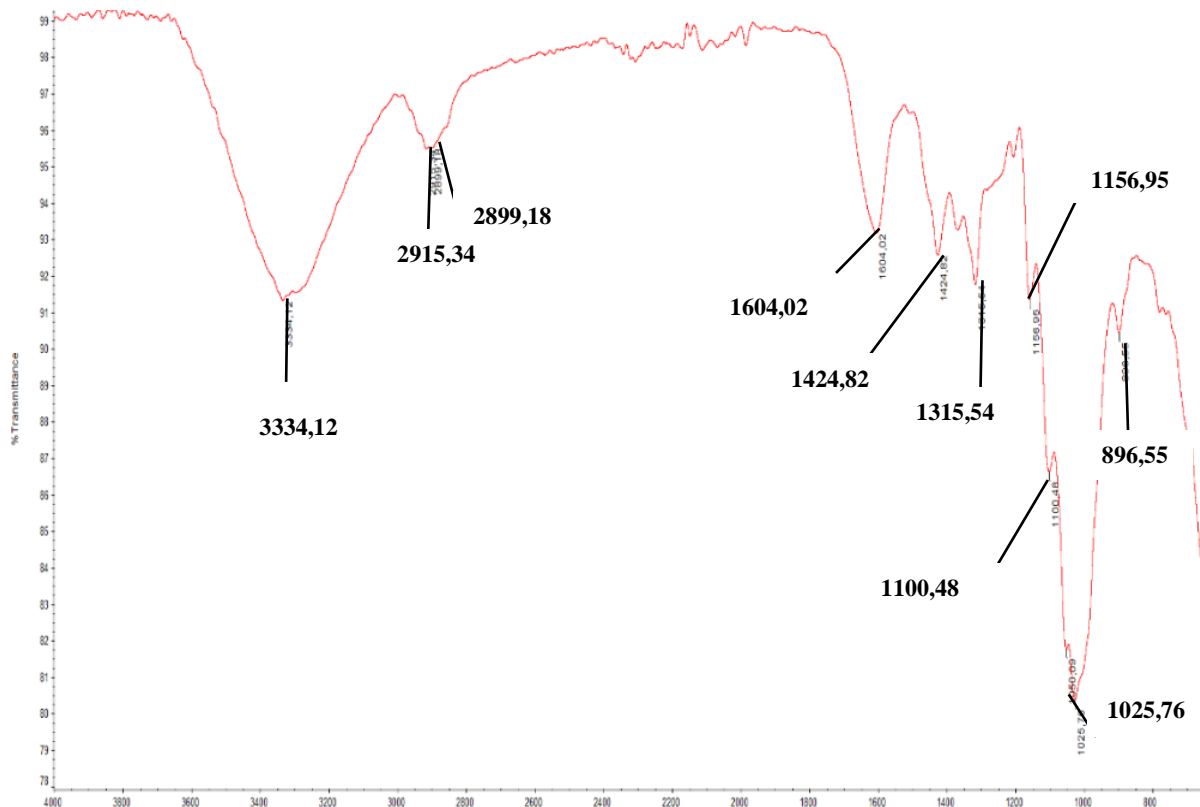
Promjene u strukturi čistog PC-a i PC/BR kompozita praćene su infracrvenom spektroskopijom s Fourierovom transformacijom (FTIR).

FTIR spektar čistog PC-a prikazan je na slici 36. i sadrži vibracije karakteristične za PC, na 2968 cm^{-1} , 2920 cm^{-1} i 887 cm^{-1} , dok se apsorpcijske vrpce na 826 cm^{-1} i 764 cm^{-1} mogu pripisati istežanju C-H veze iz $-\text{CH}_3$ skupine, a 1768 cm^{-1} i 1012 cm^{-1} odgovaraju vibracijama u $-\text{C}=\text{O}$ skupini. [46,47] Apsorpcijska vrpca na 1502 cm^{-1} može se pripisati vibraciji aromatskog prstena, na 1409 cm^{-1} i 1363 cm^{-1} dolazi do deformacije $-\text{OH}$ skupine, dok apsorpcijske vrpce na 1109 cm^{-1} , 1157 cm^{-1} , 1185 cm^{-1} , i 1218 cm^{-1} odgovaraju vibracijama C-O skupina [48].



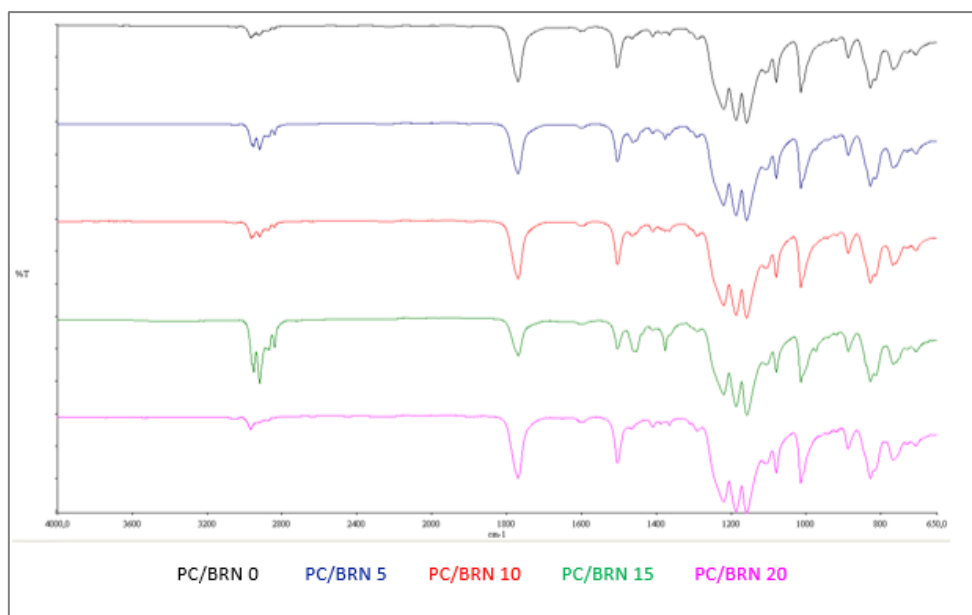
Slika 36. Krivulja infracrvenog spektara čistog PC-a

Na slici 37. prikazan je FTIR spektar vlakana brnistre. Široka apsorpcijska vrpca dobivena na 3330 cm^{-1} odgovara vibracijama istezanja -OH skupina iz celuloze. Apсорpcijska vrpca na 2915 cm^{-1} odgovara istezanju alifatskih veza u (C-H) alkilnim skupinama celuloze, lignina i hemiceluloze. Oštra apsorpcijska vrpca na 1604 cm^{-1} javlja se kao posljedica savijanja H-O-H skupine iz apсорbirane vode u vlaknima celuloze, dok apсорpcijska vrpca na 1424 cm^{-1} predstavlja simetričnu deformaciju CH_2 skupine prisutne u celulozi. Apсорpcijska vrpca na 1315 cm^{-1} odgovara vibracijama istezanja C-H veza u celulozi. Vidljive su i apсорpcijske vrpce između 1156 i 1025 cm^{-1} , odnosno na 896 cm^{-1} koje se mogu pripisati vibracijama C-O i C-H veza iz celuloze. [49]



Slika 37. Krivulja FTIR spektra vlakana brnistre

Na slici 38 prikazani su usporedni FTIR spektri čistog PC-a i PC/BRN kompozita na kojima je vidljivo da dolazi do malog pomaka apсорpcijskih vrpca na 1109 cm^{-1} , 1157 cm^{-1} , 1185 cm^{-1} , i 1218 cm^{-1} koje odgovaraju C-O skupinama u PC. Uglavnom nema nekih značajnijih promjena u FTIR spektrima povećanjem udjela brnistre.



Slika 38. Usporedni FTIR spektri čistog PC-a i PC/BRN kompozita s vlaknima brnistre u udjelima od 5, 10, 15 i 20 mas %

4.5. REZULTATI BUBRENJA

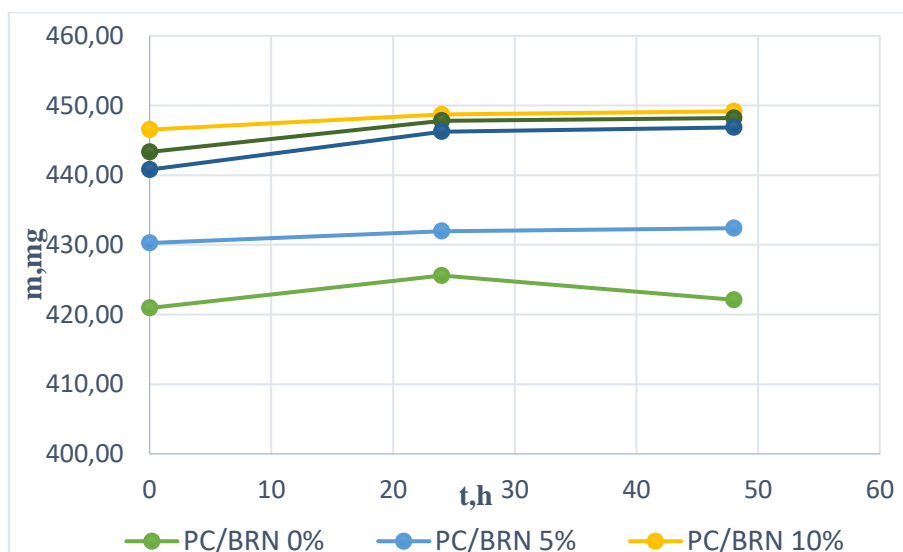
Stupanj bubrenja čistog PC-a i PC/BRN kompozita s udjelima brnistre od 5, 10, 15 i 20 mas % (po 3 uzorka za svaki udio) prikazan je u tablici 6. Uzorci su stavljeni u čaše s destiliranom vodom, te su se vagali prije uranjanja u vodu (0h), te nakon 24 sata i 48 sati.

U tablici 6. prikazane su vrijednosti mase pločica čistog PC-a i PC/BRN kompozita s različitim udjelom brnistre prije i nakon 24 i 48h bubrenja.

Tablica 6. Dobivene vrijednosti mase pločica čistog PC-a i PC/BR kompozitas različitim udjelom brnistre prije i nakon 24 i 48 h bubrenja.

	t/h	0	24	48
PC/BRN 0%	m/mg	420,93	425,60	422,11
PC/BRN 5%	m/mg	430,27	431,95	432,39
PC/BRN 10%	m/mg	446,53	448,70	449,17
PC/BRN 15%	m/mg	443,33	447,80	448,20
PC/BRN 20%	m/mg	440,80	446,25	446,85

Na slici 39. dat je grafički prikaz krivulja čistog PC-a i PC-a ojačanog vlaknima brnistre u udjelima od 5, 10, 15 i 20 mas %. Iz krivulja prikazanih na slici 39 i vrijednosti u tablici 6 vidljivo je da dolazi do neznatnog porasta mase PC/BRN kompozita nakon 24 i 48 h bubrenja u vodi. Bubrenje čistog PC-a je manje u odnosu na bubrenje PC/BRN kompozita što je i za očekivati jer je brnistra ona koja apsorbira vodu. Općenito vlakna biljaka apsorbiraju vodu zbog prisutnosti velike količine hidroksilnih skupina. Također se može primjetiti da vrijednosti bubrenja neznatno opadaju povećanjem udjela brnistre nakon 24 i 48 h bubrenja. Ovaj rezultat može ukazivati na maksimalnu količinu vode koju mogu apsorbirati kompoziti, što je dobro jer želimo da kompoziti ne bubre. Dalje bi se moglo provesti dugotrajnije izlaganje PC/BRN kompozita bubrenju kako bi se vidjelo dolazi li do bubrenja kompozita nakon njihovog dugotrajnijeg izlaganja u vodi.



Slika 39. Grafički prikaz mase čistog PC-a i PC/BRN kompozita s različitim udjelom brnistre

5. ZAKLJUČAK

Za pripremljeni polikarbonatni kompozit ojačan vlaknima brnistre može se zaključiti slijedeće:

- ✓ Povećanjem udjela brnistre staklište (T_g) se pomiče prema nižim temperaturama u usporedbi s čistim PC zbog lignina u BRN koji ima amorfnu strukturu, dok se krutost povećava zbog celuloze u BRN koja ima kristalnu strukturu.
- ✓ Iz rezultata TGA analize zaključeno je dodatak vlakana brnistre uzrokuje smanjenje toplinske stabilnosti pripremljenih kompozita.
- ✓ DMA analiza pokazala je da se porastom udjela brnistre staklište (T_g) pomiče prema nižim temperaturama te da dolazi do porasta krutosti. Na osnovi porasta krutosti možemo zaključiti da je brnistra dobro ojačavalo za PC.
- ✓ FTIR analiza pokazala je da je brnistra prisutna u pripremljenim PC/BRN kompozitima kao i da je prisutno preklapanje apsorpcijskih vrpca brnistre i polikarbonata.
- ✓ Povećanjem udjela brnistre i vremena bubrenja dolazi do neznatnog porasta mase čime je ustanovljeno da su PC i BRN te njihove mješavine hidrofobni materijali.
- ✓ Rezultati su pokazali da je optimalna količina vlakana brnistre do 20 mas. %.

6. POPIS KORIŠTENIH SIMBOLA

PC – polikarbonat

BRN - brnistra

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

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

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

E'' – modul gubitka

E' - modul pohrane

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

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

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

Δm - promjena mase u pojedinom stupnju razgradnje (%)

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

7. LITERATURA

- [1] <https://www.europarl.europa.eu/news/hr/headlines/society/20181212STO21610/plasticniotpad-i-reciklaza-u-eu-u-cinjenice-i-brojke> (pristup lipanj 2023.)
- [2] Kratofil Krehula Lj. ,Zaštita okoliša, Kem. Ind. **64** (7-8) (2015) 417–420
- [3] P. N. Khanam, M. A. A. Al Maadeed, Processing and characterization of polyethylene-based composites, Adv. Manuf.: Polym. Compos. Sci. **1** (2015) 63-79
- [4] S. Taj, M. A. Munawar, S. Khan, Natural fiber – reinforced polymer composites, Proc. Pakistan Acad. Sci. **44** (2007) 129-144
- [5] Ebewe R. O., Polymer Science and Technology, CRC Press, New York, 1996.
- [6] <https://www.enciklopedija.hr/natuknica.aspx?ID=49180> (pristup lipanj 2023.)
- [7] Tamrat Yimer: Development of Natural Fiber composites for Automotive Applications – Submitted to Addis Ababa Institute of Technology (AAIT), School of Mechanical and Industrial Engineering, Addis Ababa University, Ethiopia, July 2013
- [8] Chandra, R., Rustgi, R., Biodegradation of maleated linear low-density polyethylene and starch blends. Polym. Degrad. Stab., **56** (1997) 185-202
- [9] F. L. Matthews, R. D. Rawlings, Composite Materials, Overview, **1** (1999) 1-28
- [10] Campbell, F. C., Structural Composite Materials, ASM International, Ohio, 2010.
- [11] A. K. Mohanty, M. Misra, G. Hinrichsen, Biofibres, biodegradable polymers and biocomposites: An overview, Macromol. Mater. Eng. **276/277** (2000) 1 - 24
- [12] J. K. Pandey, V. Nagarajan, A. K. Mohanty, M. Misra, Commercial potential and competitiveness of natural fiber composites, Biocomposites: Design and Mechanical Performance, **1** (2015) 1– 15
- [13] Sengupta, A., Pattnaik, S., Kumar Sutar, M., Biocomposites: an Overview, International Journal of Engineering Technology Science and Research, 2017.
- [14] R. M. Patel, Polyethylene, Multilayer Flexible Packaging, **2** (2016)17 - 34
- [15] Faruk, O. et al., Progress Report on Natural Fiber Reinforced Composites, Macromolecular Materials and Engineering, 2013.

- [16] Natural Fibre Composites and Their Applications: A Review -Paulo Peças, Hugo Carvalho, Hafiz Salman and Marco Leite, Journal of Composites Science, November 2018
- [17] - A Review on Natural Fiber Composite Materials in Automotive Applications - Venkatesh Naik, Mohan Kumar and Vijayananda Kaup, Engineered Science, 18, 2022.
- [18] Drago Katović , Andrea Katović & Marija Krnčević (2011) Spanish Broom (*Spartium junceum* L.)—History and Perspective, Journal of Natural Fibers,
- [19] Volker Serini "Polycarbonates" in Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Wiley-VCH, Weinheim, 2000.
- [20] <https://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/f/fc/Polycarbonatsynthese.svg>
(pristup lipanj 2023.)
- [21] <https://www.google.com/search?q=polikarbonatne+plo%C4%8De&client=firefox-b-d&sxsrf=AJOqlzXOjffIZE34jr00bnTiko1HozvQvQ:1675959288625&source=lnms&tbm=isc>
(pristup lipanj 2023.)
- [22] J. Tetreau, *Impact of nanotechnology in Alberta: Nanocrystalline cellulose*, Edmonton: 2010. Tullo, “c,mm,n - open source mobility.”
- [23] <http://compostingcouncil.org/wp/wp-content/uploads/2011/01/Edwin-Tam.pdf> (pristup lipanj 2023.)
- [24] www.fkit.unizg.hr/_download/repository/KIP_skripta_za_vjezbe.pdf (pristup lipanj 2023.)
- [25] JD Menczel, L Judovits, RB Prime, HE Bair Thermal analysis of polymers , 2009
- [26] K. Lukas, P.L., Differential Scanning Calorimetry: Fundamental Overview. Department of Physics, Central Connecticut State University, New Britain
- [27] Differential Scanning Calorimetry (DSC), A Beginner`s Guide, PerkinElmer Inc
- [28] Govorčin Bajsić E., Polimerne mješavine, skripta, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb, 2012.
- [29] Govorčin Bajsić, E. Termogravimetrijska analiza, predavanja iz kolegija Karakterizacija i identifikacija proizvoda, FKIT, Zagreb, 2020.

- [30] Mastuda, Y., Hanamura, R., Takamura, Y., Sugita, A., Tasaka, S., *J. Appl. Polym. Sci.*, 126, 2012, 116.
- [31] H. Münstedt, Influence of crystallinity on rheological properties of unfilled and particle-filled polycarbonates, *Polymer* **52** (2011) 3677–3680.
- [32] Franco PJH, Valadez-González A. Fiber-matrix adhesion in natural fiber composites. In: Mohanty AK, et al., editors. *Natural fibers, biopolymers and biocomposites*. Boca Raton (FL): CRC Press; 2005. 177–230.
- [33] Bismarck A, Mishra S, Lampke T, et al. Plant fibers as reinforcement for green composites. In: Mohanty AK, et al., editors. *Natural fibers, biopolymers and biocomposites*. Boca Raton (FL): CRC Press; 2005. 37–108.
- [34] Scheller HV, Ulvskov P. Hemicelluloses. *Ann Rev Plant Biol.* 61, 2010, 263–289.
- [35] Olesen PO, Plackett DV. *Perspectives on the performance of natural plant fibres*. Copenhagen: Plant Fibre Laboratory, Royal Veterinary and Agricultural University.
- [36] Kumar MNS, Mohanty AK, Erickson L, et al. Lignin and its applications with polymers. *J Biobased Mater Bioenergy.* **3**(1), 2009, 1–24.
- [37] Duval A, Lawoko M. A review on lignin-based polymeric, micro- and nano-structured materials. *React Funct Polym.* **85**, 2014, 78–96.
- [38] Dorado J, Almendros G, Field JA, et al. Infrared spectroscopy analysis of hemp (*Cannabis sativa*) after selective delignification by *Bjerkandera* sp. at different nitrogen levels. *Enzyme Microb Technol* 28, 2001, 550–559.
- [39] Araujo JR, Waldman WR, De Paoli MA. Thermal properties of high density polyethylene composites with natural fibres: Coupling agent effect. *Polym Degrad Stab* 93, 2008, 1770–1775.
- [40] G. Montaudo, S. Carroccio, C. Puglisi, Thermal and thermoxidative degradation processes in poly(bisphenol A carbonate) *J Anal Appl Pyrolysis*, 64, 2002, 229–247.
- [41] B.M. Jang, C.A. Wilke, A TGA/FTIR and mass spectral study on the thermal degradation of bisphenol A polycarbonate, *Polym Degrad Stab*, 86, 2004, 419–430

- [42] H. Polli, L.A.M. Pontes, A.S. Araujo, Application of model-free kinetics to the study of thermal degradation of polycarbonate, *J Therm Anal Calorimetry*, 79, 2005, 383-387.
- [43] K. Vardarajan and R. F. Boyer, Secondary relaxation processes in bisphenol-A polysulphone. *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, 20, 1982, 141.
- [44] Ahmed, M.; Elshafie, M.; Kandil, U.; Taha, M.R. Improving the Mechanical Properties of Thermoplastic Polyolefins Using Recycled Low-Density Polyethylene and Multi-Walled Carbon Nanotubes. *Egypt. J. Chem.* 64, 2021, 2517–2523.
- [45] Nouh, S.A., Elfadl, A.A., Alhazime, A.A., Al-Harbi, A.M. Effect of proton irradiation on the physical properties of PC/PBT blends. *Radiat. Eff. Defects Solids* 173, 2018, 629–642.
- [46] Gumedde, T.P.; Luyt, A.S.; Camargo, R.A.P.; Tercjak, A.; Müller, A.J. Morphology, Nucleation, and Isothermal Crystallization Kinetics of Poly(Butylene Succinate) Mixed with a Polycarbonate/MWCNT Masterbatch. *Polymers* 10, 2018, 424.
- [47] Sackey, J.; Fell, A.; Ngilirabanga, J.; Razanamahandry, L.; Ntwampe, S.; Nkosi, M. Antibacterial effect of silver nanoparticles synthesised on a polycarbonate membrane. *Mater. Today Proc.* 36, 2021, 336–342.
- [48] Wang, H.; Wang, J.; Zou, Q.; Liu, W.; Wang, C.; Huang, W. Surface treatment using potassium ferrate for separation of polycarbonate and polystyrene waste plastics by froth flotation. *Appl. Surf. Sci.* 448, 2018, 219–229.
- [49] Gabriele B, Cerchiara T, Salerno G, et al. A new physical-chemical process for the efficient production of cellulose fibers from Spanish Broom (*Spartium junceum* L.). *Bioresour. Technol.* 101(2), 2010, 724–729.

8. ŽIVOTOPIS

Dora Kordić [REDACTED] Od 2005.-2013. pohađala je Osnovnu školu Antuna Branka Šimića nakon čega upisuje Gimnaziju fra Grge Martića u Mostaru koju završava 2017. godine. Iste godine upisuje preddiplomski studij Kemija i inženjerstvo materijala na Fakultetu kemijskog inženjerstva i tehnologije u Zagrebu. Preddiplomski studij završila je 2021. godine obranivši završni rad na temu „ Priprava i karakterizacija materijala na osnovi celuloze i *N-vinil-2-pirolidona* “ pod mentorstvom prof.dr.sc. Elvire Vidović na Zavodu za tehnologiju nafte i petrokemiju. Iste godine upisala je diplomski studij na istoimenom smjeru i istoimenom fakultetu. U tijeku studija obavila je studentsku stručnu praksu u Federalnom agromediteranskom zavodu u Mostaru, Centralnom ispitnom laboratoriju - INA te u Hrvatskom zavodu za javno zdravstvo u Zagrebu.