

UNIVERZITET U BEOGRADU
TEHNOLOŠKO-METALURŠKI FAKULTET

Tihomir M. Kovačević

UTICAJ MODIFIKOVANIH MIKRO-
ČESTICA DOBIJENIH IZ NEMETALNE
FRAKCIJE OTPADNIH ŠTAMPANIH
PLOČA NA MEHANIČKA I TERMIČKA
SVOJSTVA POLIESTARSKE SMOLE
SINTETISANE IZ OTPADNOG
POLI(ETILEN TEREFTALATA)

doktorska disertacija

Beograd, 2018

UNIVERSITY OF BELGRADE

FACULTY OF TECHNOLOGY AND METALLURGY

Tihomir M. Kovačević

THE INFLUENCE OF MODIFIED MICRO-
PARTICLES OBTAINED FROM
NONMETALLIC FRACTION OF WASTE
PRINTED CIRCUIT BOARDS ON
MECHANICAL AND THERMAL
PROPERTIES OF POLYESTER RESIN
SYNTHESIZED FROM WASTE
POLY(ETHYLENE TEREPHTHALATE)

Doctoral Dissertation

Belgrade, 2018

Mentori:

Dr **Aleksandar Marinković**, vanredni profesor,
Univerzitet u Beogradu, Tehnološko-metalurški fakultet

Dr **Melina Kalagasidis-Krušić**, redovni profesor,
Univerzitet u Beogradu, Tehnološko-metalurški fakultet

Članovi komisije:

Dr **Željko Kamberović**, redovni profesor,
Univerzitet u Beogradu, Tehnološko-metalurški fakultet

Dr **Petar Uskoković**, redovni profesor,
Univerzitet u Beogradu, Tehnološko-metalurški fakultet

Dr **Jasna Džunuzović**, naučni savetnik,
Centar za hemiju Instituta za hemiju, tehnologiju i metalurgiju,
Univerzitet u Beogradu

Datum odbrane: _____

ZAHVALNICA

Ova doktorska disertacija je rezultat naučno-istraživačkog rada u okviru projekta TR34033 Ministarstva prosvete, nauke i tehnološkog razvoja Republike Srbije, pod nazivom „Inovativna sinergija nus-produkata, minimizacije otpada i čistije proizvodnje u metalurgiji“. Eksperimentalni deo ovog istraživanja urađen je na Tehnološko-metalurškom fakultetu Univerziteta u Beogradu na Katedrama za Organsku hemiju, Neorgansku hemiju, Metalurško inženjerstvo, Inženjerstvo materijala, Hemijskom fakultetu Univerziteta u Beogradu, Mašinskom fakultetu Univerziteta u Beogradu i Institutu za nuklearne nauke Vinča, Univerzitet u Beogradu.

Želeo bih da se zahvalim prof. dr Aleksandru Marinkoviću na svesrdno ukazanoj pomoći i podršci prilikom planiranja i izrade doktorske disertacije. Posebno se zahvaljujem prof. dr Željku Kamberoviću na ukazanoj prilici, podršci, nesebičnoj pomoći i korisnim savetima koje mi je pružao tokom rada na projektu čiji je jedan od rezultata ova disertacija. Prof. dr Melini Kalagasidis-Krušić, prof. dr Petru Uskokoviću i dr Jasni Džunuzović se zahvaljujem na konstruktivnim i stručnim savetima tokom pisanja teksta doktorske disertacije.

Zahvalnost za pomoć u izradi eksperimentalnog dela i sređivanju dobijenih rezultata dugujem koleginicama dr Jeleni Rusmirović i dr Nataši Tomić. Pored toga, za sjajan kolegijalni odnos, dobru atmosferu i veliku moralnu podršku u toku svakog radnog dana želim se zahvalim kolegama iz laboratorije 304 na Katedri za Organsku hemiju: dr Aleksandri Božić, Mileni Milošević, dr Maji Đolić, dr Neveni Prlainović, Vladani Durđević, Dominik Brkić, Ani Popović, Aleksandru Sebiću, Dunji Daničić, Abdusalam Drahu i Muhamedu Asalehu.

Posebnu zahvalnosti dugujem svojim roditeljima Miliću i Mirjani, bratu Draganu, supruzi Svetlani i sinu Mihailu za podršku, razumevanje i ljubav koju su mi pružili tokom izrade ove doktorske disertacije.

Uticaj modifikovanih mikro-čestica dobijenih iz polimerne frakcije otpadnih štampanih ploča na mehanička i termička svojstva poliestarske smole sintetisane iz otpadnog poli(etilen tereftalata)

REZIME

U ovoj doktorskoj disertaciji su ispitivana fizičko-hemijska svojstva dve grupe kompozitnih materijala. Jedna grupa kompozita bazirana je na nezasićenoj poliestarskoj (NZPE) smoli sintetisanoj iz proizvoda katalitičke depolimerizacije poli(etilen tereftalata) (PET) u višku 1,2-propilen glikola (PG) sa ojačanjem od netretirane nemetalne frakcije (NMF) dobijene mehaničkim predtretmanom otpadnih štampanih ploča (*eng. Printed Circuit Boards - PCBs*). Izabrane su tri NMF frakcije: < 36 μm - NMF1, 36-63 μm - NMF2 i 63-100 μm - NMF3, gde je ispitivan uticaj veličine čestica i udela istih na mehanička, dinamičko-mehanička i termička svojstva dobijenih kompozita. Sintetisana NZPE smola je kvalitativno okarakterisana upotrebom nuklearne magnetne rezonancije (NMR) i infracrvene spektroskopije sa Furijeovom transformacijom (FTIR). NMF mikro-čestice kvalitativno su ispitane pomoću FTIR analize, dok su morfološke karakteristike NMF frakcije određene pomoću skenirajućeg elektronskog mikroskopa (SEM) i analizom slika dobijenih SEM analizom upotrebom ImagePro Plus softvera. Najbolja zatezna čvrstoća u odnosu na čistu NZPE smolu je postignuta kod kompozita sa NMF1 frakcijom, dok je mikro Vickers tvrdoća poboljšana kod svih analiziranih uzoraka. Rezultati dinamičko-mehaničke analize (DMA) nisu pokazali značajan uticaj dodatka netretiranih NMF mikro-čestica u NZPE matricu na odgovarajuća svojstva kompozita. Dodatak više od 1,0 mas.% NMF1 frakcije poboljšava termičku stabilnost, dok je otpornost na dejstvo otvorenog plamena niska za sve analizirane kompozite. Radi poboljšanja vatrostalnih karakteristika kompozita, u recepturu istih su dodavani prethodno sintetisani aluminijum trihidroksid (ATH) i trietil fosfat (TAF). Dodatkom 20 i 10 mas.% TAF i ATH, redom, dobijen je odgovarajući kompozit koji je svrstan u V-2 kategoriju prema UL-94 standardnoj metodi.

Radi poboljšanja mehaničkih i dinamičko-mehaničkih svojstava NZPE/NMF kompozita, NMF1 frakcija, koja se pokazala optimalnom za primenu kao punilo ili ojačanje, podvrgnuta je kiselo-baznom tretmanu radi funkcionalizacije površine i

ostvarivanja jače fizičko-hemijske veze sa NZPE matricom. Hemijska sredstva korišćena za kiselo-bazni tretman su sledeća: H₂SO₄/KMnO₄ - NMFO_1, H₂SO₄/HNO₃ - NMFO_2, HNO₃ - NMF3 i NaOH - NMFO_4. Pomenutim tretmanom su na površinu čestica punila uvedene funkcionalne grupe (COOH, OH, C=O) koje igraju značajnu ulogu u uspostavljanju jačih interakcija punila sa polimernom matricom, što se održava na poboljšanje mehaničkih i dinamičko-mehaničkih karakteristika kompozita. Zatezna čvrstoća raste za kompozite sa NMFO_1, NMFO_2 i NMFO_4, dok za kompozit sa NMFO_3 mikro-česticama ista opada, u odnosu na čistu NZPE smolu. Mikro Vickers tvrdoća je poboljšana kod svih uzoraka i predstavlja dobru otpornost na trenje, sečenje i abraziju što proširuje oblast upotrebe ispitivanih kompozita. Prema rezultatima DMA analize, došlo je do značajnog povećanja vrednosti T_g (12-15 °C) što implicira da uspostavljene interakcije između modifikovanih čestica NMF punila i NZPE matrice doprinose restrikciji pokreta segmenata makromolekulskih lanaca.

Skupljanje polimerne matrice tokom umrežavanja, određeno pomoću Aramis softvera, pokazalo je da je došlo do smanjenja skupljanja kod svih analiziranih kompozita sa oksidovanim NMF mikro-česticama u poređenju sa čistom NZPE smolom. Najbolji rezultati su dobijeni nakon dodatka NMFO_3 punila, dok ugradnja netretirane NMF1 frakcije uzrokuje povećanje skupljanja u odnosu na čistu NZPE smolu.

Prikazani tehnološki postupci upotrebe dva otpadna materijala, PET i NMF frakcije, su pokazali da isti mogu da se iskoriste za dobijanje korisnih proizvoda dobrih mehaničkih i relativno zadovoljavajućih termičkih karakteristika. Imajući u vidu da inovativna tehnologija uključuje procesiranje komunalnog čvrstog otpada, ista predstavlja nacionalni interes u favorizovanju ovakvog tipa tehnologije radi razvoja/implementacije zelene i cirkularne ekonomije, kao što je slučaj u svim razvijenim državama.

Ključne reči: *kompoziti na bazi otpadnog PET-a, NMF mikro-čestice, mehanička svojstva, termička svojstva, kiselo-bazna oksidacija, skupljanje kompozita*

Naučna oblast: Tehnološko inženjerstvo

Uža naučna oblast: Hemijsko inženjerstvo

UDK broj:

The influence of modified micro-particles obtained from nonmetallic fraction of waste printed circuit boards on mechanical and thermal properties of polyester resin synthesized from waste poly(ethylene terephthalate)

SUMMARY

The aim of this doctoral dissertation is investigation of physical and chemical properties of two groups of composite materials. One group of composites is based on unsaturated polyester resin (UPR) resin produced from the product of the catalytic depolymerization of poly(ethylene terephthalate) (PET) in the excess of 1,2-propylene glycol (PG) with the reinforcement of untreated NMF micro-particles obtained by mechanical pre-treatment of waste printed circuit boards - PCBs. Three different fractions of NMF micro-particles were selected: <36 μm - NMF1, 36-63 μm - NMF2 and 63-100 μm - NMF3. The influence of the particle size and loading of the NMF fractions on the mechanical, dynamic-mechanical and thermal properties of the obtained composites was studied. Synthesized UPR resin is qualitative characterized by NMR and FTIR analysis, while NMF micro-particles were examined by FTIR, SEM and Image analysis to obtain their morphological characteristics. The best tensile strength was achieved by incorporating the NMF1 fraction compared to pure UPR resin, while the micro Vickers hardness was improved in all analyzed samples. The results of DMA showed no significant influence of the untreated NMF micro-particles addition into NZPE matrix on the dynamic-mechanical properties of the corresponding composites. An addition of more than 1.0 wt.% of the NMF1 fraction improves the thermal stability of the composite, while the flame resistance is low for all of the analyzed composites. To improve the flammability characteristics of the composites, the previously synthesized aluminium trihydroxide (ATH) and triallyl phosphate (TAP) were added to the composite formulations. By the addition of 20 and 10 wt.% TAP and ATH, respectively, a corresponding composite, classified in the V-2 category according to the UL-94 standard method, was obtained.

In order to improve the mechanical and dynamic-mechanical properties of the NZPE/NMF composites, the NMF1 fraction, which proved to be optimal for use as a filler or reinforcement, was subjected to acidic/basic treatment to introduce surface

functionalities for achieving a stronger physical-chemical bond with the NZPE matrix. Chemical agents used for acidic/basic treatment were: $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{KMnO}_4$ - NMFO_1, $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{HNO}_3$ - NMFO_2, HNO_3 - NMF3 i NaOH - NMFO_4. The functional groups (COOH, OH, C=O), which play a significant role in the establishment of strong interactions between filler and polymer matrix, which is reflected to improvement the mechanical and dynamic-mechanical properties of the composites. The tensile strength increases for composites with NMFO_1, NMFO_2 and NMFO_4, while for the composite filled with NMFO_3 it decreases, compared to pure UPR resin. Micro Vickers hardness has been improved in all samples, which become suitable for application in various fields due to good resistance to wear, cutting and abrasion. According to the results of the DMA analysis, there is a significant increase in the T_g values (12-15 °C), which implies that the established effective interaction between the modified NMF micro-particles and the UPR matrix contributes to the restriction of macromolecular segment motions.

The polymerization shrinkage which occurs during curing process, measured by Aramis software, showed that there was a reduction in shrinkage in all of the analyzed composites filled with oxidized NMF micro particles compared to pure NPE resin. The best results were obtained after the addition of NMFO_3 fillers, while introduction of pristine NMF1 fraction causes an increase in shrinkage, compared to pure UPR resin.

The presented technological procedures of two waste materials utilization, PET and NMF fractions, have shown that they can be used to obtain useful products with good mechanical and relatively satisfactory thermal characteristics. Presented innovative technology involves the processing of municipal solid waste, which represents a national interest in favoring this type of technology for the development/implementation of the green and circular economy, as is the case in all developed countries.

Keywords: *waste PET based composites, NMF micro-particles, mechanical properties, thermal properties, acidic/basic treatment, polymerization shrinkage*

Scientific area: Technological Engineering

Scientific sub-area: Chemical Engineering

UDC number:

SPISAK SKRAĆENICA I SIMBOLA

PET - poli(etilen tereftalat)

NZPE - nezasićena poliestarska smola

NMF - nemetalna frakcija iz otpadnih štampanih ploča

PCBs - otpadne štampane ploče

ŠP - štampane ploče

BRG - bromovani retarderi gorenja

AMK - anhidrid maleinske kiseline

PG - 1,2-propilen glikol

TBT - tetrabutil titanat

EG - etilen glikol

NMF1 - NMF frakcija veličine čestica ispod 36 μm

NMF2 - NMF frakcija veličine čestica između 36 i 63 μm

NMF3 - NMF frakcija veličine čestica između 63 i 100 μm

ATH - aluminijum(III)-hidroksid

TAF - trilil fosfat

H_2SO_4 - sumporna kiselina

HNO_3 - azotna kiselina

NaOH - natrijum(I)-hidroksid

KMnO_4 - kalijum(I)-permanganat

TBBP A - tetrabrombisfenol A

AFK - anhidrid ftalne kiseline

T_g - temperatura ostakljivanja

KB - kiselinski broj

KOH - kalijum(I)-hidroksid

DEG - dietilen glikol

DPG - dipropilen glikol

BHET - bis(hidroksietil)tereftalat

TEG - trietilen glikol

e - oprema - elektronska i električna oprema

e - otpad - elektronski i električni otpad

IT - informacione tehnologije
SiO₂ - silicijum(IV)-oksid
Al₂O₃ - aluminijum(III)-oksid
TGA - termogravimetrijska analiza
PP - polipropilen
H₂O₂ - vodonik(I)-peroksid
(NH₄)₂S₂O₈ - amonijum persulfat
 σ_t - zatezna čvrstoća
 σ_f - savojna čvrstoća
E - Jungov moduo elastičnosti
HDPE - polietilen visoke gustine
SEM - skenirajući elektronski mikroskop
E_t - Jungov moduo elastičnosti pri zatezanju
 δ - deformacija pri savijanju
DPK - drvo - plastika kompoziti
DMA - dinamičko-mehanička analiza
G' - moduo sačuvane energije ili moduo elastičnosti
G'' - moduo izgubljene energije ili moduo viskoznosti
tan δ - tangens ugla gubitaka
DSC - diferencijalna skenirajuća kalorimetrija
LPA - niskoprofilni aditivi
HQ - hidrohinon
TBT - tetrabutoksi-titanat
THF - tetrahidrofur
FOH - fosfor oksihlorid
EDA - etilen diamin
Al(NO₃)₃·9H₂O - aluminijum(III)-nitrat nonhidrat
HCl - hlorovodonična kiselina
Na₂CO₃ - natrijum(I)-karbonat
NaHCO₃ - natrijum(I)-hidrogen karbonat
CaCl₂ - kalcijum(II)-hlorid
Co-oct - kobalt-oktoat

MEKP - metiletilketon peroksid
HB - hidroksilni broj
NMFO_1 - NMF1 frakcija modifikovana pomoću sistema $H_2SO_4/KMnO_4$
NMFO_2 - NMF1 frakcija modifikovana pomoću sistema H_2SO_4/HNO_3
NMFO_3 - NMF1 frakcija modifikovana pomoću HNO_3
NMFO_4 - NMF1 frakcija modifikovana pomoću NaOH
 e_{ij} - komponente deformacije sa definisanom pozicijom u odnosu na odabrani koordinatni sistem xyz
 Y_{ij} - vrednosti inženjerski određenih deformacija kao dupliranih vrednosti e_{ij}
 V – zapremina standardnog rastvora KOH ($c=0,5 \text{ mol/dm}^3$) utrošenog za titraciju izražena u mililitrima
 c – molarna koncentracija standardnog rastvora KOH
 m_o - odmerena masa uzorka izražena u gramima
NMR - nuklearno magnetno rezonantna spektroskopija
 $CDCl_3$ - deuterisani hloroform
FTIR - Infracrvena spektroskopija sa Furijeovom transformacijom
KBr - kalijum(I)-bromid
EDS - energetska disperzivna spektroskopija X-zračenja
PSA - analizator veličine čestica
IC - jonska hromatografija
TOC - ukupni organski ugljenik
 α - stepen konverzije stirena
 I_o - transmitanca pre početka praćenja kinetike umrežavanja kompozita
 I - transmitanca u nekom trenutku procesa umrežavanja kompozita
EPA - Agencija za zaštitu životne sredine
COOH -karboksilna grupa
OH - hidroksilna grupa
C=O - karbonilna grupa
 T_{max} - maksimalna temperatura umrežavanja
 $CaCO_3$ - kalcijum(II)-karbonat
 ε_t - deformacija nastala prilikom izduženja
 E_f - Jungov moduo elastičnosti pri savijanju

HV - mikro Vickers tvrdoća

G'_{GS} - moduo elastičnosti u staklastom stanju

G'_{RP} - moduo elastičnosti u gumolikom platou

ν - gustina umreženja

R - univerzalna gasna konstanta

DTG - diferencijanom termogravimetrijska analiza

HBr - vodonik(I)-bromid

T_5 – temperatura degradacije za gubitak mase od 5%

T_{50} – temperatura degradacije za gubitak mase od 50%

ΔH - promena entalpije

DTAF - dietilen glikol tetra alil fosfata

WEEE - Waste Electrical and Electronic Equipment

RoHS - Restriction of Hazardous Substances

T_{en} - endotermni pik

SPISAK SLIKA

Slika 2. 1. Strukturne formule kiselina i anhidrida kiselina koji se koriste za sintezu nezasićenih poliestarskih smola	7
Slika 2. 2. Sinteza i umrežavanje NZPE [22]	10
Slika 2. 3. Strukturna formula PET-a	11
Slika 2. 4. Glikoliza PET-a upotrebom EG [2]	13
Slika 2. 5. Šematski prikaz procesa transformacije otpadnog PET-a do korisnih proizvoda postupkom glikolize	15
Slika 2. 6. Reakcija polikondenzacije glikolizata PET-a sa anhidridom maleinske i ftalne kiseline [23]	17
Slika 2. 7. Izgled štampane ploče	22
Slika 2. 8. Automatizovano postrojenje za mehanički predtretman e-otpada [42,66] ...	25
Slika 2. 9. TGA NMF frakcije dobijene procesiranjem FR-4 tipa ŠP [67]	27
Slika 2. 10. Cigle proizvedene upotrebom NMF frakcije [72]	28
Slika 2. 11. Savojne karakteristike čistog PP i PP/NMF kompozita [112]	35
Slika 2. 12. Šema dobijanja kompozita PP/NMF [68]	35
Slika 2. 13. Mehanička svojstva kompozita na bazi poliestra i NMF frakcije, (a) zatezna i savojna čvrstoća, (b) tvrdoća po Rokvelu B.....	37
Slika 2. 14. Šema postrojenja za pripremu DPK [114]	38
Slika 2. 15. SEM mikrografi površine loma nakon testova savojne čvrstoće: (a) H-0-NMF, (b) H-15-NMF i (c) S-40-NMF.....	39
Slika 3. 1. Hemijska struktura 1,2-propilen-glikola (PG)	47
Slika 3. 2. Strukturne formule komponenti korišćenih u sintezi NZPE smola: (a) AMK (anhidrid maleinske kiseline), (b) hidrohionon (inhibitor polimerizacije), (c) toluen (azeotropski agens) i (d) stiren (rastvarač i monomer za umrežavanje).....	48
Slika 3. 3. Hemijska struktura trietil fosfata (TAF).....	51
Slika 3. 4. Šema pripreme NZPE/NMF kompozita	53
Slika 3. 5. Standardne eprivete za ispitivanje zatezne i savojne čvrstoće i za dinamičko-mehaničku analizu [29]	58
Slika 4. 1. ^1H i ^{13}C NMR spektri NZPE smole.....	62

Slika 4. 2. FTIR spektri (a) NMF mikro-čestica, NZPE i NZPE/NMF1(a-f) kompozita, (b) kinetika reakcije umrežavanja etilenskih veza iz stirena	63
Slika 4. 3. Konverzija stirena u zavisnosti od vremena umrežavanja određena FTIR spektroskopijom	65
Slika 4. 4. Šematski prikaz dominantnih mehanizama površinske funkcionalizacije NMF1 mikro-čestica.....	68
Slika 4. 5. FTIR analiza oksidovanih NMF1 mikro-čestica	69
Slika 4. 6. Dekonvolucija pikova u oblasti zona S1 i S2 sa Slike 4.5	71
Slika 4. 7. Raspodela veličina čestica NMF frakcija (a-c) i ATH (d) analizirana iz SEM slika i optičke mikroskopije.....	75
Slika 4. 8. Optički mikrografi (a) NZPE/NMF1(c), (b) NZPE/NMF2(c), (c) NZPE/NMF3(c) kompozita	76
Slika 4. 9. Optički mikrografi (a, b) NZPE/NMF1(d), (c, d) NZPE/NMF2(d) i (e, f) NZPE/NMF3(d) kompozita prilikom paralelno (levo) i normalno (desno) postavljenih optičkih prizmi.....	77
Slika 4. 10. Raspodela čestica NMFO_(1-4) punila analizirana pomoću SEM slika i optičke mikroskopije	78
Slika 4. 11. Raspodela čestica punila određena optičkim mikroskopom: (a) NZPE/NMFO_1, (b) NZPE/NMFO_2, (c) NZPE/NMFO_3 i (d) NZPE/NMFO_4.....	79
Slika 4. 12. Uticaj veličine i udela NMF mikro-čestica na zateznu i (b) savojnu jačinu kompozita	81
Slika 4. 13. Žilavost kompozita određena iz apsorbovane energije nakon ispitivanja (a-c) zatezne čvrstoće i (d-f) savojne čvrstoće.....	83
Slika 4. 14. Zavisnost HV od udela čestica punila	85
Slika 4. 15. Uporedna analiza otiska nakon merenja tvrdoće NZPE smole (levo) i NZPE/NMF1(f) kompozita (desno).....	85
Slika 4. 16. SEM mikrografi površine loma nakon određivanja zatezne čvrstoće (a) NZPE/NMF1(d), (b) NZPE/NMF2(d) i (c) NZPE/NMF3(d) kompozita.....	86
Slika 4. 17. Zavisnost zatezne čvrstoće NZPE/NMFO_(1-4)(a-d) od udela oksidovanih NMF1 mikro-čestica.....	87
Slika 4. 18. Žilavost NZPE smole, NZPE/NMF1(c) i NZPE/NMFO_(1-4) kompozita	90

Slika 4. 19. Moguće interakcije između reaktivnih grupa na površini oksidovanih NMF1 mikro-čestica i NZPE smole.....	91
Slika 4. 20. SEM mikrografi površine loma kompozita: (a) NZPE/NMFO_1, (b) NZPE/NMFO_2, (c) NZPE/NMFO_3 i (d) NZPE/NMFO_4.....	94
Slika 4. 21. Rezultati DMA analize kompozita sa netretiranim NMF mikro-česticama: (a) moduo sačuvane energije, (b) moduo izgubljene energije i (c) tangens gubitaka	97
Slika 4. 22. Rezultati DMA analize kompozita sa oksidovanim NMF mikro-česticama: (a) moduo sačuvane energije, (b) moduo izgubljene energije i (c) tangens gubitaka	99
Slika 4. 23. TGA (a, c, e) i DTG (b, d, f) NMF (1-3), NZPE i NZPE/NMF(1-3)(a-f) kompozita	102
Slika 4. 24. DSC krive od NMF1 frakcije, NZPE smole i odgovarajućih kompozita..	105
Slika 4. 25. FTIR spektri ATH i TAF	107
Slika 4. 26. Sekcije i deformaciono polje (a) čiste NZPE smole, (b) NZPE/NMF1 i (c)-(f) NZPE/NMFO_(1-4) kompozita.....	110

SPISAK TABELA

Tabela 2. 1 Monomeri koji se koriste za sintezu NZPE [15]	6
Tabela 2. 2. Inhibitori i usporivači koji se koriste u sintezi NZPE smola	8
Tabela 2. 3. Tipovi štampanih ploča [51]	22
Tabela 2. 4. Tipičan sastav štampanih ploča [50]	23
Tabela 2. 5. Materijalni sastav NMF frakcije iz otpadnih ŠP [68]	26
Tabela 2. 6. Tipičan sastav kompozitnih ploča [72]	29
Tabela 2. 7. Sastav uzoraka [mas.%] kompozita na bazi poliestra i NMF [113]	36
Tabela 2. 8. Recepture drvo - plastika kompozita (DPK)	38
Tabela 2. 9. Karakteristike umrežavanja kompozita NZPE/ŠP praćene DSC analizom [8]	43
Tabela 3. 1. Recepture pripremljenih kompozita	52
Tabela 4. 1. Rezultati Boemove potencimetrijske titracije	67
Tabela 4. 2. Površina koju zauzimaju karakteristični pikovi u zonama S1 i S2	70
Tabela 4. 3. Vreme želiranja i T_{max} NZPE smole i NZPE/NMF(1-3)(d) kompozita	73
Tabela 4. 4. Elementarna hemijska analiza NMF mikro-čestica određena EDS analizom	74
Tabela 4. 5 Morfološke karakteristike NMF i ATH mikro-čestica dobijene Image ProPlus analizom	76
Tabela 4. 6. Morfološke karakteristike NMFO_(1-4) mikro-čestica dobijene Image ProPlus analizom	78
Tabela 4. 7. Zatezna i savojna čvrstoća (σ_t , σ_f), deformacija (ε_t , δ) i zatezni i savojni moduli elastičnosti (E_t , E_f) NZPE, NZPE/NMF(1-3)(a-f) i NZPE/NMF1(f)/TAF(m3)/ATH(p3) kompozita	82
Tabela 4. 8. Mikro Vikers tvrdoća čiste NZPE smole, NZPE/NMF(1-3)(a-f) i NZPE/NMF1(f)/TAF(m3)/ATH(p3) kompozita	84
Tabela 4. 9. Morfološke karakteristike pora u kompozitima sa 1 mas.% NMF-mikro-čestica	86
Tabela 4. 10. Mehaničke karakteristike NZPE/NMFO_(1-4) kompozita	88
Tabela 4. 11. Morfološke karakteristike pora unutar strukture kompozita sa 0,5 mas.% NMFO mikro-čestica	95

Tabela 4. 12. Dinamičko-mehaničke karakteristike čiste NZPE smole i NZPE/NMF(1-3)(a-f) kompozita.....	98
Tabela 4. 13. Rezultati DMA analize NZPE/NMFO_(1-4) kompozita.....	100
Tabela 4. 14. T_5 ; T_{50} , sadržaj ostatka i DTG pikovi za NMF(1-3), NZPE i odgovarajuće kompozite	104
Tabela 4. 15. Promena entalpije za NMF1, NZPE i analizirane kompozite.....	105
Tabela 4. 16. Vrednosti skupljanja čiste NZPE smole, NZPE/NMF1 i NZPE/NMFO_(1-4) kompozita.....	109

SADRŽAJ

REZIME	i
SUMMARY	iii
SPISAK SKRAĆENICA I SIMBOLA	v
1. UVOD.....	1
2. TEORIJSKI DEO	5
2.1 Pregled stanja istraživanja u oblasti sinteze nezasićenih poliestraskih smola iz otpadnog poli(etilen tereftalata)	5
2.1.1 Nezasićene poliestarske smole	5
2.1.2 Sinteza NZPE smola iz otpadnog poli(etilen tereftalata)	11
2.1.2.1. <i>Katalitička depolimerizacija poli(etilen tereftalata) upotrebom glikola</i>	12
2.1.2.2. <i>Polikondenzacija glikolizata poli(etilen tereftalata) sa anhidridima</i> <i>kiselina</i>	15
2.2. Elektronski i električni otpad	19
2.2.1 Štampane ploče	21
2.2.2 Postupci reciklaže štampanih ploča.....	24
2.2.2.1 <i>Karakterizacija NMF frakcije iz otpadnih štampanih ploča</i>	25
2.2.2.2. <i>Fizička reciklaža NMF frakcije iz otpadnih štampanih ploča</i>	27
2.3 Kompoziti na bazi NZPE smola i mikro-čestica NMF frakcije.....	30
2.3.1 Polimerni kompozitni materijali.....	30
2.3.2 Primena mikro-čestica nemetalne frakcije iz otpadnih štampanih ploča u polimernim kompozitnim materijalima.....	31
2.3.3 Hemijska funkcionalizacija NMF mikro-čestica.....	32
2.4. Mehanička svojstva kompozita na bazi NZPE smole.....	33
2.5 Dinamičko-mehanička svojstva kompozita na bazi NZPE smole	40
2.6 Termička svojstva kompozita na bazi NZPE smole	41
2.7 Otpornost kompozita na bazi NZPE smole na dejstvo otvorenog plamena.....	43
2.8 Skupljanje kompozita na bazi NZPE smole tokom umrežavanja.....	44
3. EKSPERIMENTALNI DEO	46
3.1 Materijali i korišćene hemikalije	46
3.2 Sinteza NZPE smola iz otpadnog poli(etilen tereftalata).....	46
3.2.1 Katalitička depolimerizacija poli(etilen tereftalata).....	46

3.2.2 Polikondenzacija glikolizata poli(etilen tereftalata) sa anhidridom maleinske kiseline	47
3.3 Dobijanje NMF frakcije iz otpadnih štampanih ploča.....	48
3.4 Površinska funkcionalizacija NMF frakcije	49
3.4.1 Kvantitativno-kvalitativno određivanje površinskih grupa na oksidovanim NMF1 mikro-česticama.....	50
3.5 Sinteza sistema za poboljšanje otpornosti na gorenje kompozita sa netretiranim NMF mikro-česticama	50
3.6 Priprema kompozita.....	51
3.7 Merenje skupljanja kompozita tokom umrežavanja	54
3.8.1 Određivanje vrednosti kiselinskog broja i vremena želiranja	55
3.8.2 Nuklearno magnetno rezonantna spektroskopija (NMR).....	55
3.8.4 Skenirajuća elektronska mikroskopija (SEM) i analiza slike.....	56
3.8.5 Termogravimetrijska analiza (TGA).....	56
3.8.7 Diferencijalna skenirajuća kalorimetrija (DSC).....	57
3.8.7 Dinamičko-mehanička analiza (DMA)	57
3.8.8 Određivanje zatezne i savojne čvrstoće	57
3.8.9 Metode za određivanje tvrdoće	58
3.8.10 Jonska hromatografija (IC).....	59
3.8.11 Kompjutersko modelovanje interakcija između mikro-čestica oksidovanih NMF i NZPE	59
3.8.12. Merenje skupljanja tokom umrežavanja	59
4 REZULTATI I DISKUSIJA.....	61
4.1 Strukturna analiza nezasićene poliestarske smole i NMF mikro - čestica.....	61
4.1.1 NMR strukturna analiza nezasićene poliestarske smole	61
4.1.2 FTIR strukturna analiza netretiranih NMF mikro-čestica, NZPE smole i odgovarajućih kompozita	63
4.1.3 Karakterizacija površinskih hemijskih grupa oksidovanih NMF mikro-čestica	66
4.1.4 FTIR strukturna analiza oksidovanih NMF1 mikro-čestica.....	68
4.2 Vreme želiranja i maksimalna temperatura umrežavanja NZPE smole i kompozita.....	72
4.3 Morfološke karakteristike netretiranih i tretiranih NMF mikro-čestica	73
4.3.1 Morfološke karakteristike netretiranih NMF mikro-čestica.....	73

4.3.2 Morfološke karakteristike oksidovanih NMF1 mikro-čestica	77
4.4 Mehanička svojstva kompozita na bazi NZPE smole i netretiranih/oksidovanih NMF mikro-čestica	80
4.4.1 Zatezna i savojna čvrstoća i tvrdoća NZPE/NMF(1-3)(a-f) kompozita.....	80
4.4.1.1 SEM analiza površine loma NZPE/NMF(1-3)(d) kompozita nakon ispitivanja zatezne čvrstoće	85
4.4.2 Zatezna i savojna čvrstoća i tvrdoća NZPE/NMFO_(1-4) kompozita.....	87
4.4.2.1 SEM analiza površine loma NZPE/NMFO_(1-4)(c) kompozita nakon ispitivanja zatezne čvrstoće	93
4.5 Dinamičko-mehanička analiza čiste NZPE smole i kompozita sa netretiranim i oksidovanim NMF mikro-česticama	95
4.5.1 Dinamičko-mehanička analiza kompozita na bazi NZPE smole i netretiranih NMF mikro-čestica	96
4.5.2 Dinamičko-mehanička analiza kompozita na bazi NZPE smole i oksidovanih NMF mikro-čestica	99
4.6 Termička svojstva netretiranih NMF(1-3) frakcija, NZPE smole i NZPE/NMF(1-3)(a-f) kompozita	101
4.7 Procena brzine gorenja NZPE/NMF1 kompozita sa dodatkom ATH i TAF.....	106
4.8 Skupljanje NZPE/NMFO_(1-4) tokom umrežavanja	108
5 ZAKLJUČAK I DALJI PRAVCI ISTRAŽIVANJA	112
6 LITERATURA	115
PRILOG.....	133

1. UVOD

Tehničko-tehnološki razvoj konstantno podiže lestvicu za poboljšanje dinamičko-mehaničkih svojstava materijala koja čine osnovu modernih uređaja i opreme bez čije upotrebe je život savremenog čoveka nezamisliv. Ubrzan razvoj privrede uzrokuje veliku potrošnju neobnovljivih prirodnih resursa, što doprinosi nestašici istih. Zbog toga se veliki naponi ulažu u razvoj tehnologija za pronalaženje i upotrebu alternativnih energetske izvora i sirovina.

Zbog pojave globalizacije, koja je uzrokovala pojavu potrošačkog društva, usledila je masovna produkcija svih vrsta proizvoda i generisanje velike količine otpada. Tu se prvenstveno misli na proizvode na bazi polimernih materijala koji uglavnom imaju kratko vreme upotrebe. Jedan od komercijalnih polimera koji ima široku oblast primene je poli(etilen tereftalat) (PET). PET je najzastupljeniji inženjerski polimer koji se primenjuje u prehrambenoj, tekstilnoj, elektronskoj/električnoj, automobilskoj i drugim granama industrije. Zahtevi za razvijanjem reciklažnih tehnologija za zbrinjavanje PET otpada rastu iz godine u godinu. Reciklažom PET-a, koja je u skladu sa održivim razvojem i zelenom ekonomijom, ostvaruju se ekološko-ekonomsko-energetski benefiti, koji se odlikuju uštedom prirodnih resursa, kao i smanjenom potrošnjom energije i deponovanom količinom otpada [1,2]. Postoje razni postupci za reciklažu PET [3], ali naročito se ističu hemijski procesi, odnosno tercijarna reciklaža [4], kao ekonomski i ekološki najpogodniji. Tercijarna reciklaža PET podrazumeva hemijsku degradaciju polimernih lanaca pri čemu se dobijaju polazne supstance, monomeri, (potpuna depolimerizacija) ili oligomeri (delimična depolimerizacija). Monomeri, tako dobijeni ili prečišćeni mogu da se koriste za ponovno dobijanje PET-a ili za sintezu poliestarskih, alkidnih ili vinilnih smola [5,6].

Poliestri uz poliuretane predstavljaju grupu najčešće upotrebljivanih termoreaktivnih polimera zbog niske cene i širokog opsega upotrebe [7]. Najviše se koriste u proizvodnji vlakana, smola, premaza i kompozita. Umrežene nezasićene poliestarske smole (NZPE), predstavljaju krte materijale zbog visokog stepena umreženja što utiče na njihova mehanička svojstva, a samim tim i na ograničenu upotrebu u kompozitima visoko zahtevanih performansi. Izuzetno poboljšanje fizičko-hemijskih svojstava NZPE smola se ostvaruje dodatkom različitih organskih i

neorganskih punila kao što su: staklena vlakna, neorganski minerali, prirodni i sintetički polimeri i drugi [8–10]. Najčešće korišćeni materijali za ojačavanje strukture NZPE su titan(IV)-oksid [11], organski modifikovani silicijum(IV)-oksid [12] i modifikovane višeslojne ugljenične nanocevi [13].

Kao punilo za ojačavanje strukture NZPE može da se koristi i nemetalna frakcija (NMF) otpadnih štampanih ploča - ŠP (*eng. Printed Circuit Boards - PCBs*). NMF predstavlja opasan/toksičan materijal koji ne sme da se odlaže na deponije, odnosno mora biti zbrinut nekim postupkom reciklaže. Zbog kompleksne strukture i prisustva bromovanih retardera gorenja - BRG (*eng. Bromine Flame Retardants - BFRs*) reciklaža ove vrste materijala predstavlja pravi tehnološki izazov. Najčešće se reciklira hemijskim postupcima (piroliza), ali fizički postupci imaju niz prednosti u odnosu na hemijske, jer su relativno jednostavni, neškodljivi za životnu sredinu, a ne zahtevaju velika ulaganja u opremu i energente. Potencijalna primena NMF frakcije kao punila u termoreaktivnim i termoplastičnim polimerima radi poboljšanja termo-mehaničkih svojstava i otpornosti na gorenje istih, usled prisustva BRG do sada nije mnogo izučavana.

Predmet rada ove doktorske disertacije može se podeliti na tri dela: 1) sinteza NZPE smola baziranih na dihidroksilnim monomerima dobijenim depolimerizacijom otpadnog PET-a i anhidrida maleinske kiseline (AMK), 2) priprema NMF frakcije koja je korišćena kao punilo u NZPE smolama i 3) priprema kompozitnih materijala na bazi netretiranih i funkcionalizovanih mikro-čestica NMF frakcije. NZPE smole su sintetisane iz proizvoda katalitičke depolimerizacije PET-a u višku dvofunkcionalnih alkohola (diola) i AMK. Katalitička depolimerizacija PET-a je izvršena korišćenjem 1,2-propilen glikola (PG) u prisustvu katalizatora tetrabutoksi-titanata (TBT) bez azeotropskog izdvajanja etilen-glikola (EG). Proizvodi katalitičke depolimerizacije PET-a (glikolizati) su korišćeni u daljem postupku sinteze NZPE smola. NMF mikro-čestice su dobijene iz samlevenih otpadnih štampanih ploča sa kojih su prethodno ručno uklonjene baterije, kondenzatori i ostale komponente. Krupna frakcija štampanih ploča je podvrgnuta daljem mlevenju pomoću šredera, a zatim je usledila pulverizacija, Eddy current i separacija po gustini gde je izdvojen bakarni koncentrat od ostatka materijala, koji je dalje podvrgnut prosejavanju. Pulverizacija i Eddy current su upotrebljene sa ciljem dodatnog usitnjavanja materijala i odvajanja aluminijuma prisutnog u otpadnim

štampanim pločama. Rezultat prosejavanja su tri najmanje frakcije: <36 µm - NMF1, 36-63 µm - NMF2 i 63-100 µm - NMF3. Dodatna magnetna separacija je izvršena radi uklanjanja zaostalih tragova metala.

Praćen je uticaj veličine i udela NMF mikro-čestica na dinamičko-mehanička i termička svojstva kompozita. S obzirom da su literaturni podaci vezani za ovu problematiku oskudni, cilj je bio da se ispita uticaj netretiranih čestica na pomenuta svojstva NZPE smole pri čemu su dobijene referentne vrednosti. Na osnovu ispitanih dinamičko-mehaničkih i termičkih svojstava dobijenih kompozita, izvršena je optimizacija sastava istih. Dodatak dve krupnije frakcije je značajno narušio pomenuta svojstva, tako da je za dalji rad izabrana najsitnija frakcija. Radi poboljšanja otpornosti na gorenje, sintetizovan je sistem aluminijum(III)-hidroksid (ATH)/trialil-fosfat (TAF) koji je dodavan u recepturu kompozita u određenim udelima u odnosu na čistu smolu. TAF je, pored uloge retardera gorenja imao i ulogu monomera za umrežavanje umesto stirena.

Polazeći od dokazanog pozitivnog uticaja funkcionalizacije čestica punila na fizičko-hemijska i termička svojstva kompozitnih materijala, ustanovljen je sledeći cilj koji se temelji na poboljšanju fizičko-hemijskih interakcija na međupovršini NZPE matrica/NMF mikro-čestice. Funkcionalizacija (oksidacija) NMF mikro-čestica je izvršena kiselo/baznim tretmanom pri čemu su uvedene reaktivne kisele i bazne grupe na površinu istih. U tu svrhu su korišćeni sumporna (H_2SO_4) i azotna (HNO_3) kiselina, natrijum(I)-hidroksid (NaOH) i kalijum(I)-permanganat ($KMnO_4$). Na ovaj način je poboljšana adhezija na međupovršini NZPE matrica/NMF mikro-čestice što je uzrokovalo poboljšanje dinamičko-mehaničkih svojstava kompozitnih materijala u odnosu na referentne vrednosti.

Optimizacijom količine i vrste dodatog punila prevaziđena je sklonost mikro-čestica ka aglomeraciji i neravnomernoj raspodeli u NZPE matrici, što je uzrokovalo dobijanje kompozitnih materijala velike upotrebne vrednosti. Rezultati istraživanja u okviru ove doktorske disertacije doprineli su razvoju nove vrste kompozitnih materijala u kojima se ogleda sinergija dve vrste otpadnog materijala. Pokazano je da je implementiran proces fizičke reciklaže NMF frakcije iz otpadnih štampanih ploča primenljiv za dobijanje funkcionalnih kompozitnih materijala zadovoljavajućih dinamičko-mehaničkih i termičkih svojstava. Na taj način je moguće rešiti, pre svega, ogroman ekološki problem

zato što se dosadašnja praksa reciklaže otpadnih štampanih ploča svodila na ekstrakciju metala, dok se nemetalna frakcija odlagala na deponije. Uvođenjem strožije zakonske regulative u oblasti kategorizacije opasnog otpada, NMF frakcija je postala veliki ekološki problem, pa je reciklaža iste postala neophodna.

Eksperimentalni rezultati proširili su fundamentalna znanja iz oblasti primene ove vrste punila u matrici NZPE, koja je u dosadašnjim istraživanjima marginalizovana, gde su se uglavnom razmatrali hemijski postupci reciklaže NMF frakcije. Dat je doprinos boljem razumevanju veoma kompleksne strukture NMF frakcije, interakcija netretiranih i oksidovanih NMF mikro-čestica sa polimernim lancima NZPE smole radi dobijanja kompozitnih materijala visokih performansi.

2. TEORIJSKI DEO

2.1 Pregled stanja istraživanja u oblasti sinteze nezasićenih poliestraskih smola iz otpadnog poli(etilen tereftalata)

2.1.1 Nezasićene poliestarske smole

Nezasićene poliestarske smole spadaju u grupu termoreaktivnih polimera koji se dobijaju u reakciji polikondenzacije, odnosno poliestifikacije ili stupnjevite jonske kopolimerizacije [14]. Sastoje se iz dva konstituenta, poliestra sa kratkim lancima koji sadrži polimerizujuće dvostruke veze i vinilnog monomera [15]. Dobijaju se u reakciji dikarbonske kiseline i dvofunkcionalnog alkohola (diola).

Treba razlikovati nezasićene poliestre od nezasićene poliestarske smole. Materijal koji se sintetiše u reaktoru i izlije u prihvatni sud predstavlja poliestar. Takav materijal je krt na sobnoj temperaturi i nije pogodan za dalje procesiranje. Zato se, nakon sinteze nezasićenog poliestra, isti rastvara u monomeru vinilnog tipa pri čemu se dobija viskozna tečnost - NZPE smola. Formiranje trodimenzionalne strukture (polimerizacija) tokom umrežavanja se dešava usled kopolimerizacije vinilnog monomera sa dvostrukim vezama iz poliestra u prisustvu kobaltnog aktivatora i peroksidnog inicijatora. Bitno je napomenuti da se laboratorijski način proizvodnje NZPE ne razlikuje značajno od industrijskog.

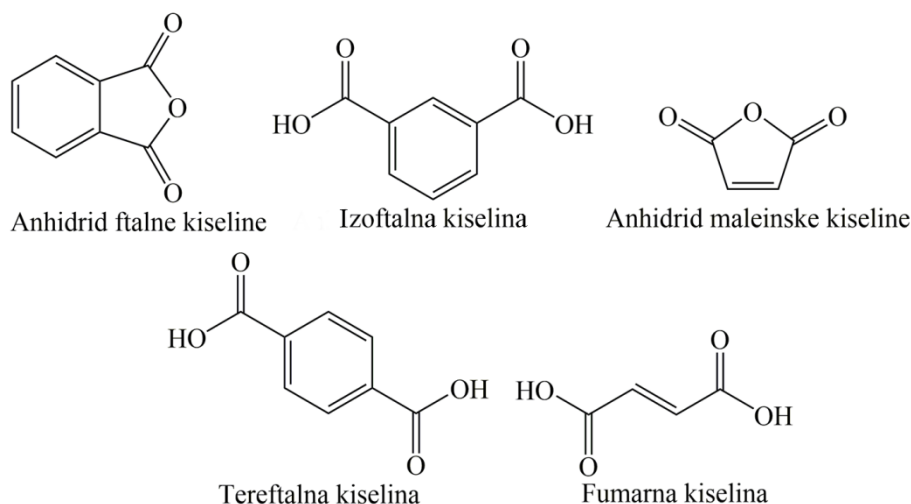
Zahvaljujući različitim načinima sinteze NZPE smola, kao i širokoj industrijskoj primeni, tehnološki progres u njihovoj proizvodnji je veoma ubrzan. NZPE imaju široko polje primene usled niske cene, kao i sposobnosti podvrgavanju različitim post-polimerizacionim reakcijama [7]. Ipak, proizvodi dobijeni iz NZPE imaju relativno slaba dinamičko-mehanička i termička svojstva, što ograničava njihovu primenu u kompozitima za specijalne namene. Dinamičko-mehanička i termička svojstva, kao i otpornost na dejstvo otvorenog plamena mogu biti poboljšani dodatkom različitih aditiva [16–19]. NZPE predstavlja matricu u kompozitnim materijalima, gde se pored punila u istu tokom procesiranja dodaju katalizator, inicijator i aktivator. Sudeći prema sastavu NZPE, monomeri koji se koriste za njihovu sintezu se dele u dve grupe:

monomeri za sintezu nezasićenih poliestara i vinilni monomeri. Monomeri koji se koriste za sintezu NZPE su prikazani u Tabeli 2.1.

Tabela 2. 1 Monomeri koji se koriste za sintezu NZPE [15]

Zasićeni alkoholi	Svojstva
Propan-1,2-diol (PG)	Najčešće korišćeni glikol
Etan-1,2-diol (EG)	Manje kompatibilan sa stirenom od propan-1,2-diola
Dietilen-glikol	Dobra svojstva pri sušenju
Neopentil-glikol	Dobra otpornost na hidrolizu
Glicerol	Trofunkcionalni alkohol, za razgranate poliestre. Opasnost od umrežavanja tokom polikondenzacije
Tetrabrombisfenol A (TBBP A)	Retarder gorenja
Trimetilopropan	Trofunkcionalni alkohol, jeftiniji od glicerola
Trimetilopropan-monoalil-etar	Primena u premazima zbog otpornosti na dejstvo atmosferilija
Undekanol	Koristi se za terminaciju rasta lanca
Zasićene kiseline i anhidridi	Svojstva
Anhidrid ftalne kiseline (AFK)	Najčešće korišćeni anhidrid
Izoftalna kiselina	Dobra otpornost na hidrolizu
Tereftalna kiselina	Odlična otpornost na hidrolizu
Hlorendinska kiselina	Retarder gorenja, koristi se u obliku anhidrida
Anhidrid tetrabromftalne kiseline	Retarder gorenja
Adipinska kiselina	Koristi se za dobijanje mekih smola
Sebacinska kiselina	Koristi se za dobijanje mekih smola
<i>o</i> -Karboksi ftalanilinska kiselina	-
Nezasićene kiseline i anhidridi	Svojstva
Anhidrid maleinske kiseline (AMK)	Najčešće korišćeni anhidrid
Fumarna kiselina	Kopolimerizuje bolje sa stirenom od AMK
Itakonska kiselina	-

Najčešće korišćene alkoholne komponente su PG i EG. Alkoholi koji sadrže etarsku grupu pokazuju bolja sušiva svojstva zbog čega se koriste u recepturama za gornje slojeve premaza. Poliestri za opšte namene se industrijski najčešće dobijaju iz PG, anhidrida ftalne kiseline i AMK. Na Slici 2.1 su prikazane strukturne formule kiselina i anhidrida kiselina koji se koriste za sintezu NZPE smola.



Slika 2. 1. Strukturne formule kiselina i anhidrida kiselina koji se koriste za sintezu nezasićenih poliestarskih smola

Ukoliko se koristi AMK bez AFK dobija se poliestar sa velikom gustinom nezasićenih dvostrukih veza duž makromolekulskih lanaca. To uzrokuje visok stepen umrežavanja finalnog proizvoda što doprinosi njegovoj krтости. Zbog toga se nezasićena kiselna komponenta uvek razblažuje zasićenom, nepolimerizujućom komponentom. U toku polikondenzacije AMK sa glikolima, dolazi do delimične izomerizacije AMK do fumarne kiseline. Fumarna kiselina dobro kopolimerizuje sa stirenom, ali je znatno skuplja od AMK, pa je to glavni razlog zašto se komercijalno koristi AMK [15]. Drugi razlog za odabir AMK je taj što se tokom reakcije polikondenzacije izdvaja samo 1 mol vode koji mora biti uklonjen iz reakcione smeše, u odnosu na 2 mola koja nastaju korišćenjem fumarne kiseline.

Vinilni monomeri služe za rastvaranje i smanjenje viskoznosti NZPE smole. Pored toga, imaju i ulogu agensa za umreževanje preko dvostrukih veza. Najčešće korišćeni monomer vinilnog tipa je stiren. U poslednje vreme se od strane naučne zajednice veliki naponi ulažu u pronalaženju adekvatne zamene za stiren, koji ima kancerogeno dejstvo. Pored toga, dobijeni umreženi materijali imaju veliku krтost što sužava njihovo polje upotrebe. Drugi monomeri vinilnog tipa koji se koriste za umreževanje NZPE smola su: α -metil stiren, vinil piridin, vinil i divinil etri, akrilati i metakrilati.

Prilikom sinteze NZPE smole, u recepturu se dodaju inhibitori i retarderi - usporivači. Razlika između pomenutih aditiva je u tome što inhibitori sprečavaju starenje i polimerizaciju smole, dok usporivači samo smanjuju brzinu reakcije

polimerizacije. Inhibitori utiču na reakciju polimerizacije tako što smanjuju egzotermni efekat u toku umrežavanja. Inhibitori i usporivači koji se najčešće koriste su prikazani u Tabeli 2.2.

Tabela 2. 2. Inhibitori i usporivači koji se koriste u sintezi NZPE smola

Inhibitori	Usporivači
Hidrohinon	2,4-Pentandion
1,4-Naftohinon	
<i>p</i> -Benzohinon	
Katehol	
Pikrinska kiselina	

Tokom umrežavanja smole na vazduhu, može doći do isparavanja vinilnog monomera (najčešće stirena). Na taj način se menja sastav smole što se može odraziti na promenu temperature ostakljivanja (*eng. glass transition temperature - T_g*) finalnog proizvoda [20]. Radi sprečavanja isparavanja vinilnog monomera, u upotrebi su proizvodi na bazi voska koji formiraju barijerni sloj koji sprečava otparavanje monomera tokom reakcije umrežavanja. Na primer, parafinski vosak čija je temperatura topljenja 60 °C značajno sprečava emisiju nisko-molekulskih jedinjenja. Suprotno tome, dodatak voskova dovodi do narušavanja fizičkih svojstava NZPE smola. Zbog toga se za sprečavanje emisije nisko-molekulskih jedinjenja umesto voskova koriste polietri i njihovi blok kopolimeri, alkoksilovani alkoholi, alkoksilovane masne kiseline ili polisiloksani koji pokazuju odlična vezivna svojstva [21].

Sinteza NZPE smola se izvodi polimerizacijom u masi sa ili polikondenzacijom pri čemu se dobija poliester i voda kao nus-proizvod koja se izdvaja iz reakcione smeše. Prvim postupkom se najčešće dobijaju NZPE smole opšte namene, dok se na drugi način dobijaju osetljivije komponente. NZPE smole se sintetišu šaržnim postupkom u cilindričnom reaktoru opremljenom mešalicom, kondenzatorom i plaštom za zagrevanje. Reaktor se na sobnoj temperaturi puni glikolom u višku zato što tokom reakcije dolazi do gubitka glikola usled isparljivosti i/ili odigravanja sporednih reakcija. Zatim se u reaktor dodaju dvobazna kiselina, najčešće AMK i komponenta koja ne sadrži kopolimerizujuće dvostruke veze, najčešće AFK. Prilikom sinteze NZPE smole za opšte namene molarni odnos AMK:AFK:PG je najčešće 1:1:1,1. Nakon dodatka aditiva reaktor se prođuvava azotom i polako zagreva.

Početni, inicijalni stupanj reakcije esterifikacije se dešava oko 90 °C gde glikol reaguje sa dodatim anhidridima kiselina uz izdvajanje toplote (egzotermna reakcija). Na kraju ove egzotermne reakcije dodaje se katalizator. Katalizatori kao što su olovo(IV)-oksid, *p*-toluensulfonska kiselina i cink acetat utiču na kinetiku umrežavanja smole i promenu boje finalnog proizvoda. Nakon toga se temperatura pažljivo podiže do 200 °C, vodeći računa da temperatura destilata (vode) nikad ne pređe 105 °C da bi se sprečila destilacija glikola. Reakcija se nastavlja u struji azota zato što zaostali kiseonik može da dovede do obojenosti krajnjeg proizvoda.

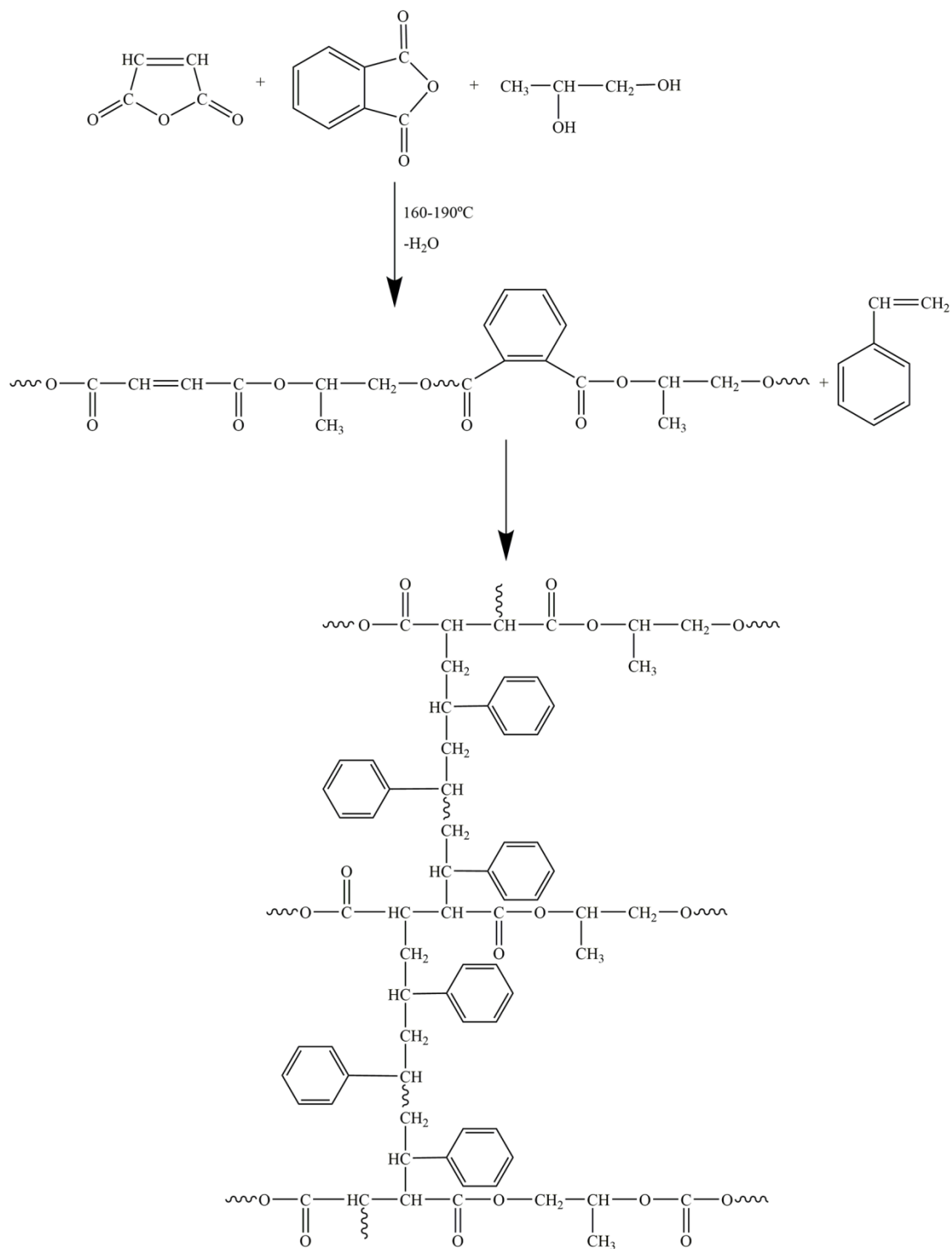
Postoji više načina za uklanjanje vode iz reakcione smeše. Jednostavno prodivavanje inertnim gasom je tehnika koja se koristi kod polikondenzacije u rastopu. U slučaju termički osetljivih poliestara, voda se može ukloniti formiranjem azeotropske smeše sa toluenom ili ksilenom, koja ključa na nižoj temperaturi od čistih supstanci. Tokom refluxa voda se odvaja od aromatičnog rastvarača i prikuplja. Ostatak aromatičnog rastvarača i ostalih nisko-molekulskih komponenata se u finalnoj fazi sinteze NZPE smole najčešće odvajaju vakuumom.

U početku, tok reakcije polikondenzacije se prati preko količine izdvojene vode. U finalnoj fazi reakcije ova metoda nije dovoljno pouzdana, pa se tok reakcije prati određivanjem kiselinskog broja (KB). U toku reakcije uzima se mala količina reakcione smeše iz reaktora, rastvara u smeši toluena i izopropil alkohola i titriše alkoholnim rastvorom kalijum(I)-hidroksida, KOH. Reakcija prilikom sinteze NZPE smola za opštu namenu se prekida kada vrednost KB dostigne oko 50 mg KOH/g smole. Nakon dostizanja pomenute vrednosti, u poliestar se dodaje inhibitor, najčešće hidrohionon (HQ), reakciona smeša se hladi i rastvara u stirenu. Pre dodavanja stirena, potrebno je pothladiti poliestar do temperature koja je niža od temperature ključanja stirena. Postoje dva moguća problema ukoliko se poliestar ne pothladi do odgovarajuće temperature:

- Ukoliko je temperatura poliestera previsoka, nakon umešavanja sa stirenom može doći do želiranja (polimerizacije);
- Ukoliko je temperatura poliestra preniska, viskoznost poliestra je velika što otežava dobro umešavanje i homogenizaciju sa stirenom.

Nakon umešavanja poliestra i stirena dobija se NZPE koja se što pre mora ohladiti do sobne temperature. Poliestar i smola nisu mešljivi u svim odnosima i ukoliko se doda veća količina stirena dolazi do razdvajanja dve faze. Dobijeni proizvod je blago žute

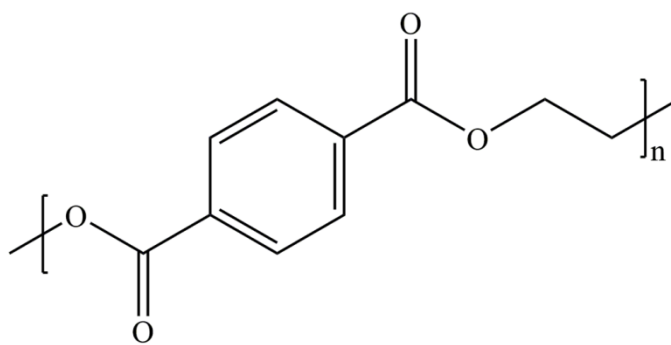
boje, uglavnom zbog inhibitora. Na Slici 2.2 je prikazana sinteza NZPE smole za opšte namene kao i umrežavanje NZPE smole sa stirenom.



Slika 2. 2. Sinteza i umrežavanje NZPE [22]

2.1.2 Sinteza NZPE smola iz otpadnog poli(etilen tereftalata)

PET je kristaliničan, termoplastični polimer, koji se dobija u reakciji između etilen glikola i tereftalne kiseline, razvijen kasnih 40-ih radi dobijanja sintetičkih vlakana. U pitanju je linearni alifatično-aromatični poliestar visoke tvrdoće. Posедуje odlična termička i mehanička svojstva, visoku otpornost na kiseline i mineralna ulja, odlična barijerna svojstva (nepropustljivost za vlagu i gasove - kiseonik i ugljenik(IV)-oksid) zbog čega je pronašao upotrebu u mnogim oblastima: ambalaža za hranu i pića, audio i video trake i dr. [23]. Strukturna formula PET-a je prikazana na Slici 2.3.



Slika 2. 3. Strukturna formula PET-a

Povećana svetska potrošnja PET-a, koja je porasla za 4,5% od 2010. do 2015. godine, rezultovala je porastom količine generisanog PET otpada usled ljudskog nemara, odnosno neadekvatnog tretmana proizvoda od PET koji imaju kratak upotrebnik vek, što za posledicu ima velike ekološke probleme [24]. Radi očuvanja kvaliteta životne sredine, održivog razvoja, kao i razvoja zelene ekonomije, potrebno je primeniti efikasne metode reciklaže PET-a. Postoje 4 glavne metode za reciklažu otpadnog PET, a to su sledeće:

- Primarna - reciklaža škarta i ostataka nastalih na mestu proizvodnje (pre komercijalizacije proizvoda);
- Sekundarna - fizički tretman (pranje, mlevenje, topljenje, reformiranje);
- Tercijarna - podvrgavanje otpadnog PET-a hemijskim procesima;
- Kvaternarna - spaljivanje PET otpada radi dobijanje toplotne energije.

Među navedenim načinima reciklaže PET-a, tercijarna (hemijska), kao ekonomski i ekološki najprihvatljivija je favorizovana u praksi. Ona se temelji na principima

održivog razvoja, koji zadovoljava potrebe kako sadašnjih tako i budućih generacija, jer vodi formiranju polaznih materijala (monomera - potpuna depolimerizacija) ili oligomera (delimična polimerizacija) [25].

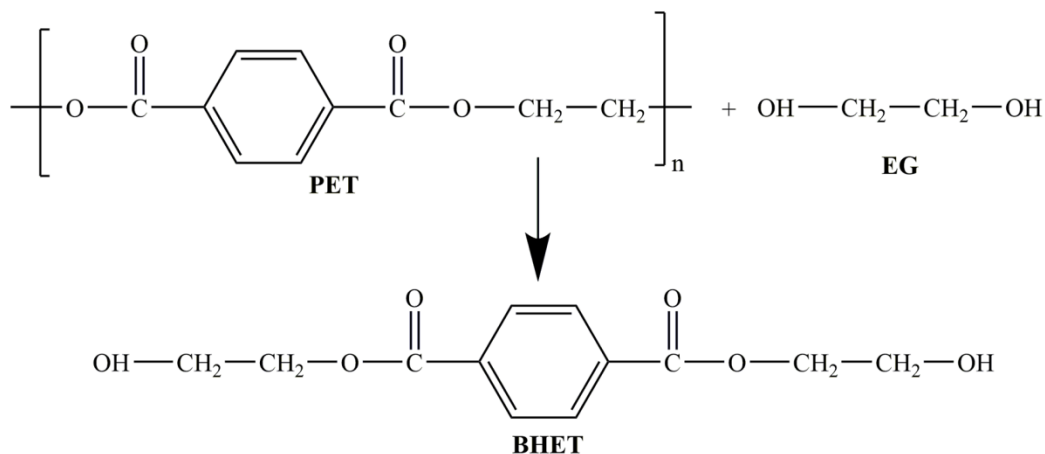
2.1.2.1. Katalitička depolimerizacija poli(etilen tereftalata) upotrebom glikola

Hemijska reciklaža PET-a je proces potpune ili delimične depolimerizacije istog. Pogonska sila za reakciju depolimerizacije predstavlja prisustvo estarske grupe u strukturi PET-a, koja može da reaguje sa raznim tipovima reagenasa. Prilikom odigravanja reakcija na estarskoj vezi dolazi do cepanja iste što dovodi do narušavanja strukture makromolekulskih lanaca PET. U zavisnosti od tipa upotrebljenog agensa, hemijska reciklaža se deli na sledeće potkategorije:

- Alkoholiza (alkoholi),
 - Metanoliza (metanol)
 - Glikoliza (glikoli)
- Hidroliza,
 - Bazna
 - Kisela
 - Neutralna
- Ostali procesi,
 - Aminoliza
 - Amonoliza [2].

Komercijalno najzastupljeniji postupak hemijske reciklaže PET-a predstavlja reakcija glikolize. Glikoliza je proces degradacije strukture PET-a u prisustvu transesterifikacionih katalizatora prilikom koje se raskidaju estarske veze tako da na krajevima molekula ostaju hidroksilne grupe, odnosno dobijaju se oligoestarski dioli [23]. Glikoliza PET-a se najčešće obavlja upotrebom sledećih glikola: EG, PG, dietilen glikola (DEG), dipropilen-glikola (DPG) i drugih [25]. Studije u kojima je praćena kinetika glikolize PET-a bez prisustva katalizatora pokazale su da je proces glikolize veoma spor i da kompletna depolimerizacija PET-a do glavnog proizvoda, bis(hidroksietil)tereftalata (BHET), nije postignuta. Radi dobijanja dobrog prinosa BHET-a, pored odabira adekvatnog katalizatora, učinjeni su naponi i za definisanje

optimalnih procesnih parametara (temperatura, vreme, odnos PET/glikol, odnos PET/katalizator). Na Slici 2.4 je prikazana šema glikolize PET-a upotrebom EG.



Slika 2. 4. Glikoliza PET-a upotrebom EG [2]

Proces glikolize se obavlja u širokom temperaturnom opsegu, od 180 do 240 °C, u trajanju od 0,5 do 8 časova [3]. Abdelaal i saradnici [26] su proučavali uticaj različitih tipova glikola na efikasnost glikolize PET-a. U tu svrhu su koristili DEG, PG, trietilen glikol (TEG) i mešavine DEG/TEG i DEG/PG gde je sadržaj DEG-a bio 50%. Efikasnost procesa glikolize se ogleda u tome koliko je glikola zaostalo u reakcionoj smeši, odnosno koliko se potrošilo na proces glikolize gde se kao rezultat dobijaju oligomeri sa slobodnim OH grupama. Na osnovu pomenutih indikatora zaključuje se da je efikasnost PG-a (veliki procenat od početne količine se ugrađuje u strukturu dobijenog poliola) u toku depolimerizacije PET-a najveća u odnosu na ostale tipove upotrebljenih glikola.

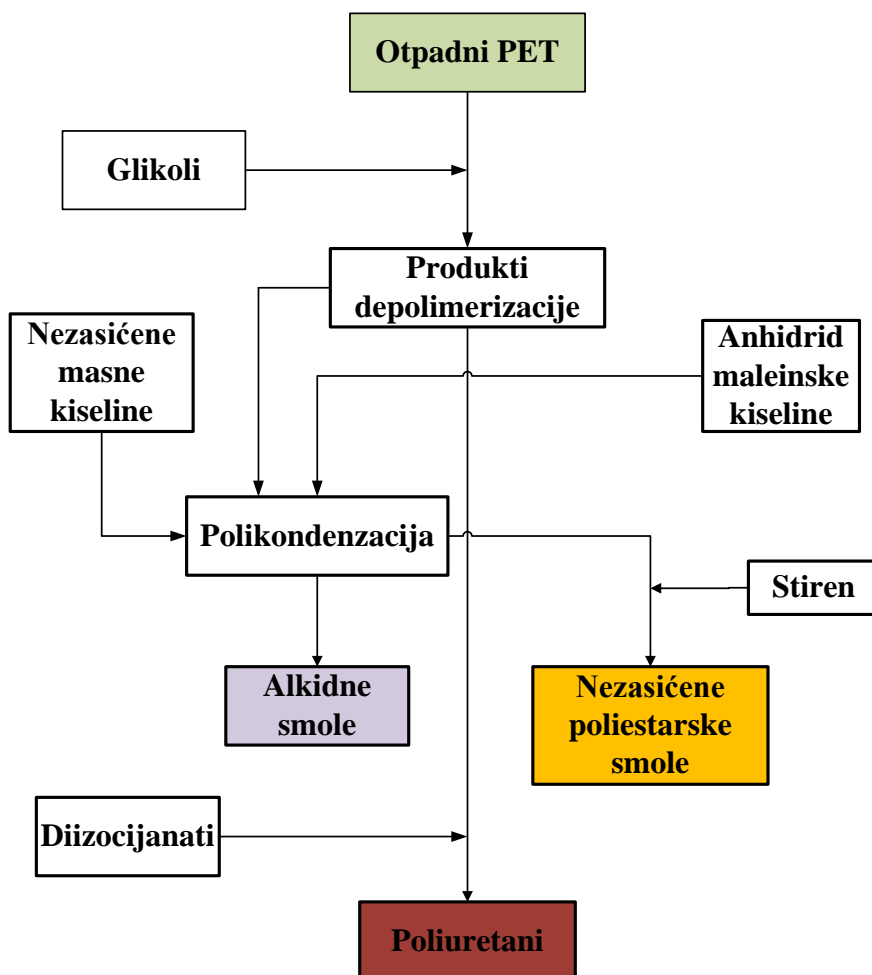
Ikladious [27] je proučavao depolimerizaciju PET-a pri različitim masenim odnosima PET/PG, na 200 °C u prisustvu cink(II)-acetata kao katalizatora. Korišćenjem infracrvene i masene spektroskopije i tačne hromatografije visokih performansi dokazao je da se katalitičkom depolimerizacijom PET-a sa PG-om dobija smeša dimera i trimera bis(hidroksi propil) tereftalata bez monomernih proizvoda i da odnos dimer/trimer raste sa porastom mase PG. Glikolizat, bis(hidroksi propil) tereftalat dobijen katalitičkom depolimerizacijom PET-a sa PG katalizovanom cink(II)-acetatom, može se primeniti u proizvodnji alkid-amino smola [6].

Najčešće korišćeni katalizator za glikolitičku depolimerizaciju PET-a je cink(II)-acetat usled njegove najveće aktivnosti. López-Fonseka i saradnici [28] ispitivali su hemijsku depolimerizaciju PET-a u višku EG, katalizovanu solima metala: cink(II)-acetatom, natrijum(I)-karbonatom, natrijum(I)-bikarbonatom, natrijum(I)-sulfatom i kalijum(I)-sulfatom. Visok prinos BHET monomera ($\approx 70\%$) dobijen je kada su korišćeni katalizatori cink(II)-acetat i natrijum(I)-karbonat pri molskom odnosu PET/katalizator = 100/1 i temperaturi od 196 °C. Rezultati ispitivanja stepena konverzije PET-a u BHET u zavisnosti od vremena trajanja glikolize, u slučaju nekatalizovane depolimerizacije i katalizovane cink(II)-acetatom, pokazali su da se visok stepen konverzije postiže već u inicijalnoj fazi depolimerizacije (≈ 30 minuta) u slučaju katalizovane reakcije. U poređenju sa aktivnošću cink(II)-acetata, nijedna druga so metala nije pokazala tako visok stepen konverzije. Korišćenjem natrijum(I)-karbonata ostvaruje se nešto niži stepen konverzije ($\approx 50\%$), dok se depolimerizacijom PET-a katalizovanom natrijum(I)-bikarbonatom ostvaruje prinos BHET-a od svega 40%. Najniži stepen konverzije zabeležen je u slučaju glikolize katalizovane natrijum- i kalijum(I)-sulfatom, usled niske rastvorljivosti ovih katalizatora u EG.

Veliki problemi koji se javljaju primenom soli metala kao katalizatora su nemogućnost biorazgradnje i toksičnosti sa jedne i neselektivnost sa druge strane, što za posledicu ima formiranje dimera i oligomera koji se teško razdvajaju konvencionalnim metodama. Iako je dokazano da je cink(II)-acetat najaktiviji katalizator, mala razlika u aktivnosti cink(II)-acetata i natrijum(I)-karbonata ukazuje na mogućnost primene natrijum(I)-karbonata kao katalizatora koji nema štetan uticaj na životnu sredinu.

Pored soli metala koje katalizuju depolimerizaciju PET-a, često se upotrebljava tetrabutil titanat (TBT). Prednost TBT-a u odnosu na druge katalizatore ogleda se u visokoj aktivnosti, dobroj rastvorljivosti u organskim rastvaračima i lakom odvajanju iz proizvoda ispiranjem destilovanom vodom [29,30]. Lu i saradnici [31] su ispitivali depolimerizaciju PET-a sa PG-om, u različitim masenim odnosima PET/PG 65/35, 50/50 i 35/65, katalizovanu TBT-om. U prisustvu TBT-a reakcija glikolize je izvođena u dva temperaturna režima, prvi na nižoj temperaturi, 190 °C u trajanju od 5 sati, i drugi 1 sat na 210 °C. Zaključili su da stepen depolimerizacije raste sa porastom udela PG što je u skladu sa rezultatima studije koju su objavili Abdelaal i saradnici [26].

Proizvodi katalitičke depolimerizacije PET-a (glikolizati - polioli) mogu da se koriste kao polazne sirovine za dobijanje raznih vrsta proizvoda, kao što su NZPE, alkidne ili poliuretanske smole [32–34]. Na Slici 2.5 dat je šematski prikaz procesa transformacije otpadnog PET-a do korisnih proizvoda postupkom glikolize.

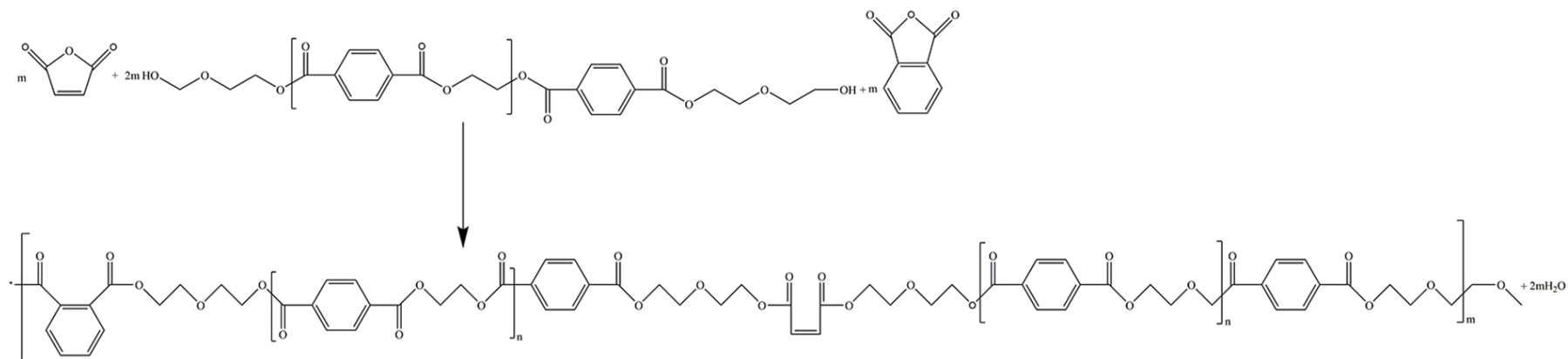


Slika 2. 5. Šematski prikaz procesa transformacije otpadnog PET-a do korisnih proizvoda postupkom glikolize

2.1.2.2. Polikondenzacija glikolizata poli(etilen tereftalata) sa anhidridima kiseline

Kao što se može videti sa Slike 2.5, jedan od glavnih proizvoda sintetisanih iz otpadnog PET-a su NZPE smole koje se dobijaju u reakciji PET glikolizata sa nezasićenim i/ili zasićenim dikarbonskim kiselinama ili anhidridima kiseline [23]. U zavisnosti od molskog odnosa PET/glikol, vremena trajanja glikolize, vrste katalizatora

i odnosa PET/katalizator, sintetisane smole će imati različitu strukturu [35,36]. Na Slici 2.6 je prikazana reakcija polikondenzacije PET glikolizata sa AMK i AFK.



Slika 2. 6. Reakcija polikondenzacije glikolizata PET-a sa anhidridom maleinske i ftalne kiseline [23]

Uticaj različitih katalizatora na sintezu i svojstva NZPE smola dobijenih glikolizom PET-a prikazan je u radu Dugue-Ingunza i saradnika [37]. Katalizatori čije je dejstvo na stepen poliestifikacije BHET-a sa AMK ispitivano na različitim temperaturama i vremenima izvođenja reakcije su sledeći: cink(II)-acetat, natrijum(I)-karbonat, natrijum(I)-sulfat i natrijum(I)-bikarbonat. Molski odnos BHET:AMK je u svim slučajevima bio 1,1:1,0. Sa porastom temperature i vremena izvođenja reakcije, raste i molarna masa NZPE smole što nepovratno utiče na povećanje viskoznosti. Nakon izvođenja reakcije na 180 °C duže od 8 sati dobija se NZPE smola koju je nemoguće dalje procesirati. Optimalni uslovi poliestifikacije određeni su za reakciju koja je vođena na 180 °C, 4 sata, pri čemu je ostvaren stepen konverzije glikolizata u NZPE smolu 100%, a sintetisana smola je imala srednju vrednost molarne mase po brojnoj zastupljenosti 1460 g/mol što je u skladu sa molarnom masom komercijalnih smola. Prilikom sinteze NZPE smola treba voditi računa o srednjoj vrednosti molarne mase, jer u slučaju previše male molarne mase, umrežene smole poseduju znatno slabije fizičko-mehaničke karakteristike, a u slučaju prevelike, procesiranje smole je otežano.

Lu i Kim [31] su proučavali sintezu i umrežavanje NZPE smole dobijene polikondenzacijom glikolizata otpadnog PET-a pomoću PG i AMK i uporedili sa komercijalnom smolom sintetisanom iz AMK, AFK i PG. Na osnovu vrednosti KB i vremena trajanja reakcije polikondenzacije, zaključili su da se polikondenzacija između proizvoda katalitičke depolimerizacije PET-a i AMK odigrava brže nego polikondenzacija prilikom sinteze komercijalne smole na bazi AMK, AFK i PG. Kod NZPE smola na bazi AMK i glikolizata PET-a vrednost KB je opadala brže tokom polikondenzacije nego kod smole na bazi AFK.

Iako u literaturi nema puno navoda o korišćenju titanata kao katalizatora pri depolimerizaciji PET-a i sintezi NZPE smola iz proizvoda depolimerizacije, titanati se intenzivno koriste kao homogeni katalizatori u reakcijama esterifikacije i transesterifikacije. Pogodnost primene titanata ogleda se u njihovoj visokoj selektivnosti i efikasnosti na višim temperaturama (< 180 C). Takođe, prečišćavanje estara je jednostavnije kada se kao katalizator upotrebljava titanat, jer se lako razdvaja ispiranjem destilovanom vodom i filtracijom [38].

2.2. Elektronski i električni otpad

Ubrzanim razvojem informacionih tehnologija, poboljšanjem postojećih kao i svakodnevnom pojavom novih tipova elektronskih uređaja i opreme, njihov upotrebnik vek se drastično skraćuje. Kao posledice toga, ukupne količine ove vrste otpada se na svetskom nivou uvećavaju sa godišnjom stopom rasta od 3–5 mas.%, a u proseku tri puta brže nego bilo koji drugi čvrst otpad [39,40].

Danas u svetu postoji preko 75 definicija za elektronski i električni otpad (e-otpada) [41], ali se u najopštijem smislu može reći da je u pitanju otpad nastao prestankom upotrebnog veka uređaja i opreme koji za rad koriste električnu struju. Ova vrsta otpada se generiše odbacivanjem veoma širokog spektra iskorišćene e-opreme različitih namena, koja je prema direktivi Evropskog Parlamenta 2002/96/EC svrstana u sledećih deset kategorija [42]:

- Veliki kućni aparati;
- Mali kućni aparati;
- Oprema informatičkih tehnologija (IT) i telekomunikacija;
- Oprema široke potrošnje za razonodu i fotonaponske ćelije;
- Oprema za osvetljavanje;
- Električni i elektronski alati (osim velikih nepokretnih industrijskih alata);
- Igračke, oprema za rekreaciju i sport;
- Medicinski pomoćni uređaji (osim implantiranih i infektivnih proizvoda);
- Instrumenti za praćenje i nadzor;
- Automati.

Razvoj elektronske industrije je doživeo ekspanziju tek 70-ih godina prošlog veka, pa je problematika vezana za generisanje e-otpada, a samim tim i procesa tretmana istog bila velika nepoznanica [42]. Istorijski posmatrano, rešavanje problema e-otpada u Evropskoj Uniji praktično započinje 1991. godine usvajanjem dokumenta pod nazivom Bazelska Konvencija [43]. Ovaj dokument, kojim se regulišu norme postupanja, kriterijumi za upravljanje otpadom, kao i postupci prekograničnog kretanja opasnog i drugog otpada, predstavljao je prvo prepoznavanje ove specifične vrste otpada kao prioritetnog komunalnog otpadnog toka [42]. U zemljama u razvoju ove nove paradigme nisu bile prihvaćene do nedavno. Izveštaji nevladinih organizacija Kine,

Indije i Afričkih zemalja o zagađenju zbog e-otpada su se pojavili u masovnim medijima tek 2000-ih. Siromašni stanovnici su pokušavali da povrate vredne materijale iz e-otpada, rizikujući svoje zdravlje i narušavajući kvalitet životne sredine. Kao rezultat, vlade ovih država su e-otpad stavile na prioritetne liste koje se tiču zaštite životne sredine. U međuvremenu je tema e-otpada postala prioritet u okviru UN organizacija i konvencija koje su se nadovezale na Bazelsku konvenciju. U periodu od 2005. do 2010. godine realizovano je više internacionalnih projekata na ovu temu [44].

E-otpad predstavlja vrlo heterogen i kompleksan kompozitni materijal koji sadrži značajan broj različitih metalnih i nemetalnih materijala, što ovaj otpad istovremeno čini izuzetno vrednom sirovinskom bazom, ali i velikim ekološkim problemom ukoliko se neadekvatno tretira. Naime, posmatrajući generalni sastav e - otpada, preko 60% ukupne mase istog čine metali čija ekstrakcija i zbrinjavanje je uslovljeno ekonomskim (bakar, srebro, zlato i platina) ili ekološkim (olovo, hrom i živa) aspektima. Ostatak čine polimerni materijali, staklo i keramika. Polimernim materijalima se dodaju različiti aditivi čije prisustvo, prvenstveno BFRs, značajno otežava adekvatno zbrinjavanje nemetalne frakcije što predstavlja zadatak jednak onom koji se tiče ekstrakcije metala sadržanih u e-otpadu [45].

Republika Srbija, kao zemlja u tranziciji, poseduje zakonsku regulativu koja reguliše oblast upravljanja e-otpadom, usklađenu sa propozicijama Evropske Unije iz ove oblasti, WEEE (*eng. Waste Electrical and Electronic Equipment*) i RoHS (*eng. Restriction of Hazardous Substances*) direktivama [46,47]. Ipak, problem sa prikupljanjem kvalitetnih i validnih podataka, kao i nedovoljno efikasan svetski trend reciklaže e - otpada evidentan je i u Republici Srbiji. Prema podacima Agencije za zaštitu životne sredine, tokom 2014. godine, na tržište naše zemlje stavljeno je ukupno 14.695,909 komada i 6.969,96 t električnih i elektronskih proizvoda, iz svih 10 prethodno pobrojanih kategorija ovih proizvoda [48]. Međutim, kompleksnost zvaničnih podataka, manifestovana u činjenici da su isti bazirani na izveštajima proizvođača i uvoznika koji za neke kategorije električnih i elektronskih proizvoda daju podatke o količini u komadima, a za neke kategorije količinu u tonama, ostavljaju prostor slobodnoj proceni ukupnih količina e-otpada. Naime, preko 75% uređaja brojčano iskazanih u izveštaju Agencije se odnosi na male kućne aparate i IT opremu i uređaje, a čija prosečna masa iznosi 3–5 kg, čime se može izvesti zaključak da ukupna masa

električnih i elektronskih uređaja uvezenih u 2014. godini iznosi između 50.000–80.000 t. Suprotno tome, u istom periodu, u postrojenjima operatera koji se bave tretmanom e-otpada prerađeno je 20.972,37 t, odloženo je 0,1 t, izvezeno na dalji tretman ili zbrinjavanje 239,7 t, a generisano iz same delatnosti operatera 1.108,97 t, što ukupno iznosi 22.321,14 t [45,48]. Poređenjem ovih podataka, efikasnost reciklaže e-otpada u Republici Srbiji se može smatrati Evropskim prosekom koji iznosi oko 30%, uzimajući u obzir dosadašnje količine nagomilanog otpada, odnosno ogromne količine zastarelih uređaja koji tek treba da uđu u otpadni tok, utičući da ove vrednosti budu značajno niže. Najznačajnija komponenta e-otpada je štampana ploča, kojih je prema zvaničnim podacima 4 operatera za sakupljanje e-otpada u 2014. godini bilo oko 125 t [45].

2.2.1 Štampane ploče

Razvoj električne i elektronske industrije je doveo do implementacije sofisticiranih tehnologija koje znatno olakšavaju korišćenje e-opreme. To se ostvaruje preko upravljačkih jedinica koje u sebi sadrže integrisanu štampanu ploču i mikroprocesor, tako da se jednostavnim klikom na dugme na displeju zadaje željeni program. Zbog toga ŠP predstavljaju glavni deo svih modernih uređaja - od bele tehnike do pametnih televizora i mobilnih telefona [42].

Generalno, ŠP predstavljaju kompozitne materijale koji se sastoje od smole ojačane staklenim vlaknima i keramikom, po kojoj se „štampanju“ provodni slojevi bakra čija je uloga provođenje struje i povezivanje različitih komponenti razmeštenih po samoj ploči (kondenzatori, prekidači, tranzistori i dr.) [42]. Postoji više tipova ŠP u zavisnosti od ojačanja i vezivne smole (Tabela 2.3). Na Slici 2.7. je prikazana klasična ŠP iz računara.

Hemijski sastav ŠP je različit u zavisnosti od uređaja u koji su ugrađene, proizvođača, godine proizvodnje, tipa same ploče i dr. [49,50]. U hemijski sastav ŠP ulaze tri osnovne grupe materijala: metali (oko 30%), polimerni materijali (oko 30%) i ojačanje - staklena vlakna i keramika (oko 40%).

Tabela 2. 3. Tipovi štampanih ploča [51]

Tip štampane ploče	Ojačanje	Smola	Retarder gorenja
FR-2	Karton impregniran pamučnim vlaknima	Fenolna	Da
FR-3	Karton impregniran pamučnim vlaknima	Epoksidna	Da
FR-4	Staklena vlakna	Epoksidna	Da
CEM-1	Karton impregniran pamučnim vlaknima /Staklena vuna	Epoksidna	Da
CEM-2	Karton impregniran pamučnim vlaknima /Staklena vuna	Epoksidna	Ne
CEM-3	Staklena vuna/Mat staklo	Epoksidna	Da



Slika 2. 7. Izgled štampane ploče

Ekonomska vrednost ŠP je značajna zbog prisustva plemenitih metala, iako predstavljaju svega 3 mas.% ukupne količine e-otpada [52]. Radi ekstrakcije plemenitih i drugih metala (bakar, olovo, kalaj i dr.) u skladu sa principima cirkularne ekonomije i održivog razvoja, neophodno je razviti reciklažni proces visokog rentabiliteta. Zbog kompleksnog sastava (Tabela 2.4), dodatno usloženog i prisustvom različitih komponenta na samoj ploči, proces reciklaže ŠP predstavlja pravi tehnološki izazov.

Tabela 2. 4. Tipičan sastav štampanih ploča [50]

Materijal	Udeo komponenti, [%]					
	Metali, maks. 40%	Izvor 1 [53]	Izvor 2 [54]	Izvor 3 [55]	Izvor 4 [56]	Izvor 5 [57]
Cu		20,0	26,8	10,0	22,0	17,8
Al		2,0	4,7	7,0	-	4,78
Pb		2,0	-	1,2	1,55	4,19
Zn		1,0	1,5	1,6	-	2,17
Ni		2,0	0,47	0,85	0,32	1,63
Fe		8,0	5,3	-	3,6	2,0
Sn		4,0	1,0	-	2,6	5,28
Sb		0,4	0,06	-	-	-
Au [ppm]		1000	80	280	350	350
Ag [ppm]		2000	3300	110	-	1300
Pt [ppm]		-	-	-	-	4,6
Pd [ppm]		50	-	-	-	250
Keramika, maks. 30%						
SiO ₂		15	15	-	30	-
Al ₂ O ₃		6	-	-	-	-
Alkalni oksidi		6	-	-	-	-
Titanati		3	-	-	-	-
Polimerni materijali, maks. 30%						
Polietilen		9,9	-	-	-	-
Polipropilen		4,8	-	-	-	-
Poliestri		4,8	-	-	-	-
Epoksidi		4,8	-	-	-	-
Poli(vinil - hlorid)		2,4	-	-	-	-
Politetrafluoroetilen		2,4	-	-	-	-
Najlon		0,9	-	-	-	-

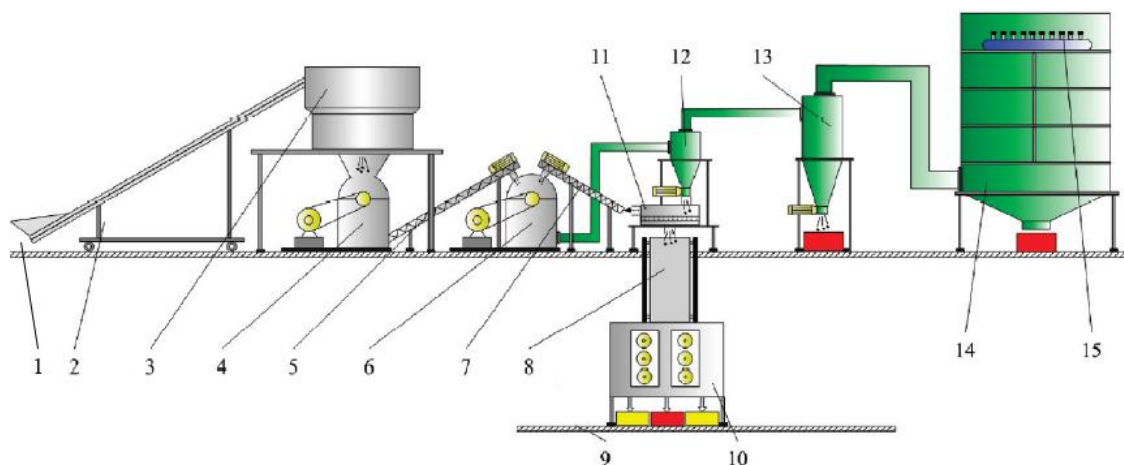
Postupci reciklaže otpadnih ŠP se najčešće dele na: mehaničke, pirometalurške i hidrometalurške [58]. Navedeni postupci se primenjuju radi ekstrakcije metala iz ŠP, dok se NMF frakcija odlaže na deponije. Kao posledica toga, dolazi do zauzimanja i kontaminacije zemljišta, podzemnih voda i lokalnih ekosistema (mikroorganizmi i biljke). Pored toga, gubi se polimerni materijal, koji se dobija iz neobnovljivih naftnih derivata, a može biti iskorišćen kao sirovina za različite primene, što deponovanje čini ekološko-ekonomski neopravdanim [59]. Drugi najčešći tretman NMF je postupak insineracije (kontrolisano spaljivanje otpada), koji dovodi do emisije izuzetno toksičnih gasova, halogenovanih dioksina i furana [60–62]. Zbog svega navedenog, razvoj tehnologija za adekvatan tretman NMF frakcije je jedan od prioritarnih zadataka radi zaokruživanja toka otpadnog materijala nastalog procesiranjem iskorišćenih ŠP, poštujući načela i principe cirkularne i zelene ekonomije.

2.2.2 Postupci reciklaže štampanih ploča

Kao što je rečeno, glavni cilj tretmana otpadnih ŠP je ekstrakcija metala, pre svega bakra i plemenitih metala. Zbog toga se ŠP podvrgavaju mehaničkom predtretmanu pri čemu se dobija rastresit materijal u kome je metalna faza dostupnija za dalje procesiranje, najčešće hidrometalurškim postupkom. Primenom mehaničkih operacija prilikom predtretmana otpadnih štampanih ploča, dobijaju se tri frakcije materijala:

- metalni granulati feromagnetnih metala (u osnovi Fe-Ni),
- metalni granulati obojenih metala (u osnovi Cu-Al),
- nemetalni granulati (staklo, keramika, polimerni materijal i metali u tragovima) [42].

Sve tri frakcije u sebi sadrže određenu količinu plemenitih metala, koji se daljim tretmanom ekstrahuju iz njih. Mehanički predtretman se može podeliti na dve osnovne operacije [63], rasklapanje ploča i koncentrisanje metalne i nemetalne frakcije. Rasklapanje se najčešće izvodi ručno, pri čemu se sve komponente sa sadržajem opasnih materija (kondenzatori, baterije i dr.) izdvajaju i skladište u skladu sa zakonskim regulativama. Nakon toga se razdvojene komponente predaju ovlašćenim operaterima koji su zaduženi za dalje upravljanje i tretman istih. Koncentrisanje konstitutivnih frakcija ŠP se izvodi nizom mehaničkih operacija: usitnjavanje (šrederovanje, mlevenje, pulverizacija i dr.), nakon čega sledi separacija (magnetna, elektromagnetna, elektrostatička, pneumatska, pliva-tone i dr.). Cui i Forsberg su u svojoj studiji dali pregled operacija za mehanički predtretman e-otpada, njihove prednosti i nedostatke [63]. Fokus prikazane studije je bio usmeren ka određivanju zavisnosti stepena odvajanja metalnih i nemetalnih frakcija u odnosu na granulometrijski sastav materijala nakon mehaničkog predtretmana. Zaključak je da veći stepen usitnjenosti materijala doprinosi efikasnijoj separaciji metala od nemetala što uzrokuje veću rentabilnost procesa [49,64]. Ipak, novije studije pokazuju da prilikom mehaničkog predtretmana dolazi do značajnih gubitaka vrednih komponenata, što se negativno odražava na ekonomiku procesa [65]. Primer automatizovanog postrojenja za mehanički predtretman je prikazan na Slici 2.8.



- | | | |
|-------------------------|-------------------------------|-------------------------|
| 1. Ulaz materijala | 6. Mlin sa čekićima | 11. Vibraciono sito |
| 2. Trakasti transporter | 7. Pužni transporter | 12. Ciklonski separator |
| 3. Šreder | 8. Trakasti transporter | 13. Ciklonski separator |
| 4. Mlin sa čekićima | 9. Kolektor izlaznih frakcija | 14. Vrećasti filter |
| 5. Pužni transporter | 10. Elektrostatički separator | 15. Impulsna treskalica |

Slika 2. 8. Automatizovano postrojenje za mehanički predtretman e-otpada [42,66]

Nakon odvajanja metalne od nemetalne faze, metalni koncentrat se podvrgava rafinaciji, najčešće hidrometalurškim procesima, dok se nemetalna frakcija tretira fizičkim (upotreba NMF frakcije kao punila u polimernim materijalima) ili hemijskim postupcima (degradacija organske smole sa ciljem dobijanja metala postupcima pirolize, upotrebom natkritičkog fluida, hidrogenolizom ili gasifikacijom). Hemijska reciklaža se češće upotrebljava, jer je na taj način moguće potpuno ekstrahovati ili odvojiti metale sadržane u NMF frakciji, zato što isti zaostaju i u najsitnijoj frakciji nakon prosejavanja mehanički predtretiranih ŠP. Pošto je u ovoj doktorskoj disertaciji fokus na fizičkoj reciklaži NMF frakcije, biće prikazana dosadašnja istraživanja iz te oblasti.

2.2.2.1 Karakterizacija NMF frakcije iz otpadnih štampanih ploča

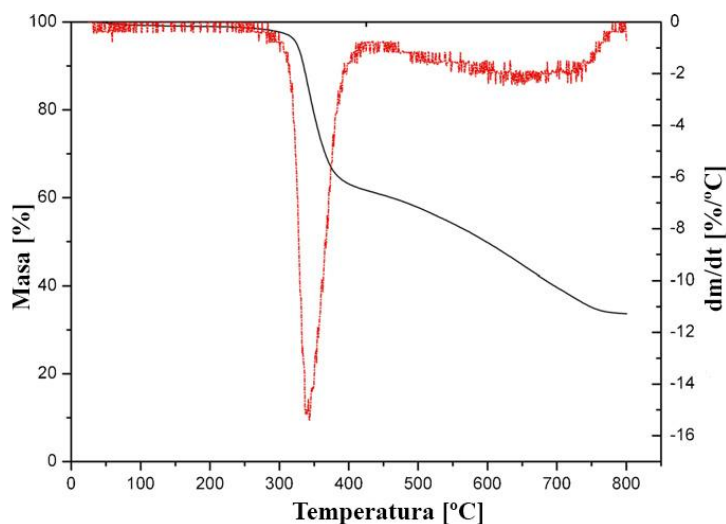
NMF frakcija se sastoji od umrežene termoreaktivne smole, staklenih vlakana ili ojačanog kartona, keramike, BRG, tragova metala i ostalih aditiva [67]. Sastav NMF frakcije otpadnih ŠP varira u zavisnosti od tipa ploče i mehaničkog predtretmana. U studiji Ijia i Yokoyame, NMF frakcija se sastojala od staklenih vlakana (65 mas.%), umrežene epoksidne smole (32 mas.%) i nečistoća (Cu < 3mas.%, lemovi (Pb-Sn)

< 0,1 mas.%) [56]. U Tabeli 2.5 je prikazan sastav NMF frakcije nakon mlevenja ŠP i frakcionisanja dobijenog praha upotrebom standardnih sita. Sadržaj bakra je određen induktivno spregnutom plazma - atomsko emisionom spektrometrijom (ICP-AES), dok je sadržaj staklenih vlakana i smole određene merenjem mase dobijenog ostatka.

Tabela 2. 5. Materijalni sastav NMF frakcije iz otpadnih ŠP [68]

Uzorak	NMF frakcija	Cu [mas.%]	Staklena vlakna [mas.%]	Smola [mas.%]
1	Sitna	1,64	71,50	26,86
2	Srednja	1,05	55,50	43,45
3	Krupna	0,48	46,00	53,52

Veoma bitno svojstvo NMF frakcije sa aspekta metode reciklaže (fizičke ili hemijske) predstavlja njena termička stabilnost. Zahtevi za termičku stabilnost NMF frakcije su dijametralno suprotni za pomenute pravce reciklaže; dok je za fizičku reciklažu bitno da NMF frakcija bude termički stabilna, kod hemijske je upravo suprotno. Na Slici 2.9 je prikazan dijagram termogravimetrijske analize (TGA) NMF frakcije dobijene mlevenjem FR-4 tipa ŠP (štampane ploče koje se sastoje od epoksidne smole ojačane staklenim vlaknima sa dodatim retarderima gorenja, koje pripadaju V-0 klasi gorivosti prema UL-94 standardnoj metodi) oblobođenih eksternih komponenti do 800 °C, u inertnoj atmosferi azota i pri brzini zagrevanja od 20 °/min. Sa Slike 2.9 se primećuje da degradacija NMF frakcije počinje na 323 °C i da je najintenzivnija na 343 °C. Nakon 800 °C, zaostalo je 33,4% materijala. Budući da se gotovo svi procesi topljenja i izlivanja u kalupe dešavaju na temperaturi ispod 323 °C, termička stabilnost NMF frakcije je dovoljno dobra za neki od fizičkih postupaka reciklaže [67].



Slika 2. 9. TGA NMF frakcije dobijene procesiranjem FR-4 tipa ŠP [67]

2.2.2.2. Fizička reciklaža NMF frakcije iz otpadnih štampanih ploča

Fizički postupci reciklaže NMF frakcije se primenjuju nakon mehaničkog predtretmana otpadnih štampanih ploča gde se i odvajanja nemetalne frakcije od metala. Najčešće se NMF frakcija koristi kao punilo ili ojačanje u termoplastičnim i/ili termoreaktivnim polimernim materijalima ili kao vezivo u betonima [69]. Franz je izučavao upotrebu NMF frakcije kao punila u termoplastičnim polimernim materijalima, dok su drugi istraživači proučavali njenu upotrebu u proizvodima baziranim na epoksidnim smolama kao što su boje, lepkovi ili građevinski materijal [70–72]. Pored toga, NMF frakcija može da se koristi kao materijal za proizvodnju tabli, ploča i sličnih proizvoda [73]. U proizvodnji fenolnih ploča, NMF frakcija se koristi umesto piljevine kao punilo [74]. Radi poboljšanja mehaničkih svojstava polipropilena (PP), pre svega zatezne i savojne čvrstoće, istom se dodaje NMF frakcija do 30 mas.% [68].

Najvažnija aplikativna svojstva betona su savojna i pritisna čvrstoća. U poređenju sa konvencionalnim materijalima za dobijanje betona, cementom i peskom, NMF frakcija je lakša, finije granulacije sa određenim sadržajem staklenih vlakana, u zavisnosti od tipa ŠP, što je čini odličnim materijalom za poboljšanje navedenih svojstava betona (Slika 2.10).



Slika 2. 10. Cigle proizvedene upotrebom NMF frakcije [72]

Ipak, upotreba NMF frakcije u građevinskim materijalima nije ekonomski opravdana, budući da je poboljšanje savojne čvrstoće i pritisne čvrstoće samo do 10% u odnosu na upotrebu cementa i peska koji su dostupniji i jeftiniji materijali [72].

Za dobijanje dekorativnih predmeta najčešće se koristi gips, polimerni i drugi materijali. NMF frakcija poseduje slična ili bolja svojstva, kao što su mala težina, vodootpornost, laka procesibilnost i mehanička čvrstoća (usled prisustva staklenih vlakana) tako da se može upotrebiti kao zamena prilikom dobijanja/dizajna statua, ornamenata i drugih dekorativnih predmeta. Postoje tri ispitana načina dizajniranja modela sa NMF frakcijom:

- NMF i adheziv,
- NMF i dekorativni cement
- NMF, dekorativni cement i punilo.

U poređenju sa upotrebom u građevinskim materijalima, korišćenje NMF frakcije u proizvodnji i dizajnu dekorativnih predmeta ima bolju perspektivu zato što u tom slučaju NMF frakcija konstitutivni materijal, što ima veću vrednost nego kad se koristi kao punilo [72].

Prema istraživanjima Sohaili-a i saradnika, upotreba NMF frakcije u proizvodnji kompozitnih ploča i sličnih proizvoda je veoma atraktivna [75,76]. Kompozitne ploče se koriste u mnogim oblastima kao što su: automobilska industrija, proizvodnja nameštaja, opreme za zabavu i dekorativnih materijala. Najvredniji aspekt upotrebe NMF frakcije u pomenutim primenama je ekonomska dobit koja se ogleda u dobijanju vrednih

proizvoda čijom prodajom može da se stekne profit. Glavne komponente koje ulaze u sastav kompozitnih ploča su prikazane u Tabeli 2.6.

Tabela 2. 6. Tipičan sastav kompozitnih ploča [72]

Sastojak	Udeo [mas.%]
Staklena vlakna	30-45
Epoksidna smola	35-40
Punilo	5
NMF	15-30

Kompaudiranje ploča sa NMF frakcijom je dosta lakše nego prilikom upotrebe talka i silicijum(IV)-oksida pri čemu se dobija glatka površina proizvoda. Pored toga, vreme potrebno za dobijanje uniformnog sastava po celoj masi ploče je dosta smanjeno što je posledica dobre kompatibilnosti NMF frakcije i epoksidne smole koja služi kao vezujući agens (Tabela 2.6).

Kao što je ranije napomenuto, NMF frakcija može da se koristi i kao punilo za viskoelastične materijale na bazi epoksida umesto kalcijum(II)-karbonata, talka i silicijum(IV)-oksida [77]. Primećeno je poboljšanje mehaničkih svojstava i toplotne ekspanzije pomenutih materijala, koji su posledica prisustva staklenih vlakana i kompatibilnosti NMF frakcije i epoksidne smole.

Polimerni materijali se mogu upotrebiti u recepturama modifikovanih asfalta radi pojeftinjenja proizvodnje i poboljšanja mehaničkih svojstava [78]. Staklena vlakna i smola prisutni u otpadnoj NMF frakciji mogu poslužiti za ojačanje strukture i smanjenje cene koštanja asfalta pri čemu se ostvaruju ekonomska i ekološka dobit.

Prednost fizičkih metoda u odnosu na hemijske se ogleda u relativnoj jednostavnosti, niskoj ceni ulaganja u opremu i energente, kao i širokoj oblasti primene dobijenih proizvoda iz NMF reciklata. Ipak, postoji veliki prostor za poboljšanje postojećih tehnologija, budući da je ovakav vid reciklaže NMF frakcije relativno nov, što se može videti po ograničenom broju publikacija vezanih za ovu tematiku. Reciklaža NMF frakcije je znatno kompleksnija od tretmana drugih vrsta čvrstog otpada, usled složenosti sastava i toksičnosti.

2.3 Kompoziti na bazi NZPE smola i mikro-čestica NMF frakcije

2.3.1 Polimerni kompozitni materijali

Kompozitni materijali predstavljaju kombinaciju dva ili više materijala (matrice i dispergovane faze - punila) različitih fizičko-hemijskih svojstava, pri čemu se dobija materijal drugačijih karakteristika od polaznih konstituenata kroz sinergetski ili aditivni efekat. Dispergovana faza je sekundarna komponenta kompozita, najčešće boljih mehaničkih karakteristika od matrice zbog čega se zove ojačavač. Danas gotovo da ne postoji upotreba čistih materijala, već su uglavnom ojačani različitim tipovima punila. Ovakav trend je diktirao ubrzan razvoj svih grana privrede gde je potreba za materijalima visokih performansi neophodna. Zbog toga, razvoj kompozitnih materijala predstavlja esencijalni deo razvoja savremenih materijala zahvaljujući njihovim poboljšanim svojstvima u odnosu na čiste materijale [79]. Kompoziti se, prema tipu dispergovane faze, dele na čestične, vlaknaste i laminate [29].

Dodatak prirodnih ili sintetičkih materijala kao punila u polimernu matricu dovodi do poboljšanja dinamičko-mehaničkih i termičkih svojstava datog polimera. Analiza svojstava kompozitnog materijala pokazuje da isti zavise od sledećih parametara: (1) svojstava svakog konstituenta kompozita pojedinačno, (2) udela svake od prisutnih faza, (3) čvrstoće veza između ojačanja i matrice i (4) veličine, oblika i raspodele čestica punila u polimernoj matrici [80]. Svaki od konstituenata kompozitnog materijala mora imati adekvatna svojstva radi dobijanja materijala željenih, poboljšanih svojstava. Punila poboljšavaju mehanička svojstva, npr. zateznu i savojnu jačinu kompozitnog materijala, dok polimerna matrica omogućava ravnomernu raspodelu napona između čestica punila. Polimerna matrica, takođe, obezbeđuje zaštitu punila od abrazije, vlage i drugih uticaja iz okoline [81].

Visok stepen umreženja NZPE smole sa vinilnim monomerom (stirenom) prouzrokuje veliku krtost dobijenog materijala što se ogleda u slabim mehaničkim svojstvima koja onemogućavaju primenu kao materijala visokih performansi. Zbog toga je neophodno u NZPE smolu dodati neki tip ojačanja. Prilikom dizajniranja kompozita na bazi NZPE smole kao punioci mogu se koristiti različita neorganska jedinjenja: titan(IV)-oksid [82,83], aluminijum(III)-oksid [84,85], silicijum(IV)-oksid i staklena

vlakna [86,87], ugljenična vlakna [88], kao i prirodna i sintetička organska jedinjenja [5,89–91]. Takođe, jedan od materijala koji može da se koristi kao ojačavač u polimernim materijalima je nemetalna frakcija iz otpadnih štampanih ploča koje predstavljaju glavni integralni deo moderne elektronske i električne opreme (e-opreme) [8,92–94].

Poboljšanje svojstava polimernih materijala je uslovljeno homogenom raspodelom čestica punila u polimernoj matrici što se između ostalog postiže optimalnom količinom dodatog punila radi sprečavanja formiranja aglomerata i ostvarivanjem molekularnih interakcija na graničnoj površini punilo/polimerna matrica [29]. Uspostavljanje jačih adhezionih sila između punila i polimerne matrice može se ostvariti površinskom funkcionalizacijom čestica punila [5,13,95]. Modifikacija površine čestica punila može se izvršiti primenom modifikujućih agenasa (npr. organosilanima) ili oksidacijom kiselo-baznim tretmanom [95,96].

Pored izbora tipa punila, na svojstva kompozita utiču dimenzije i udeo čestica. Dodatak punila mikrometarskih dimenzija čestica može nekada da naruši mehanička svojstva kompozita [97]. Zbog toga su danas sve više u upotrebi punila nanometarskih dimenzija. Međutim, kada je u pitanju otpad koji može biti upotrebljen kao punilo, nemoguće je mehaničkim predtretmanom dobiti nanometarske dimenzije čestica.

2.3.2 Primena mikro-čestica nemetalne frakcije iz otpadnih štampanih ploča u polimernim kompozitnim materijalima

Upotreba NMF frakcije iz otpadnih štampanih ploča kao ojačanja u kompozitnim materijalima radi poboljšanja njihovih mehaničkih karakteristika je jedna od najčešće istraživanih oblasti za njihovu primenu [98]. Međutim, literaturni podaci vezani za ovu tematiku su još uvek prilično oskudni. NMF frakcija se može koristiti na ovaj način u oba tipa polimera, i termoplastičnim i termoreaktivnim, na osnovu toga kakva svojstva finalnog proizvoda se žele dobiti [99]. Može se koristiti kao punilo u termoplastičnim i termoreaktivnim polimernim materijalima za dobijanje kompozitnih ploča, boja, lepkova i ostalih građevinskih materijala. NMF čestice, funkcionalizovane upotrebom različitih hemijskih agenasa, koriste se za ojačavanje polimernih matrica radi dobijanja materijala visokih performansi [100–102]. Kompoziti sa NMF frakcijom kao punilom

se najčešće pripremaju *in situ* polimerizacijom. NMF mikro-čestice se disperguju u monomeru i izabranom polimeru, nakon čega se izvodi polimerizacija dodatkom aktivatora i inicijatora. Ovakav način pripreme kompozita je analogan postupku kada se kao punilo koristi silicijum(IV)-oksid [29]. Homogena raspodela i kvašenje NMF mikro-čestica u masi polimerne matrice predstavljaju glavne preduslove za dobijanje dobrih mehaničkih svojstava kompozita što nije uvek lako ostvariti. Kao što je već rečeno, kompatibilnost NMF frakcije sa polimernom matricom može da se poboljša površinskom funkcionalizacijom organosilanima ili primenom od kiselo-baznih tretmana [68,103–106].

2.3.3 Hemijska funkcionalizacija NMF mikro-čestica

Glavni faktor za dobijanje kompozitnih materijala dobrih mehaničkih svojstava potrebno je ostvariti što jaču adheziju na međupovršini između punila i polimerne matrice. Uvođenjem reaktivnih ili aktivnih funkcionalnih grupa na površinu čestica punila povećava se kompatibilnost sa polimernom matricom usled uspostavljanja kovalentnih, vodoničnih i Van der Valsovih veza i/ili interakcija. Pored toga, funkcionalizacija površine će menjati i stepen interakcije između samih čestica, naročito ako se modifikacijom uvodi naelektrisanje površine [29]. U tom slučaju dolazi do antagonizma između elektrostatičkog odbijanja čestica punila i formiranja intramolekulskih vodoničnih veza [107]. Hemijska funkcionalizacija, u zavisnosti od tipa iste, omogućava uvođenje reaktivnih centara (najčešće vinil funkcionalna grupa) ili površinskih kiselih (karboksilnih, karbonilnih, laktonskih, fenolnih) i baznih (hidroksilnih) grupa na površinu čestica punila. Prvi tip se vezuje za upotrebu organosilana, opšte strukturne formule $RSiX_3$, gde X predstavlja jednu od grupa kao što su hlor, etoksi ili metoksi grupa. R predstavlja organski ostatak koji može imati različite reaktivne funkcionalne grupe izabrane prema željenim karakteristikama kompozita, npr. ukoliko je cilj dobijanje fleksibilnijeg materijala, bira se silan sa dužim organskim lancima. Funkcionalna grupa X reaguje sa površinskom hidroksilnom grupom na punilu, dok alkil lanac može reagovati sa polimernom matricom. Najčešće korišćeni kuplujući agensi na bazi organosilana su 3-metakriloksipropil trimetoksisilan, metakriloksi metiltrietoksisilan, viniltrietoksisilan i drugi [29,108].

Drugi tip funkcionalizacije se odnosi na kiselo-bazni tretman gde dolazi do oksidacije površinskih hidroksilnih grupa do karbonilne i karboksilne grupe. Ovaj način tretmana je najčešće primenjivan na ugljenične nano-cevi i druge ugljenične materijale [103,106]. Agensi koji se koriste za ovakav vid funkcionalizacije čestica punila su neorganske kiseline (H_2SO_4 , HNO_3 , $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{HNO}_3$, $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{KMnO}_4$, H_2O_2 , HCl) i baze (NaOH , $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$). Različiti oksidacioni uslovi utiču na raspodelu i broj kiseoničnih funkcionalnih grupa (karboksilnih, karbonilnih, laktonskih, fenolnih i hidroksilnih) na površini čestica punila. Na osnovu koncentracije i raspodele funkcionalnih grupa, dobijenih navedenim kiselo-baznim postupcima, vrši se optimizacija procesa modifikacije površine čestica punila sa ciljem ostvarivanja dobrih interakcija sa polimernom matricom [103].

2.4. Mehanička svojstva kompozita na bazi NZPE smole

Zatezna i savojna čvrstoća (σ_t , σ_f) i tvrdoća, su najvažnija mehanička svojstva svakog kompozitnog materijala koja je potrebno ispitati pre njegove upotrebe. Tokom podvrgavanja materijala dejstvu savojne ili zatezne sile, u njemu se stvaraju mikro pukotine koje predstavljaju slaba mesta odakle oštećenje nastalo u materijalu kreće dalje da se širi uzrokujući lom. Pri ispitivanju zateznih i savojnih svojstava kompozitnih materijala određuju se Jungov moduo elastičnosti, deformacija, zatezna i savojna čvrstoća i Poasonov koeficijent [29]. Za ispitivanje pomenutih svojstava koriste se uzorci u obliku epruveta standardnih dimenzija koje se seku iz ploča ili dobijaju umrežavanjem kompozita u kalupima odgovarajućeg oblika i dimenzija. Tokom ispitivanja kontinualno se registruje opterećenje i odgovarajuće uzdužne i poprečne deformacije. Kao uređaji za ispitivanje se koriste kidalice sa čeljustima, koje se mogu razdvajati različitim brzinama (1-500 mm/min) u zavisnosti od vrste i strukture materijala koji se ispituje. Kidalice sa detektorom mora kontinualno da registruje opterećenje epruvete pri zatezanju i savijanju sve do njenog kidanja ili loma. Na osnovu dobijenih podataka pre loma epruvete, konstruiše se kriva napon-deformacija (σ - ϵ), a na osnovu pravolinijskog dela krive se dobija Jungov moduo elastičnosti, E [29].

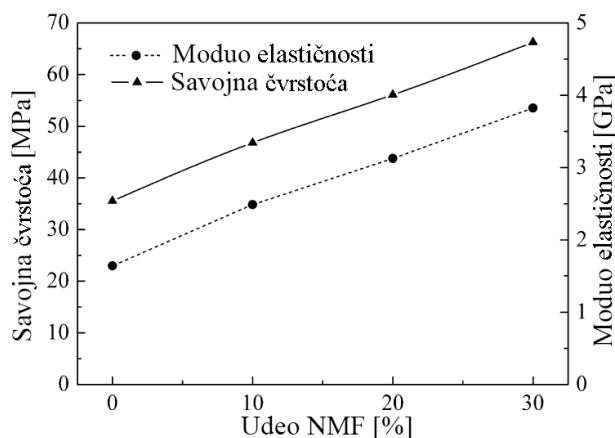
Tvrdoća predstavlja otpor materijala na lokalnu deformaciju usled dejstva spoljašnjeg opterećenja. U polimernim materijalima, tvrdoća se povezuje sa elastično -

plastičnom deformacijom materijala, gde nakon dejstva spoljašnje sile zaostaje samo deformacija povezana sa plastičnim odgovorom ispitivanog uzorka [109]. Testovi za ispitivanje tvrdoće materijala su u širokoj upotrebi zbog kratkog vremena trajanja i uglavnom ne oštećuju materijal trajno. Postoji više različitih standardnih metoda za određivanje tvrdoće materijala: Vikersova, Brinelova, Knupova, Rokvelova, po Šoru i dr.

Ispitivanjem mehaničkih svojstava NZPE smola sintetisanih iz glikolizata PET-a dobijenih katalitičkom depolimerizacijom pomoću smeše PG i DEG ustanovljeno je da uslovi depolimerizacije utiču na mehanička svojstva [110]. Veći udeo DEG dovodi do smanjenja modula elastičnosti i napona zatezanja i porasta vremena želiranja NZPE smole. Upoređivanjem podataka dobijenih ispitivanjem zateznih svojstava umrežene matrice i kompozita može se zaključiti koji materijal je adekvatan za određene namene i izvršiti optimizacija vrste i količine glikola i punila za primenu u istim ili sličnim materijalima.

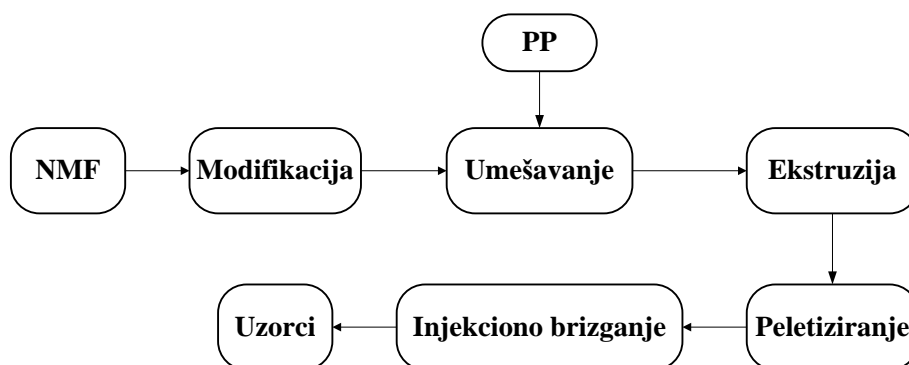
Muniyandi i saradnici ispitivali su uticaj dodatka nemodifikovanih NMF čestica na mehanička svojstva kompozita na bazi polietilena visoke gustine (*eng. High Density Polyethylene - HDPE*) [111]. Radi kompatibilizacije dobijene smeše, koristili su linearni polietilen niske gustine modifikovan anhidridom maleinske kiseline. Pratili su uticaj dodatka NMF frakcije u opsegu 0-30 mas.% i zaključili su da su najbolji rezultati za σ_f i udarnu žilavost dobijeni dodatkom 30 mas.% NMF čestica, dok za σ_t nisu primećene značajne promene. Dodatak kompatibilizera je dodatno poboljšao savojnu jačinu za 71%, udarnu žilavost za 98% i zateznu jačinu za 44%, u odnosu na kompozite bez kompatibilizera.

Zheng i saradnici su ispitivali σ_f i moduo elastičnosti kompozita na bazi termoplastičnog PP, jednom od najviše korišćenih polimernih materijala, i NMF frakcije [112]. Pratili su uticaj dodatka NMF frakcije na zateznu jačinu kompozita i mehanizam ojačanja, odnosno nastanka i širenja pukotina *in situ* metodom pomoću skenirajućeg elektronskog mikroskopa (SEM). Primećeno je da dolazi do formiranja velikog broja mikro pukotina unutar kompozita, ali da se lom dešava kasnije nego kod čistog PP što znači da NMF frakcija povoljno utiče na ojačanje polimerne matrice (Slika 2.11).



Slika 2. 11. Savojne karakteristike čistog PP i PP/NMF kompozita [112]

Pored toga, radi unapređenja adhezionih sila između NMF frakcije i PP matrice, Zheng i saradnici su izvršili površinsku funkcionalizaciju punila upotrebom silana [68,93]. Modifikovana NMF frakcija umešana je sa PP, zatim je usledila ekstruzija i peletiziranje. Dobijeni peleti su podvrgnuti injekcionom brizganju u kalupe, pri čemu su dobijeni uzorci koji su testirani. Blok šema opisanog procesa je data na Slici 2.12.



Slika 2. 12. Šema dobijanja kompozita PP/NMF [68]

Ispitivanja mehaničkih svojstava su pokazala da su σ_t i σ_f značajno poboljšani dodatkom NMF frakcije do 30 mas.% u PP matricu. Maksimalno povećanje σ_t je bilo 28,4%, Jungovog modula elastičnosti pri zatezanju (E_t) 62,9%, σ_f 87,8% i Jungovog modula elastičnosti pri savijanju (δ) 87,8% u odnosu na čist PP. Iz ovih podataka se primećuje da je rast σ_f i δ znatno veći zbog različite inicijacije/propagacije nastanka defekta/pukotine usled spoljašnjeg opterećenja. Ipak, istovremen rast dva bitna svojstva svakog kompozitnog materijala sa dodatkom NMF frakcije je evidentan što jasno

potvrđuje opravdanost upotrebe ove vrste otpadnog materijala kao ojačavajućeg punila u polimernim matricama.

Kanchanapiya i saradnici su proučavali uticaj NMF frakcije na mehanička svojstva poliest arskih kompozita [113]. Pripremili su više uzoraka različitog sastava kojima su ispitivali zateznu i savojnu jačinu, udarnu žilavost i tvrdoću. Sastav pripremljenih kompozita je prikazan u Tabeli 2.7.

Optimizovanjem količine dodatog vinilnog monomera (stirena), kao i udela i granulacije NMF čestica, došli su do zaključka da kompozit sa 10 mas.% stirena i 50 mas.% sitne NMF frakcije ima najviše vrednosti σ_t (34,7 MPa) i σ_f (46,9 MPa). Suprotno od ovoga, kompozit istog sastava ojačan krupnim NMF česticama ima vrednost ispitivanih mehaničkih karakteristika, σ_t 16,12 MPa i σ_f 33,81 MPa.

Tabela 2. 7. Sastav uzoraka [mas.%] kompozita na bazi poliestra i NMF [113]

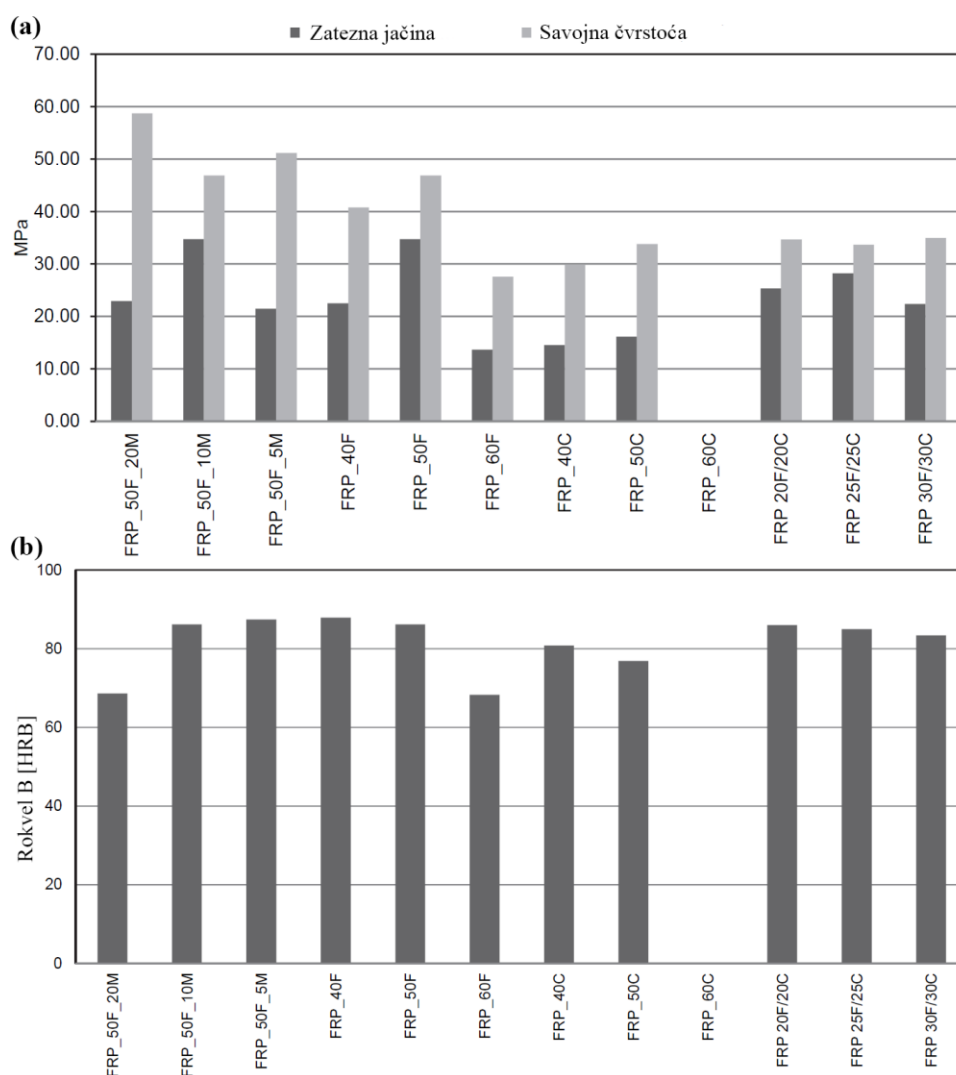
Br.	Uzorak	Poliestarska smola	Aktivator	Stiren	Inicijator	NMF	
						Sitna	Krupna
1	FRP_50F_20M	28,80	0,60	20,0	0,60	50,0	-
2	FRP_50F_10M	38,80	0,60	10,0	0,60	50,0	-
3	FRP_50F_5M	43,80	0,60	5,0	0,60	50,0	-
4	FRP_40F	48,80	0,60	10,0	0,60	40,0	-
5	FRP_50F	38,80	0,60	10,0	0,60	50,0	-
6	FRP_60F	28,80	0,60	10,0	0,60	60,0	-
7	FRP_40C	48,80	0,60	10,0	0,60	-	40,0
8	FRP_50C	38,80	0,60	10,0	0,60	-	50,0
9	FRP_60C	28,80	0,60	10,0	0,60	-	60,0
10	FRP_20F/20C	48,80	0,60	10,0	0,60	20,0	20,0
11	FRP_25F/25C	38,80	0,60	10,0	0,60	25,0	25,0
12	FRP_30F/30C	28,80	0,60	10,0	0,60	30,0	30,0

Na osnovu dobijenih vrednosti se dolazi do zaključka da su međumolekulske interakcije sitnih NMF čestica sa poliestarskom matricom snažnije u poređenju sa kompozitom krupna NMF/poliestarska smola. Pored toga, kompozit sa 60 mas.% krupnih NMF čestica je bilo nemoguće umešati i izliti u kalup zbog povećane viskoznosti.

Uzorci sa obe vrste čestica, sitnim i krupnim, imaju bolja mehanička svojstva u odnosu na kompozite koji sadrži samo krupne NMF čestice. Kombinacija pomenutih NMF frakcija ima za posledicu povećanje gustine uzoraka omogućavajući krupnim

česticama da se bolje povežu, što se reflektuje u poboljšanju mehaničkih svojstava kompozita [113].

Rezultati tvrdoće, određene metodom po Rokvelu B, uzoraka ojačanih sitnim NMF česticama ukazuju da je optimalna količina stirena 5 mas.%, ali na osnovu ostalih testova i procesibilnost samih uzoraka, 10 mas.% predstavlja optimalan udeo stirena u recepturi kompozita. Rezultati tvrdoće kompozita sa krupnim NMF česticama su u skladu sa ostalim mehaničkim svojstvima, odnosno niži su u odnosu na kompozit sitna NMF/poliestar, dok sa obe frakcije imaju tvrdoću u rangu sa onim ojačanim sitnom NMF frakcijom. Na Slici 2.14 prikazani su rezultati mehaničkih svojstava analiziranih kompozita.



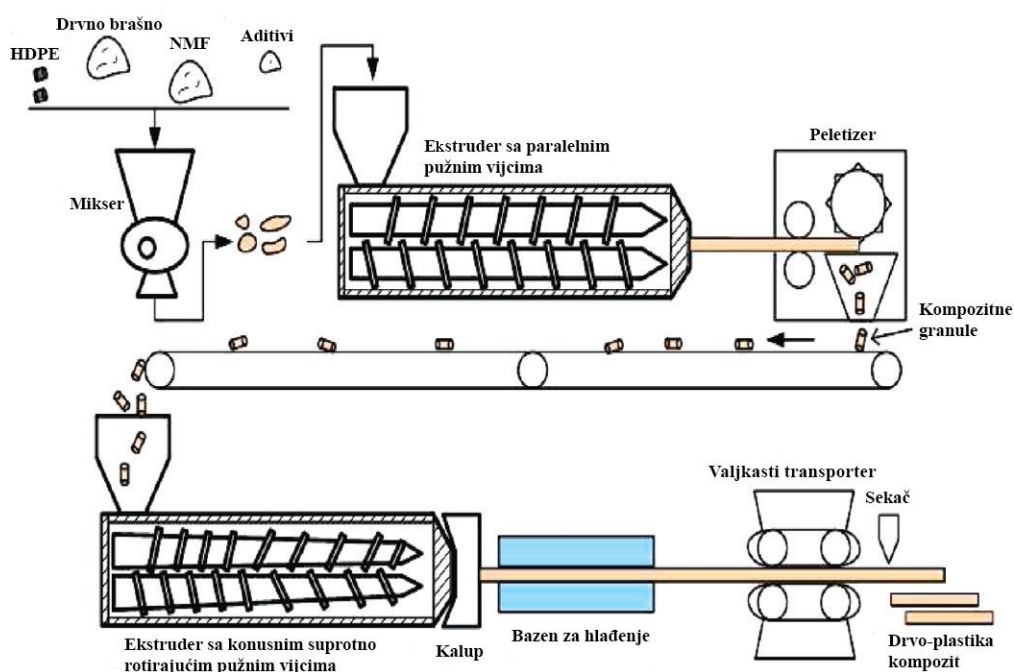
Slika 2. 13. Mehanička svojstva kompozita na bazi poliestra i NMF frakcije, (a) zatezna i savojna čvrstoća, (b) tvrdoća po Rokvelu B

Veoma zanimljivu studiju vezanu za delimičnu supstituciju drvnog brašna kao ojačanja u HDPE matrici su sprovedi Guo i saradnici [114]. Napravili su dva referentna uzorka bez dodatka NMF frakcije od kojih je jedan rupičast, a drugi kompaktni. Nakon toga su pripremili uzorke gde su izvršili zamenu drvnog brašna od 15 mas.% (rupičast) i 40 mas.% (kompaktan) sa NMF frakcijom. Tako dobijene uzorke su podvrgli ubrzanom starenju u više ciklusa i određivali vrednost zatezne i savojne čvrstoće u odnosu na uzorke koji nisu bili izloženi starenju. U Tabeli 2.8 su prikazane recepture za 4 pomenuta uzorka kompozita, dok je njihova priprema prikazana na Slici 2.14.

Tabela 2. 8. Recepture drvo - plastika kompozita (DPK)

Uzorak	Udeo [mas.%]				Tip
	HDPE	Drveno brašno	NMF	Aditivi	
H-0-NMF	35	60	0	5	Rupičast
S-0-NMF	35	60	0	5	Kompaktan
H-15-NMF	35	45	15	5	Rupičast
S-40-NMF	35	20	40	5	Kompaktan

H -hollow; S - solid

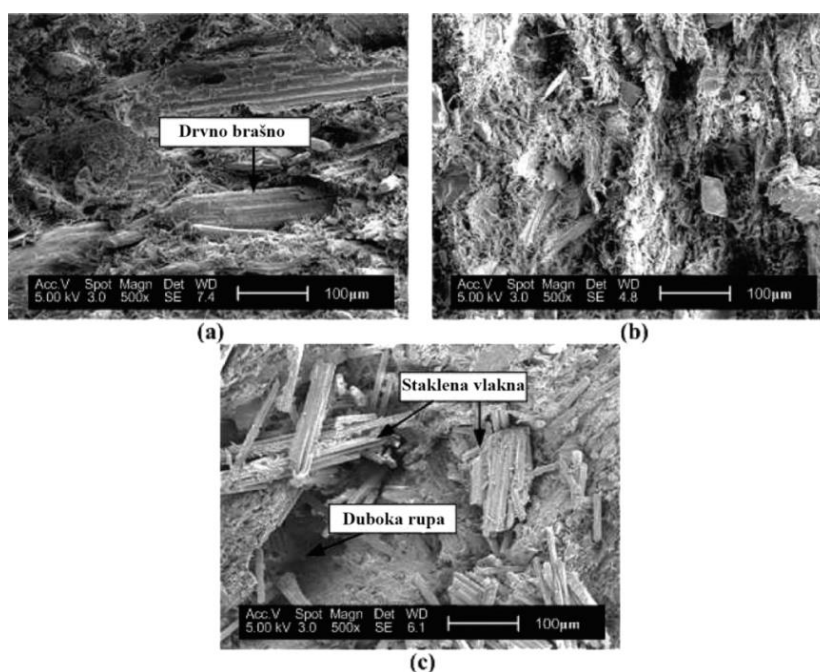


Slika 2. 14. Šema postrojenja za pripremu DPK [114]

Kod uzoraka koji nisu izloženi ubrzanom starenju, H-15-NMF i S-40-NMF, primećuje se poboljšanje σ_t i σ_f u odnosu na H-0-NMF. Razlog tome je prisustvo staklenih vlakana u NMF frakciji koja je bolji ojačavač od drvnog brašna. Savojna

čvrstoća H-15-NMF uzorka, koji je imao najveću vrednost iste, linearno opada od 25,8 MPa do 20,5 MPa nakon 6 ciklusa starenja. Višestruko kvašenje i sušenje materijala uzrokuje pojavu pukotina i slabih mesta unutar kompozita. Dolazi do raskidanja kovalentnih veza u česticama drveta i između njih usled povišene vlažnosti i bubrenja [114]. Blagi rast σ_f se primećuje za uzorke sa NMF, u poređenju sa referentnim uzorkom, S-0-NMF. Promena σ_t pokazuje sličan trend kao σ_f sa tim što se primećuje značajan pad kod uzorka S-40-NMF nakon 2 ciklusa starenja. Udeo od 40 mas.% NMF frakcije uzrokuje aglomeraciju i formiranje koncentrisanog napona unutar materijala što se reflektuje kroz smanjenu zateznu jačinu.

Radi potvrde dobijenih rezultata za savojnu jačinu, urađena je SEM analiza površine loma uzoraka nakon izvršenih testova (Slika 2.15). Na Slici 2.14a je prikazan H-0-NMF gde se vidi sjajan lom bez nekih dubokih pukotina i sa jasno izraženim drvnim brašnom u strukturi. Slika 2.15(c) prikazuje uzorak S-40-NMF gde se vidi da je veza između polimerne matrice i punila (NMF frakcije i drvnog brašna), dosta slaba što za posledicu ima pojavu dubokih pukotina. Suprotno od toga, Slika 2.15(b) prikazuje uorak H-15-NMF gde se vidi dobra, homogena raspodela dva punioca koja doprinosi dobrim mehaničkim karakteristikama kompozita.



Slika 2. 15. SEM mikrografi površine loma nakon testova savojne čvrstoće: (a) H-0-NMF, (b) H-15-NMF i (c) S-40-NMF

2.5 Dinamičko-mehanička svojstva kompozita na bazi NZPE smole

Dinamičko-mehanička analiza (DMA) jedna je od najpreciznijih i najviše korišćenih metoda za analizu viskoelastičnog ponašanja polimernih materijala. Princip ove tehnike se zasniva na merenju viskoelastičnog odgovora ispitivanog uzorka na dejstvo cikličnog (sinusoidalnog) naprezanja [115]. Kod dinamičko-mehaničkih ispitivanja napon ili deformacija se menjaju periodično, najčešće kao sinusna funkcija od vremena. kod viskoznog tela, dejstvo sinusnog napona dovodi do deformacije koja zaostaje za naponom za 90° . Kod viskoznih tela brzina deformacije je proporcionalna naponu, a ne deformacija. Kod polimera dejstvo sinusnog napona dovodi do deformacije koja kasni za naponom za ugao δ ($0 - 90^\circ$). Ovo kašnjenje je uzrokovano relaksacijom segmenata polimernih lanaca. Radi razdvajanja elastičnog i viskoznog odgovora viskoelastičnog materijala na dejstvo sinusnog napona, vektor napona može da se predstavi kao zbir komponentata od kojih je jedna u fazi, a druga izvan faze, odnosno kasni za 90° u odnosu na deformaciju. Odnos napona koji je u fazi sa deformacijom i same deformacije naziva se moduo sačuvane energije, G' . Odnos komponente napona koja nije u vezi sa deformacijom, odnosno fazno je pomeren za ugao od 90° i same deformacije naziva se moduo izgubljene energije, G'' . Odnos ova dva modula se naziva tangens ugla gubitaka, $\tan\delta$ [115,116].

Jedan od glavnih parametara, koji se određuje DMA metodom, predstavlja T_g polimera. T_g predstavlja uzak temperaturni interval u kome dolazi do značajne promene u ponašanju polimernog materijala. Karakteristike koje se značajno menjaju su sledeće: specifična zapremina, specifična toplota, viskoelastična svojstva, toplotna provodljivost i dr. [115]. Ispod T_g polimerni materijal se nalazi u staklastom, a iznad u gumolikom stanju [117]. U staklastom stanju atomi makromolekulskog lanca samo vibriraju oko utvrđenih ravnotežnih položaja. Povećanjem temperature raste amplituda pomenutih vibracija, tako da na T_g dolazi do pokretanja segmenata polimernih lanaca. Iznad T_g , segmenti mogu da ostvare rotaciono, translatorno i difuziono kretanje, a na dovoljno visokim temperaturama kod linearnih polimera javlja se viskozno tečenje kao nepovratna deformacija.

Parametri koji utiču na T_g polimernih materijala su: struktura i polarnost, molarna masa, gustina umreženja, punioci i dr. Prisustvo punioca smanjuje ili povećava T_g , u

zavisnosti od tipa i intenziteta sa polimernom matricom. Ovo se objašnjava pojavom dopunskih relaksacionih procesa koji su u vezi sa uzajamnom interakcijom punilac-polimer. Pojedine studije pokazuju povećanje vrednosti T_g nakon dodatka čađi, SiO_2 ili drugih punioca, dok druge ne ukazuju na promenu T_g . Priroda međupovršinskih interakcija između polimera i čestica punioca može da objasni neke od različitih rezultata koji se odnose na efekat punioca na T_g . DMA ispitivanja se često koriste za proučavanje uticaja čestica punioca na T_g polimera, gde se zaključci donose na osnovu položaja pika temperaturne zavisnosti $\tan\delta$ koji se javlja u oblasti ostakljivanja.

Calvo i saradnici su ispitivali uticaj modifikovanog montmorilonita na viskoelastična svojstva umreženih kompozita na bazi NZPE smole [118]. Na osnovu dobijenih rezultata su zaključili da T_g raste kod svih analiziranih kompozita u odnosu na čistu umreženu NZPE smolu i to od 3,6% do 14,4% u zavisnosti od udela punila. Moduo sačuvane energije je bio veći u odnosu na čistu smolu i u oblasti gumolikog ponašanja je imao veću vrednost sa porastom udela punila. Na osnovu ovih rezultata, došli su do zaključka da je gustina umreženja analiziranih kompozita velika budući da je proporcionalna sa vrednosti modula sačuvane energije u oblasti platoa gumolikog ponašanja. Morote-Martínez i saradnici su ispitivali uticaj silicijum(IV)-oksida (SiO_2) na viskoelastična svojstva umreženih nanokompozita na bazi NZPE smole. Na osnovu vrednosti $\tan\delta$ od temperature zaključili su da dodatak SiO_2 nanočestica povećava T_g NZPE smole zbog uspostavljanja interakcija nanočestica sa NZPE matricom. Takođe, jasno se uočava da sa porastom udela nanočestica T_g kompozita raste [119]. Postoji još dosta studija vezanih za DMA karakteristike raznih vrsta kompozita [18,120], ali pregledom literaturnih izvora podaci za NZPE/NMF kompozite nisu pronađeni.

2.6 Termička svojstva kompozita na bazi NZPE smole

Termička svojstva kompozitnih materijala ispituju se primenom termogravimetrijske analize (TGA) i diferencijalne skenirajuće kalorimetrije (DSC) predstavljaju jedan od najvažnijih faktora za njihovo procesuiranje i primenu [110]. Termičkom analizom određuju se fizičko-hemijska svojstva materijala kao funkcija temperature i/ili vremena, pri čemu se uzorak izlaže određenom temperaturnom režimu u odgovarajućoj atmosferi. Rezultati termičkih analiza se koriste za ocenu stabilnosti

materijala u određenom temperaturnom intervalu, kao i za kvantitativna i kvalitativna određivanja prisutnih faza [29].

TG je dinamička metoda kontinualnog određivanja promene mase ispitivanog uzorka u zavisnosti od temperature, pri konstantnoj brzini zagrevanja ili pri konstantnoj temperaturi u zavisnosti od vremena. Primenom TG metode moguće je odrediti sledeće parametre: udeo vlage i lako isparljivih niskomolekulskih supstanci, udeo neorganskih punioca, termičku stabilnost ispitivanog uzorka u različitim uslovima (N_2 , O_2 , vazduh) i dr. [116].

DSC metoda se zasniva na merenju energije koju je neophodno dovesti materijalu da bi temperaturna razlika ispitivanog i referentnog uzorka za sve vreme izvođenja eksperimenta bila jednaka nuli. Merenje se izvodi tako što se referentni i merni uzorak smeštaju u termički izolovane delove merene ćelije peći pri čemu se uzorci zagrevaju uz linearnu promenu temperature sa vremenom. Instrument meri količinu dovedene toplote u jedinici vremena, mJ/s, a na termogramu se dobijeni rezultati prikazuju u obliku zavisnosti mJ/s, mW/mg ili c_p , od temperature ili vremena.

Hong i Su su u svom istraživanju prikazali uticaj dodatka samlevenih i prosejanih štampanih ploča NZPE matrici na mehanička i termička svojstva dobijenih kompozita [8]. Pripremili su 5 uzoraka, 1 bez ŠP (referentni uzorak) i 4 u kojima su varirali udeo ŠP i drugih punila ($CaCO_3$ i MgO) u NZPE smoli. Termička svojstva su pratili tokom umrežavanja kompozita DSC analizom i zaključili da dodatak samlevenih ŠP utiče na slobodno radikalske reakcije koje se dešavaju tokom umrežavanja NZPE smole. Entalpija reakcije i T_g za referentni uzorak imaju najveću, odnosno najmanju vrednost što ukazuje na veliku pokretljivost reaktivnih centara i brže odigravanje reakcije umrežavanja. Dodatak ŠP blokira pokretljivost i smanjuje udeo reaktivnih segmenata u ukupnoj masi materijala što se odražava na povećanje T_g i smanjenju toplote egzotermne reakcije (Tabela 2.9). Pretpostavljeni mehanizam uticaja je da ŠP privlače polarne grupe iz strukture NZPE smole usled čega se povećava viskoznost materijala i dolazi do ometanja kontakta reaktivnih grupa što se odražava na smanjenje toplote umreženja.

Tabela 2. 9. Karakteristike umrežavanja kompozita NZPE/ŠP praćene DSC analizom [8]

Udeo ŠP*	ΔH [J/g]	n	k [1/min]	T_g [°C]
0	286,5±6,3	1,49	0,125	105±3
100	243,2±10,0	1,09	0,081	116±5
100	221,1±12,7	1,11	0,078	112±8
100	248,0±7,1	1,13	0,090	111±6
100	241,3±9,4	1,04	0,072	119±4

2.7 Otpornost kompozita na bazi NZPE smole na dejstvo otvorenog plamena

Veoma slaba vatrootporna svojstva ograničavaju upotrebu NZPE smole u oblastima gde postoji rizik od požara [121]. Postoje razni tipovi retardera gorenja kao što su mineralni, fosforni, azotni i najzastupljeniji halogeni na bazi broma i hlora, koji se dodaju u recepturu NZPE smole (aditivni) ili se hemijski vezuju za smolu (reaktivni) [122–124]. Dodatak 18,1 mas.% reaktivnog retardera gorenja (6h-dibenzo[c,e][1,2]oksafodforin-6-ilmetil)-P-oksid-butandiolne kiseline NZPE smoli doprinosi značajnom poboljšanju samogasivosti materijala, svrstavajući ga u V-0 kategoriju prema UL-94 standardnom testu [125]. UL-94 standardni test je metoda za merenje brzine gorenja polimernih materijala. Na osnovu otpornosti na gorenje polimernih materijala nakon izlaganja otvorenom plamenu u trajanju od 10 s, postoje tri kategorije gorivosti:

- V-0 - materijal se spontano gasi tokom perioda do 10 s nakon uklanjanja plamena;
- V-1 - materijal se spontano gasi tokom perioda do 30 s nakon uklanjanja plamena;
- V-2 - materijal se spontano gasi tokom perioda do 30 s nakon uklanjanja plamena i dolazi do sagorevanja vate postavljene ispod uzorka zbog kapanja otopljenog materijala.

Razlog za poboljšanje gorivosti ogleda se u tome što prilikom dejstva plamena dolazi do formiranja termički stabilnih polifosfata koji pospešuju stvaranja debelog zaštitnog sloja čađi (karbonizaciju) na površini materijala. Fosforni retarderi gorenja se često kombinuju sa mineralnim supstancama radi postizanja sinergetskog efekta u smanjenju brzine gorenja polimernih materijala. U tu svrhu se najčešće koristi aluminijum(III)-hidroksid (ATH), kao nereaktivni retarder gorenja. Glavni nedostatak ATH je potreba

za ugradnjom velike količine, preko 60 mas.%, u polimerni materijal, što otežava procesibilnost i slaba mehanička svojstva kompozita [126,127].

2.8 Skupljanje kompozita na bazi NZPE smole tokom umrežavanja

U toku procesa umrežavanja kompozita često dolazi do skupljanje materijala, koje može biti od 7-10%, što uzrokuje ozbiljne operativne i proizvodne probleme kao što su slab kvalitet površine i teška dimenziona kontrola [128]. Skupljanje je rezultat nehomogenosti materijala uzrokovane prisustvom punila, slabim odvođenjem toplote iz kalupa i reorganizacije polimernih segmenata tokom umrežavanja [129]. Glavni razlozi za pojavu skupljanja polimernih materijala tokom procesa umrežavanja su: termički i/ili hemijski, ali oba su povezana sa prenosom toplote [130]. Skupljanje se dešava pre početka solidifikacije (tačke želiranja) dok je materijal još tečljiv i raste sa stepenom konverzije monomera, odnosno napredovanjem reakcije umrežavanja [131].

Dodatak punila različite veličine čestica i fizičko-hemijskih svojstava, može se upotrebiti za kontrolu i modifikaciju procesa umrežavanja usled interakcija na međupovršini punilo/polimerna matrica. Razlike u koeficijentima toplotne ekspanzije punila i polimerne matrice uzrokuju skupljanje polimera kao rezultat apsorpcije toplote oslobođenje pri reakciji umrežavanja, a zatim hlađenja materijala. Punila imaju mali koeficijent toplotnog širenja i zato se često koriste za kontrolu skupljanja kompozitnih materijala [132].

Procesi skupljanja i strukturne adaptacije izazvane tim fenomenom, uzrokuju pojavu zaostalih napona koji dovode do mikro i marko defekata i slabih mehaničkih svojstava materijala. Zaostali naponi uzrokuju pojavu deformacija, promenu oblika i iniciraju početak stvaranja pukotina koje dovode do loma ili kidanja materijala [133]. Defekti na mikronskom nivou se teško detektuju i dovode do narušavanja mehaničkih svojstava finalnih proizvoda tokom primene. Određivanje stepena skupljanja materijala je veoma bitno za dizajniranje kalupa radi kontrole dimenzija finalnog proizvoda.

Radi kompenzovanja skupljanja kompozita tokom umrežavanja, u recepturu se dodaju razni dodaci, a najčešće tzv. nisko profilni aditivi (*eng. Low Profile Additives - LPA*) [16]. U pitanju su nereaktivni termoplastični materijali koji najčešće zahtevaju povišenu temperaturu za uspešnu kontrolu skupljanja kompozita. Efekat neorganskih i

organskih punila na kontrolu skupljanja kompozita je retko proučavan, tako da za sistem NZPE/NMF frakcija iz otpadnih štampanih ploča ne postoje literaturni podaci na ovu temu.

3. EKSPERIMENTALNI DEO

3.1 Materijali i korišćene hemikalije

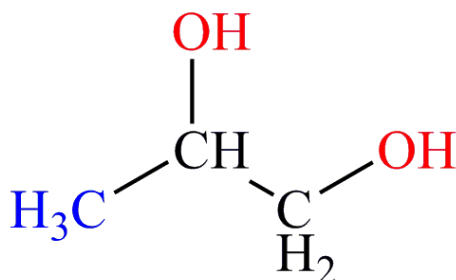
Otpadne štampane ploče, mehanički predtretirane, nabavljene su od kompanije koja se bavi reciklažom e-otpada, SET Reciklaža d.o.o. iz Beograda. Depolimerizacija PET-a izvršena je upotrebom PG, nabavljenim od proizvođača Sigma Aldrich. Depolimerizacija PET-a i polikondenzacija sa AMK katalizovana je sa TBT proizvođača Sigma Aldrich. Inhibitor reakcije polimerizacije – hidrohinon (HQ), AMK, rastvarači tetrahidrofuran (THF), toluen i stiren nabavljeni su od proizvođača Sigma Aldrich i korišćene su bez daljeg prečišćavanja. Za sintezu sistema za poboljšanje otpornosti na gorenje korišćene su sledeće hemikalije: fosfor oksihlorid (FOH), etilen diamin (EDA), piridin, alil alkohol i aluminijum(III)-nitrat nonhidrat ($\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$) nabavljeni su od proizvođača Sigma Aldrich. Za hemijsku funkcionalizaciju NMF čestica, kao i određivanje kvalitativno-kvantitativnog sastava površinskih grupa korišćene su sledeće supstance nabavljene od Sigma Aldrich: sumporna kiselina (H_2SO_4), azotna kiselina (HNO_3), natrijum(I)-hidroksid (NaOH), kalijum(I)-permanganat (KMnO_4), hlorovodonična kiselina (HCl), natrijum(I)-karbonat (Na_2CO_3), natrijum(I)-hidrogen karbonat (NaHCO_3) i kalcijum(II)-hlorid (CaCl_2). Kao katalizator umrežavanja kompozita korišćen je metiletilketon-peroksid (MEKP), a kao aktivator kobalt-oktoat (Co-oct) proizvođača Sigma Aldrich.

3.2 Sinteza NZPE smola iz otpadnog poli(etilen tereftalata)

3.2.1 Katalitička depolimerizacija poli(etilen tereftalata)

Za sintezu NZPE smola korišćen je otpadni PET, sakupljen od odbačenih flaša samlevenih na sitne komade (oko 0,5x0,5 cm) koji su zatim isprani etanolom i dihlometanom radi uklanjanja nečistoća i tragova adheziva (RKS Kompoziti d.o.o, Čelarevo). Kao diolna komponenta u reakciji katalitičke depolimerizacije (glikolize)

PET-a korišćen je PG, a kao katalizator TBT visoke čistoće. Strukturna formula PG prikazana je na Slici 3.1.



Slika 3. 1. Hemijska struktura 1,2-propilen-glikola (PG)

a) Katalitička depolimerizacija PET

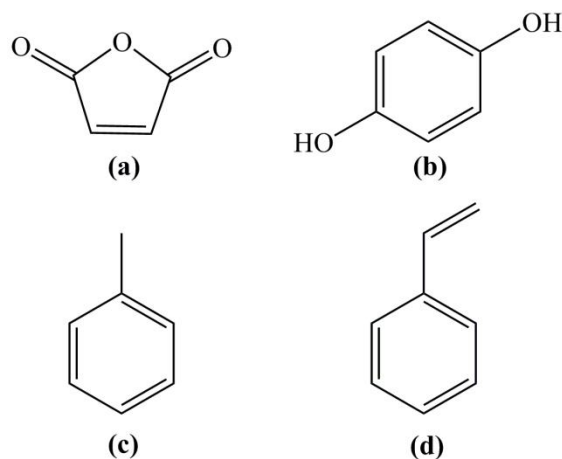
Glikoliza PET-a je izvršena klasičnom metodom [9,23]. Odmerene količine osušenog PET-a (100,0 g), PG (157,0 g) i TBT (0,285 ml) su šaržirane u četvorogrli balon od 1 l, koji je opremljen mehaničkom mešalicom, termometrom, kondenzatorom i uvodnikom za azot. Reakcija depolimerizacije vođena je 6 sati na 210 – 220 °C bez izdvajanja etilen-glikola (EG).

3.2.2 Polikondenzacija glikolizata poli(etilen tereftalata) sa anhidridom maleinske kiseline

Sinteza NZPE smola je izvedena reakcijom polikondenzacije u masi između diolne komponente, glikolizata PET-a i AMK. Strukturne formule komponenta korišćenih za sintezu NZPE smola prikazane su na Slici 3.2.

Nakon glikolize PET-a, reakciona smeša je pothlađena do 90 °C, a zatim su AMK (192 g) i polovina od ukupne količine HQ (0,038 g), rastvorenog u metanolu, dodati u reaktor. Potrebna količina AMK određena je na osnovu teorijske vrednosti hidroksilnog broja (HB). Na aparaturu je dodatno postavljen Din-Štarkov nastavak i temperatura u reaktoru je podignuta na 115 °C, nakon čega je nastavljeno sa zagrevanjem reakcione smeše brzinom od 15 °C/h. Kada temperatura u reaktoru dostigne 150 °C, dolazi do otvaranja prstena AMK i započinjanja reakcije polikondenzacije što se manifestovalo izdvajanjem vode, kao sporednog proizvoda. Da bi se uklonila izdvojena voda i

favorizovala reakcija polikondenzacije, u reaktor je dodato 2 mas.% toluena. Zatim je, istom brzinom, nastavljeno povećanje temperature do 210 °C. Povremeno je reakcionoj smeši dodavan toluen, 1 mas.%, što pospešuje brže izdvajanje vode. Nakon jednog časa reakcije na 210 °C, uzet je uzorak za određivanje KB. Reakcija je zaustavljena kada je vrednost KB pala ispod 30 mg KOH/g. Nakon završetka reakcije, reakciona smeša je pothlađena do 120 °C i druga polovina HQ je dodata u reaktor. Radi uklanjanja zaostale vode, toluena i drugih lako isparljivih komponenta, izvršena je vakuumaska destilacija. Zatim je dobijena smola rastvorena u stirenu (33 mas.% stirena u odnosu na ukupnu količinu smeše) uz snažno mešanje radi homogenizacije sistema. Rezerva stirena od 7 mas.% (konačan maseni odnos poliestra i stirena je 60:40 u NZPE smoli) je ostavljena radi lakše pripreme kompozitnih materijala, odnosno dispergovanja NMF frakcije.



Slika 3. 2. Strukturne formule komponenti korišćenih u sintezi NZPE smola: (a) AMK (anhidrid maleinske kiseline), (b) hidrohinon (inhibitor polimerizacije), (c) toluen (azeotropski agens) i (d) stiren (rastvarač i monomer za umrežavanje)

3.3 Dobijanje NMF frakcije iz otpadnih štampanih ploča

Otpadne ŠP, prethodno oslobođene eksternih komponenti (baterije, kondenzatori i dr.) su samlevene u Mewa QZ-dekompozoru opremljenim magnetnim separatorom radi odvajanja feromagnetičnih materijala (Fe, Ni i dr.). Tako dobijeni krupni komadi ŠP su dalje samleveni u šrederu sa rotirajućim sečivima marke Meccano Plastica. Na taj način je dobijen sitan neuniforman materijal koji je prosejan pomoću Retsch Vibratory Sieve Shaker AS 200 sita. Tri NMF frakcije sa dimenzijama ispod 100 µm su odabrane kao

punilo za NZPE matricu: < 36 μm - NMF1, 36-63 μm - NMF2 and 63-100 μm - NMF3. Radi uklanjanja zaostalih tragova magnetičnih materijala, izvršena je dodatna magnetna separacija uz pomoć dva permanentna magneta od po 100 g.

3.4 Površinska funkcionalizacija NMF frakcije

Za površinsku funkcionalizaciju čestica izabrana je NMF1 frakcija, u kojoj je veličina čestica ispod 36 μm . Dva glavna razloga za tretman pomenute frakcije su prečišćavanje i aktivacija površine iste. Prečišćavanje je urađeno radi uklanjanja zaostalih tragova metala uz istovremeno kontrolisano nagrizanje čestica što povećava njihovu hrapavost, odnosno aktivnu površinu. Aktivacija i funkcionalizacija NMF čestica je izvedena oksidacijom već prisutnih hidroksilnih grupa na površini čestica prema proceduri preuzetoj iz literature [134], a koja je modifikovana radi kontrole zapremine i koncentracije nagrizaćućih agenasa, sa ciljem da se smanji negativan uticaj primenjene tehnike na životnu sredinu. Na taj način su dobijene modifikovane *NMFO_n* čestice, gde *O* označava oksidaciju, a *n* tip primenjenog postupka funkcionalizacije. Funkcionalizacija čestica je izvedena na sledeći način: **NMFO_1**: KMnO_4 (0,5 g) je rastvoreno u 20 ml 10% H_2SO_4 . NMF1 frakcija (1 g) je dispergovana 30 min u 20 ml 10% H_2SO_4 upotrebom ultrazvučnog kupatila (Bandelin electronic, Berlin, Germany, power 120 W, frequency 35 kHz), nakon čega je smeša zagrevana do 70 °C. Zatim je prethodno pripremljeni kiseli rastvor KMnO_4 polako dodavan u disperziju NMF1 frakcije. Celokupna smeša je održavana na temperaturi od 70 °C, 2 h uz refluks. Nakon završetka reakcije, u reakcionu smešu je sipano 2 ml 10% HCl da bi se neutralisao sporedni proizvod, MnO_2 . **NMFO_2**: NMF1 (1 g) je dispergovano na 40 °C, 30 min. u 15 ml 10% vodenog rastora smeše kiselina ($\text{H}_2\text{SO}_4/\text{HNO}_3$, v/v 2:1). **NMFO_3**: NMF1 (1 g) je dispergovano u 10 ml 10% HNO_3 uz refluks na 80 °C, 40 min. **NMFO_4**: NMF1 (1 g) je dodato u 12 ml 10% NaOH i dispergovano na 80 °C, 4 h. Svi dobijeni proizvodi prečišćeni su ispiranjem destilovanom vodom i filtracijom. Nakon ispiranja i filtriranja, oksidovane NMF1 mikro-čestice su sušene u vakuum sušnici na 80 °C, 2 h. Dobijeni kiseli rastvori (pH u opsegu 3,0-4,2; *NMFO*_(1-3)) su neutralisani sa 20% NaOH , dok je bazni rastvor (pH 12,0; *NMFO_4*) neutralisan sa 15% HCl do pH 7,0-7,5.

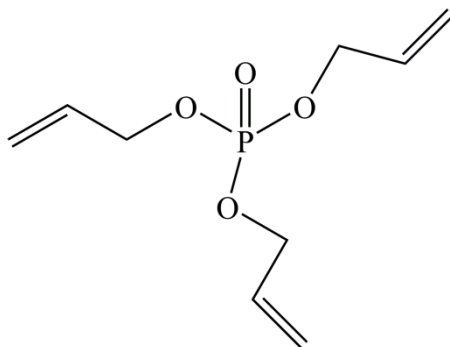
Nakon toga, CaCl_2 je dodat (samo za NMFO_1 i NMFO_2), rastvori su filtrirani, zakišeljani do pH 5,5-6,0 i analizirani na sadržaj katjona i anjona i organskih jedinjenja.

3.4.1 Kvantitativno-kvalitativno određivanje površinskih grupa na oksidovanim NMF1 mikro-česticama

Kvantitativno-kvalitativno određivanje površinskih funkcionalnih grupa NMF čestica je određeno korišćenjem Boemove potencimetrijske titracije [135]. Oksidovane NMF mikro-čestice (125 mg) su sipane u normalan sud od 50 ml zajedno sa 12,5 ml sledećih 0,1M rastvora: NaOH, Na_2CO_3 , NaHCO_3 i HCl. Normalni sudovi su zatvoreni, sadržaj u njima dobro promućkan, ostavljen da stoji 24 h i onda filtriran vakuumom. Po 10 ml svakog rastvora je titrisano uz pomoć standardnih rastvora NaOH i HCl i praćena je promena pH. Pretpostavlja se da NaOH neutrališe karboksilne, laktonske i fenolne grupe; Na_2CO_3 karboksilne i laktonske, a NaHCO_3 samo laktonske. Sadržaj fenolnih grupa je određen iz razlike nakon neutralizacije pomoću NaOH i Na_2CO_3 [135]. Sadržaj kiselih grupa (karboksilnih, laktonskih i fenolnih) je određen titracijom sa 0,1M NaOH, dok su bazne grupe određene iz rezultata titracije sa 0,1M HCl.

3.5 Sinteza sistema za poboljšanje otpornosti na gorenje kompozita sa netretiranim NMF mikro-česticama

Radi dobijanja kompozitnih materijala poboljšanih vatrostalnih karakteristika, sintetisana su dva tipa retardera gorivosti, TAF i ATH. Sinteza TAF je izvršena prema proceduri preuzetoj iz literature [136] na sledeći način: 69 g suvog alil alkohola, 69 g toluena i 81,5 g piridina je šaržirano u trogri balon sa termometrom, levkom za ukapavanje i CaCl_2 cevčicom. Nakon pothlađivanja reakcione smeše do $-10\text{ }^\circ\text{C}$, u reaktor je polako uz konstantno mešanje dodato 51 g FOH u 43 g toluena. Tokom ukapavanja pomenutog sistema, temperatura u reakcionoj smeši raste i potrebno ju je održavati između 0 i $5\text{ }^\circ\text{C}$. Nakon završetka reakcije, dobijeni proizvod je filtracijom izdvojen od formiranog belog taloga, piridin hidrohlorida. Višak toluena je uklonjen vakuum destilacijom, a dobijeni TAF prečišćen aktivnim ugljem. Dobijeni proizvod je žuto obojena tečnost. Na Slici 3.3 je prikazana hemijska struktura TAF.



Slika 3. 3. Hemijska struktura trialil fosfata (TAF)

Sinteza ATH je izvedena na sledeći način: u erlenmajer od 500 ml je sipano 10 g $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ i rastvoreno u 300 ml destilovane vode. U dobijen rastvor je dodavan EDA, radi taloženja ATH, dok pH rastvora nije dostigla vrednost 8. Dobijeni proizvod je filtriran i sušen liofilizacijom.

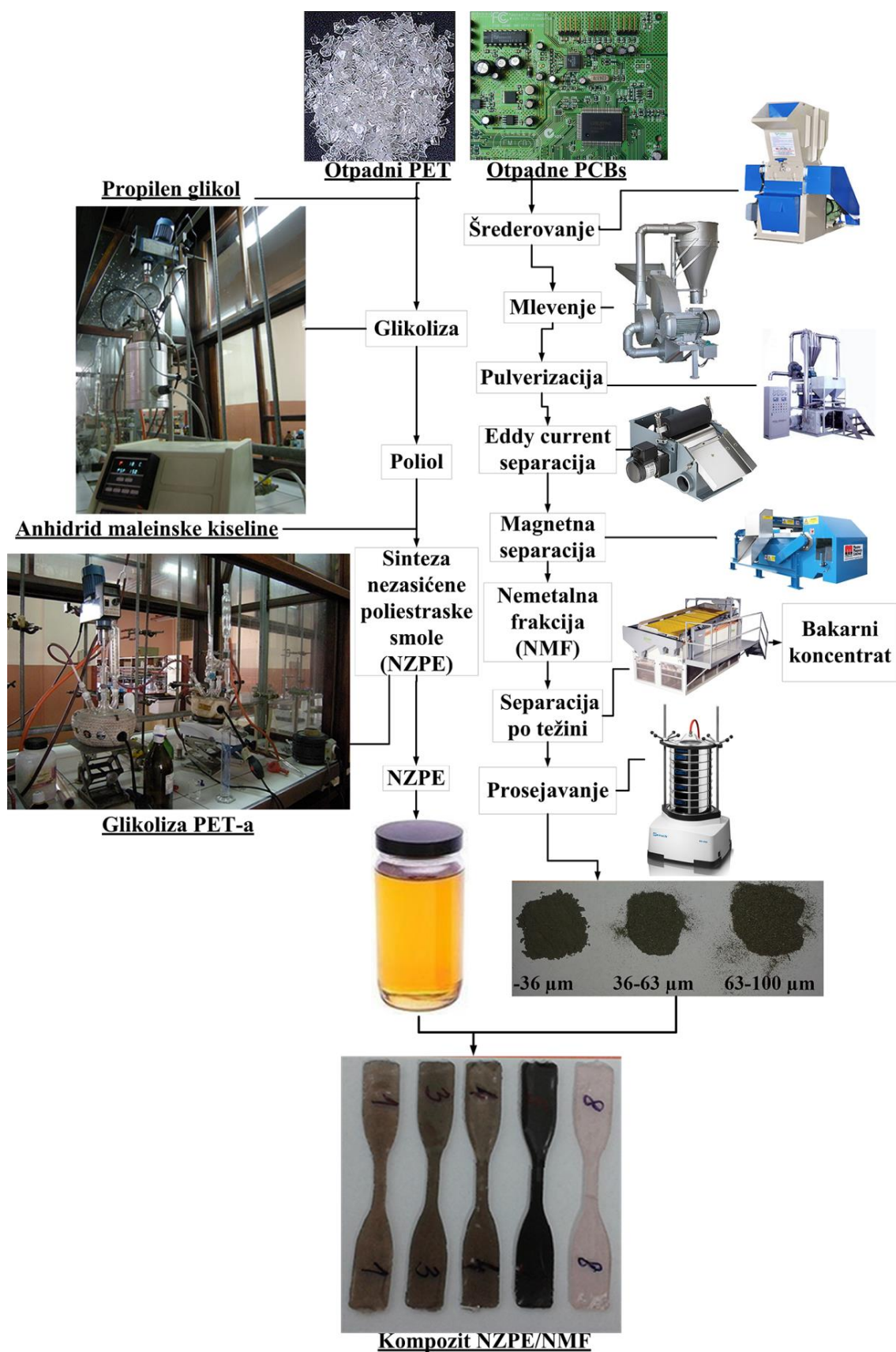
3.6 Priprema kompozita

Količine NMF frakcija korišćene za pripremu kompozita na bazi NZPE i netretiranih i oksidovanih NMF mikro-čestica prikazane su u Tabeli 3.1. Čestice punila su prvo ultrazvučno dispergovane 10 min u stirenu (7 mas.% u odnosu na NZPE). Radi sprečavanja isparavanja stirena, u ultrazvučno kupatilo je povremeno dodavan led. Nakon toga je dodavana NZPE smola u tri jednake porcije po 1 g (ukupno 3 g) i celokupna smeša je homogenizovana 10 min na magnetnoj mešalici. Kada je dodata celokupna količina NZPE smole, u dobijenu smešu su dodati aktivator, Co-oct (0,5 mas.% u odnosu na celokupnu smešu) i katalizator MEKP (1,5 mas.% u odnosu na celokupnu smešu) uz energično mešanje (800 rpm) 1 min. Dobijena smeša je sipana u teflonski kalup gde je umrežavala na sobnoj temperaturi 4 h, a nakon toga je usledilo dodatno zagrevanje 2 h na 50 °C radi otparavanja neproreagovalog stirena i dodatnog umrežavanja.

Tabela 3. 1. Recepture pripremljenih kompozita

Kompozit	Veličina NMF mikro- čestica, [μm]	Udeo NMF mikro- čestica, [mas.%]
NZPE/NMF1(<i>a-f</i>)	(1) < 36	(a) 0,10
		(b) 0,25
		(c) 0,50
		(d) 1,0
		(e) 10,0
		(f) 20,0
NZPE /NMF2(<i>a-d</i>)	(2) 36-63	(a) 0,10
		(b) 0,25
		(c) 0,50
		(d) 1,0
NZPE /NMF3(<i>a-d</i>)	(3) 63-100	(a) 0,10
		(b) 0,25
		(c) 0,50
		(d) 1,0
NZPE /NMFO_1(<i>a-e</i>)	(4) < 36	(a) 0,10
		(b) 0,25
		(c) 0,50
		(d) 1,0
		(e) 2,0
NZPE /NMFO_2(<i>a-e</i>)	(5) < 36	(a) 0,10
		(b) 0,25
		(c) 0,50
		(d) 1,0
		(e) 2,0
NZPE /NMFO_3(<i>a-e</i>)	(6) < 36	(a) 0,10
		(b) 0,25
		(c) 0,50
		(d) 1,0
		(d) 2,0
NZPE /NMFO_4(<i>a-e</i>)	(7) < 36	(a) 0,10
		(b) 0,25
		(c) 0,50
		(d) 1,0
		(e) 2,0

Priprema kompozita sa dodatkom sistema za poboljšanje vatrostalnih karakteristika materijala je urađena na sličan način. Pripremljena su tri različita tipa kompozita sa netretiranom NMF1 frakcijom sa dodatkom TAF i ATH: NZPE/NMF1(*f*)/TAF(*m*), NZPE/NMF1(*f*)/ATH(*p*) i NZPER/NMF1(*f*)/TAF(*m*)/ATH(*p*). Indeksi (*m*) i (*p*) se odnose na udeo TAF i ATH u kompozitima: 10 (*m*1), 15 (*m*2), 20 (*m*3) i 5 (*p*1), 7,5 (*p*2), 10 (*p*3) mas.%, redom. Sinteza NZPE smole, tretman otpadnih ŠP i priprema kompozita je prikazana na Slici 3.4.



Slika 3. 4. Šema pripreme NZPE/NMF kompozita

3.7 Merenje skupljanja kompozita tokom umrežavanja

Uticaj funkcionalizacije NMF mikro-čestica na skupljanje kompozita tokom umrežavanja je mereno i upoređivano sa rezultatima dobijenim za čistu NZPE smolu i kompozit ojačan NMF1 frakcijom. Po dva uzorka za svaki odabrani kompozit i čistu NZPE smolu izliveno je u teflonske kalupe prečnika 10 mm i debljine 2 mm. Gornja površina svakog uzorka je prekrivena finim belim i crnim sprejem radi dobijanja obrasca sa jakim kontrastom pogodnim za analizu slike. Kalupi sa uzorcima su postavljeni horizontalno na ravan sto ispod sistema kamera uperenih prema njima, a digitalne slike se dobijaju odmah nakon postavljanja uzoraka ispod kamera. Nova slika je pravljena na svakih 20 s tako da je tokom procesa umrežavanja, koji je trajao 20 min, za svaki uzorak dobijeno po 60 slika. Slike su analizirane specijalizovanim softverom (Aramis 6.2.0) gde su dobijeni podaci za von Mizesovu deformaciju, ϵ , koja predstavlja kriterijum za analizu 3D deformacije ispitivanih uzoraka u sva tri pravca, x, y i z [137]. Von Mizesova deformacija je određena prema jednačini 3.1:

$$\epsilon = \frac{2}{3} \sqrt{\frac{3(e_{xx}^2 - e_{yy}^2 + e_{zz}^2)}{2}} + \sqrt{\frac{3(Y_{xy}^2 + Y_{yz}^2 + Y_{yz}^2)}{2}} \quad (3.1)$$

gde su e_{ij} komponente deformacije sa definisanom pozicijom u odnosu na odabrani koordinatni sistem xyz, dok Y_{ij} predstavljaju vrednosti određenih deformacija kao dupliranih vrednosti e_{ij} [138]. Do sada se ova metoda uglavnom primenjivala za određivanje skupljanja kompozita koji se koriste kao dentalni materijali [139].

3.8 Metode karakterizacije mikro-čestica, polimerne matrice i kompozita

3.8.1 Određivanje vrednosti kiselinskog broja i vremena želiranja

Vrednost KB određena je prema standardnoj metodi ASTM D3644. KB predstavlja masu KOH izraženu u mg koja je potrebna za neutralizaciju slobodnih kiselinskih grupa u jednom gramu uzorka. Prema primenjenoj metodi, odmerena masa uzorka se rastvori u 50,0 cm³ smeše izopropanol/toluen (50/50 v/v) i doda rastvor fenolftaleina u etanolu, koncentracije 10 g/dm³. Nakon potpunog rastvaranja uzorak se titriše rastvorom KOH molske koncentracije 0,5 mol/dm³ do promene boje u svetloružičasto. Kiselinski broj se određuje prema jednačini 3.2:

$$KB = \frac{56,1 \cdot c \cdot V}{m_0} \quad (3.2)$$

gde je: V – zapremina standardnog rastvora KOH ($c = 0,5 \text{ mol/dm}^3$) utrošenog za titraciju, izražena u mililitrima; c – molarna koncentracija standardnog rastvora KOH, m_0 – odmerena masa uzorka izražena u gramima. Vreme želiranja uzorka određeno je na osnovu egzoterme umrežavanja prema standardnoj metodi ASTM D 2471-99.

3.8.2 Nuklearno magnetno rezonantna spektroskopija (NMR)

¹H i ¹³C NMR spektri NZPE smole snimljeni su u deuterisanom hloroformu (CDCl₃) na Varian-Gemini 200 spektrometru. ¹H NMR spektri snimljeni su na 200 MHz, dok su ¹³C NMR spektri snimljeni na 50 MHz.

3.8.3 Infracrvena spektroskopija sa Furijeovom transformacijom (FTIR)

FTIR spektroskopska analiza je nedestruktivna metoda na osnovu čijih se rezultata može diskutovati hemijski sastav, mikroskopska struktura materijala i u određenom obimu intenzitet interakcija između molekula polimernih lanaca [140]. Infracrveni spektri sa Furijeovom transformacijom (FTIR) NMF mikro-čestica, NZPE, TAF, ATH snimani su u transmisionom modu, između 400 i 4000 cm^{-1} , pri rezoluciji od 4 cm^{-1} , pomoću FTIR Bomem spektrometra (*Brown & Hartmann*). Uzorci su usitnjeni i umešani sa kalijum(I)-bromidom (KBr) (1–2 mas.% materijala u odnosu na KBr). KBr pločice sa umešanim uzorkom su pripremljene na laboratorijskoj hidrauličnoj presi.

3.8.4 Skenirajuća elektronska mikroskopija (SEM) i analiza slike

Morfološke karakteristike netretiranih, oksidovanih NMF mikro-čestica i snimci preloma nakon ispitivanja zatezne čvrstoće kompozita su dobijene pomoću skenirajućeg elektronskog mikroskopa. Mikrografi netretiranih NMF mikro-čestica dobijeni su na skenirajućem elektronskom mikroskopu *SEM JEOL JSM 6610LV* sa uređajem za energetsku disperzivnu spektroskopiju X-zračenja (*EDS, model: X-Max Large Area Analytical Silicon Drift connected with INCA Energy 350 Microanalysis*). Morfološka karakterizacija oksidovanih NMF mikro-čestica i kompozita izvršena je na skenirajućem elektronskom mikroskopu sa snopom (*eng. Field Emission Gun - Scanning Electron Microscope - FEG-SEM*) Tescan Mira3 pri naponu od 20 kV. Dobijene SEM slike obe vrste NMF mikro-čestica su poslužile za detaljnu analizu morfologije pomoću Image ProPlus softvera. Raspodela veličine čestica u oksidovanim NMF frakcijama je određena optičkim mikroskopom u sprezi sa laserskim analizatorom veličine čestica (*eng. Particle Size Analyzer - PSA*) Mastersizer 2000.

3.8.5 Termogravimetrijska analiza (TGA)

Termička stabilnost nemodifikovanih čestica mikro punila kao i odgovarajućih polimernih kompozita ispitivana je na uređaju *Seteram Setsys Evolution-1750*

instrument. Nekoliko miligrama uzorka je zagrevano do 600 °C sa brzinom zagrevanja od 10 °C/min u inertnoj atmosferi azota (protok 20 cm³/min).

3.8.7 Diferencijalna skenirajuća kalorimetrija (DSC)

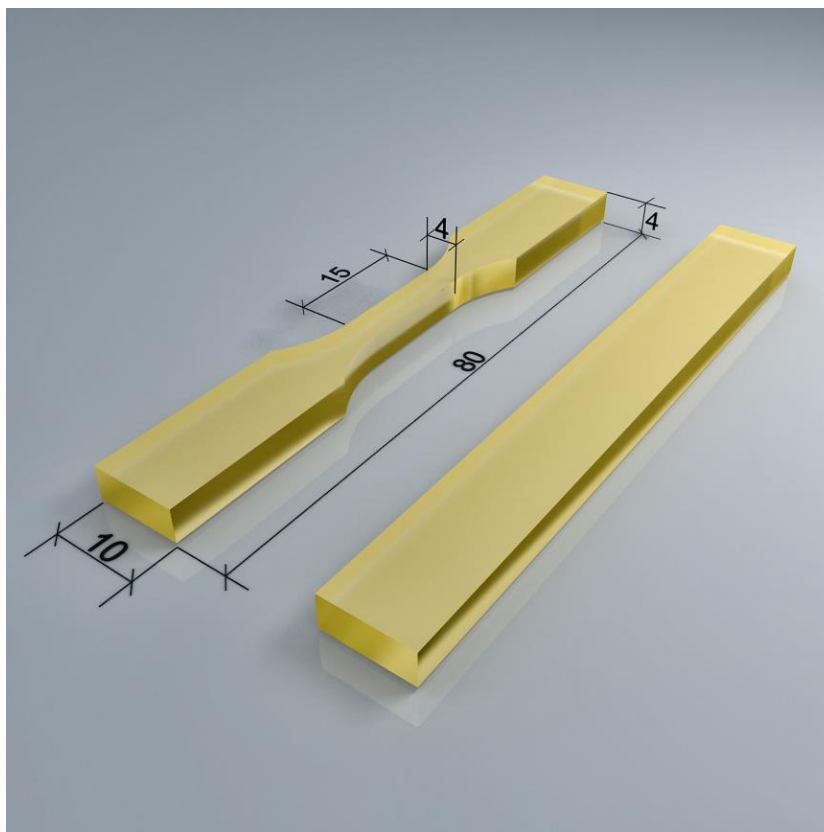
Diferencijalna skenirajuća kalorimetrija (DSC), korišćena za određivanje termičkih karakteristika kompozita sa netretiranim NMF mikro-česticama, urađena je na uređaju *Setaram 151R* sa softverom *Setsoft 2000*. Merenja su izvođena pri brzini zagrevanja od 10 °C/min u atmosferi azota i temperaturnom opsegu od 25 do 250 °C.

3.8.7 Dinamičko-mehanička analiza (DMA)

Dinamičko-mehaničke karakteristike i T_g kompozita na bazi NZPE smola određene su dinamičko-mehaničkom analizom na *Discovery Hybrid Rheometer HR2 (TA Instruments)*, u temperaturnom opsegu od 25 do 120 °C sa fiksnom amplitudom od 0,1% i frekvencijom 1 Hz (dimenzije uzoraka: 8/1/0,4 cm). Dobijeni rezultati grafički su prikazani kao zavisnost modula sačuvane (G') i izgubljene (G'') energije i tangens gubitka, $\tan\delta (G''/G')$, od temperature.

3.8.8 Određivanje zatezne i savojne čvrstoće

Čvrstoća na istezanje prilikom aksijalnog (statičkog) istezanja uzoraka standardnih dimenzija određena je prema standardnoj metodi ASTM D882 na kidalici *AG-X plus Universal testing machine, Shimadzu*. Svi tesovi izvedeni su na 25 °C brzinom istezanja 0,5 mm/min. Savojna čvrstoća je određena savijanjem uzoraka u tri tačke na *Instron 1332* mašini brzinom 1,5 mm/min, prema ASTM D 790-15e2 standardnoj metodi. Na Slici 3.5 prikazane su standardne dimenzije uzoraka u obliku epruveta koje su korišćene za određivanje zatezne i savojne čvrstoće i za dinamičko-mehaničku analizu. Testirana su po tri uzorka svakog materijala i konačne vrednosti savojne i zatezne čvrstoće, kao i odgovarajućih deformacija i modula elastičnosti dobijene su kao prosečne vrednosti.



Slika 3. 5. Standardne eprivete za ispitivanje zatezne i savojne čvrstoće i za dinamičko-mehaničku analizu [29]

3.8.9 Metode za određivanje tvrdoće

Tvrdoća (HV) NZPE smole i odgovarajućih kompozita je određena pomoću mikro Vickers uređaja Leitz, Kleinhartepuffer Durimetri sa pritisnom silom intendera od 4,9 N. Korišćen je piramidalni intender sa uglom penetracije od 136°. Radi dobijanja verodostojnijih rezultata vreme utiskivanja intendera je bilo 25 s (uobičajeno je 10-15 s). Prosečna vrednost HV je izračunata kao srednja vrednost tvrdoće dobije iz tri ubodna mesta, a standardna devijacija u Microsoft Office Excel softveru iz tri vrednosti za tvrdoću. Merenja su vršena pri konstantnoj sili utiskivanja na sobnoj temperaturi, prema ASTM E384-16 standardnoj metodi.

3.8.10 Jonska hromatografija (IC)

Svi rastvori dobijeni nakon oksidacije NMF mikro-čestica su razblaženi i filtrirani kroz *Millex-GV* membranske filtere prečnika pora od 0,22 μm i analizirani na *Dionex DX-300* jonskom hromatografu na 25 °C. Uređaj je opremljen sa *Dionex IonPac AS 14* i *Dionex IonPac AS 12* kolonama dimenzija 250 x 4,0 mm za analizu anjona i katjona, redom. Za analizu ukupnog organskog ugljenika (eng. *Total Organic Carbon* - TOC), korišćen je instrument Zellweger LabTOC 2100.

3.8.11 Kompjutersko modelovanje interakcija između mikro-čestica oksidovanih NMF i NZPE

Segmenti molekula oksidovanih NMF mikro-čestica i NZPE su kompjuterski modelovani pomoću *VegaZZ 3.0.5* softvera [141]. Strukture dimetil tereftalata, 4-hidroksi butanske, benzojeve i sirćetne kiseline, acetona, etanola, fenola, glicerola i *o*-nitro fenola su posebno modelovane u pomenutom softveru i nakon toga su određivane međumolekulske interakcije koji imaju najveći doprinos promeni mehaničkih svojstava ispitivanih kompozita. Strukture veza su minimizovane u *NAMD 2.9* algoritmu kroz proces od 1000 koraka. Semiempirijski *PM6* model je korišćen za optimizaciju geometrije i određivanje polarnosti atoma [142]. Molekulski elektrostatički potencijal svake uspostavljene veze je vizuelizovan pomoću *VegaZZ* softvera.

3.8.12. Merenje skupljanja tokom umrežavanja

Merenje skupljanja tokom umrežavanja kompozita izvršeno je GOM mernim sistemom, koji se sastoji od dve kamere, računara, stativa za kamere i softvera za proračun von Misesove deformacije, *Aramisa 6.2.0*. Pre početka merenja, potrebno je izvršiti kalibraciju sistema. Dimenzije merenih objekata ili interesnih zona na njima određuju zapreminu mernog polja. Na površini kalibracionog polja se nalazi 100 predefinisanih tačaka. Kalibraciono polje se fotografiše u 12 tačaka, sistem računa kalibracionu devijaciju i ako je ista manja od 0,04 piksela, kalibracija je uspešno izvedena, a sistem je spreman za početak merenja. Priprema površine uzoraka se sastoji

od nanošenja spreja bele boje, a nakon toga radi dobijanja kontrasta za slikanje, i finog crnog spreja. Tokom merenja, sistem prepoznaje promene pozicije crnih tačaka na osnovu kojih proračunava von Mizesovu deformaciju.

4 REZULTATI I DISKUSIJA

4.1 Strukturna analiza nezasićene poliestarske smole i NMF mikro - čestica

4.1.1 NMR strukturna analiza nezasićene poliestarske smole

NMR analiza NZPE smole dobijene polikondenzacijom proizvoda katalitičke depolimerizacije PET-a u višku PG sa AMK potvrdila je prisustvo svih mogućih struktura u smeši proizvoda, pre svega fumarnih segmenata odgovornih za reakciju umrežavanja tokom formiranja uzoraka. Rezultati ^1H i ^{13}C NMR spektroskopske analize NZPE sa jasno označenim pikovima prikazani su na Slici 4.1.

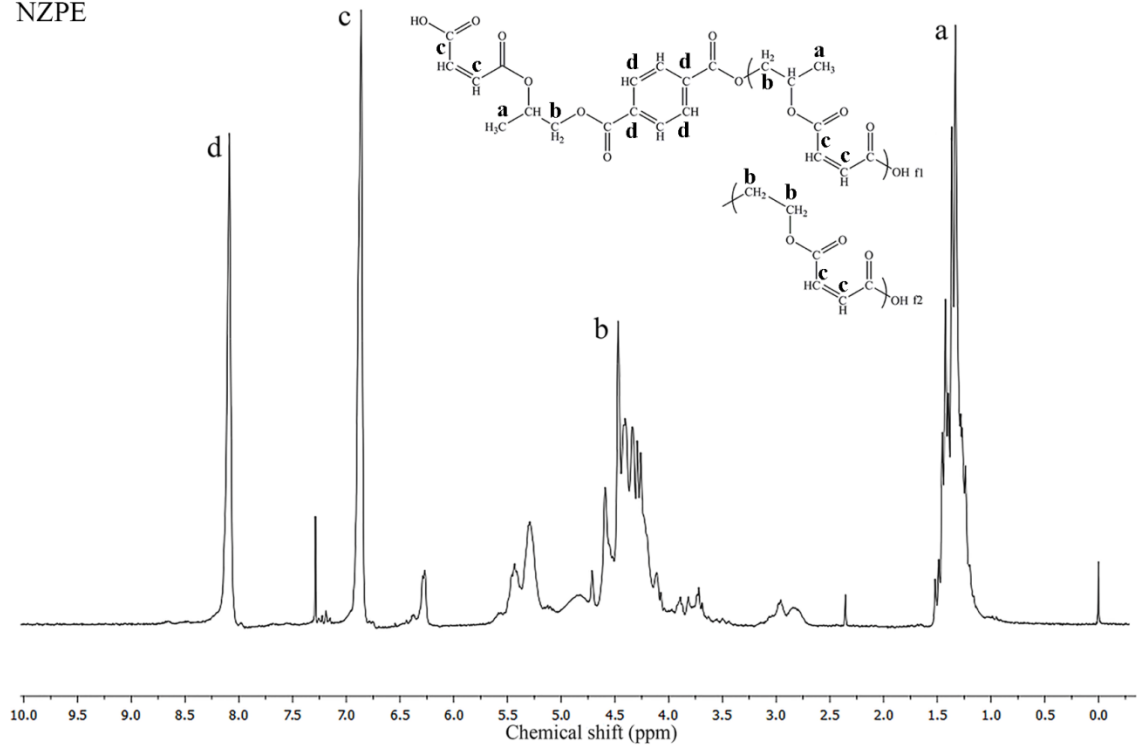
Rezultati ^1H i ^{13}C NMR spektroskopske analize NZPE pokazali su karakteristične pikove:

^1H NMR (CDCl_3): 1.24-1.52 (*m*, 6H, $2\times\text{CH}_3$), 4.11-4.59 (*m*, 6H, $2\times\text{CH}_2\text{CH}-$), 4.26-4.71 (*m*, 4H, $-\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{O}-$), 5.29-5.43 i 6.86 (*m*, 2H, fumarni segment), 8.09 (*s*, 4H, H_{Ph} -tereftalni segment);

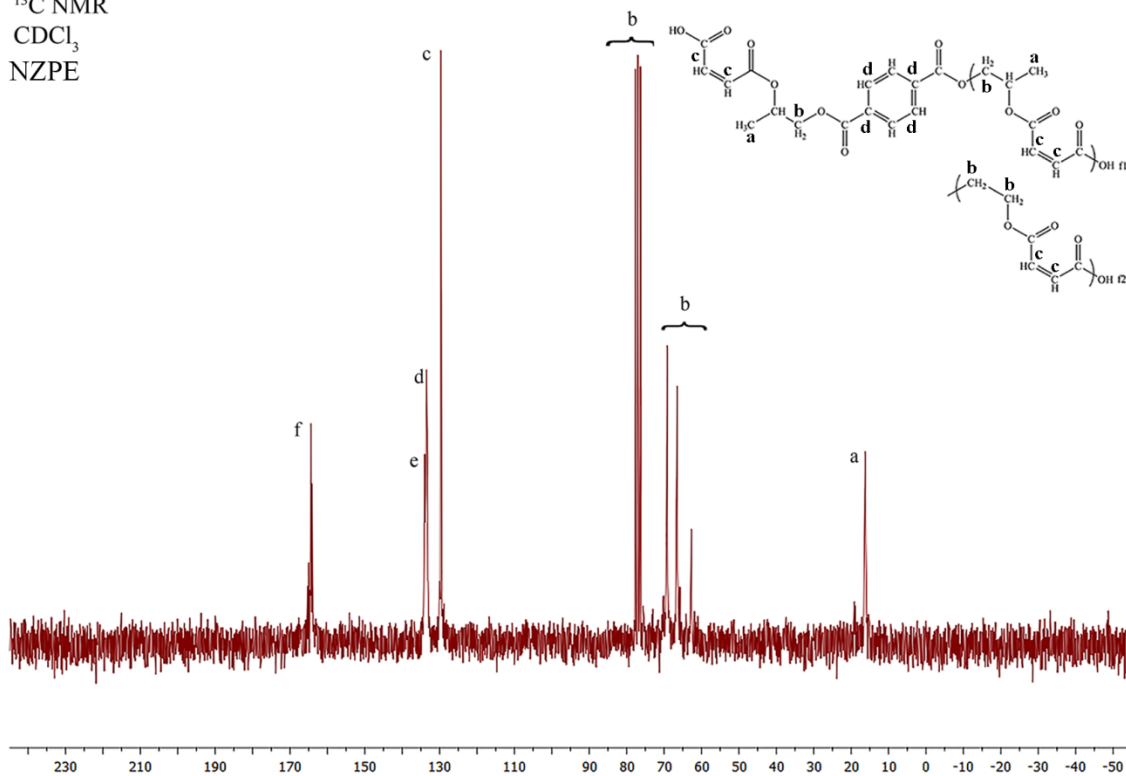
^{13}C NMR (CDCl_3): 16.31 i 19.22 ($2\times\text{CH}_3$), 62.74, 66.55-69.23, 76.37, 77.01 i 77.64 (CH_2 ugljenik u PG segmentu), 129.66 ($4\times\text{C}_{\text{Ph}}$), 133.58 ($2\times\text{Ph}-\text{C}-\text{COO}$), 134.01 ($\text{O}=\text{C}-\text{HC}=\text{CH}-\text{C}=\text{O}$), 164.1 i 164.42 ($\text{O}=\text{C}-\text{HC}=\text{CH}-\text{C}=\text{O}$), 165.01 i 165.15 ($2\times\text{Ph}-\text{COO}$).

^1H i ^{13}C NMR spektri sintetisane NZPE smole pokazuju da su dominantni proizvodi glikolize PET-a glikol estri tereftalne kiseline i to: *bis*(2-hidroksipropil) tereftalat, (2-hidroksietil)(2-hidroksipropil) tereftalat i glikoli. Dobijeni proizvodi su simetrični (f1) i asimetrični (f2) što je jasno naznačeno na Slici 4.1. Rezultati NMR analize potvrđuju da je NZPE smola uspešno sintetisana.

^1H NMR
 CDCl_3
NZPE



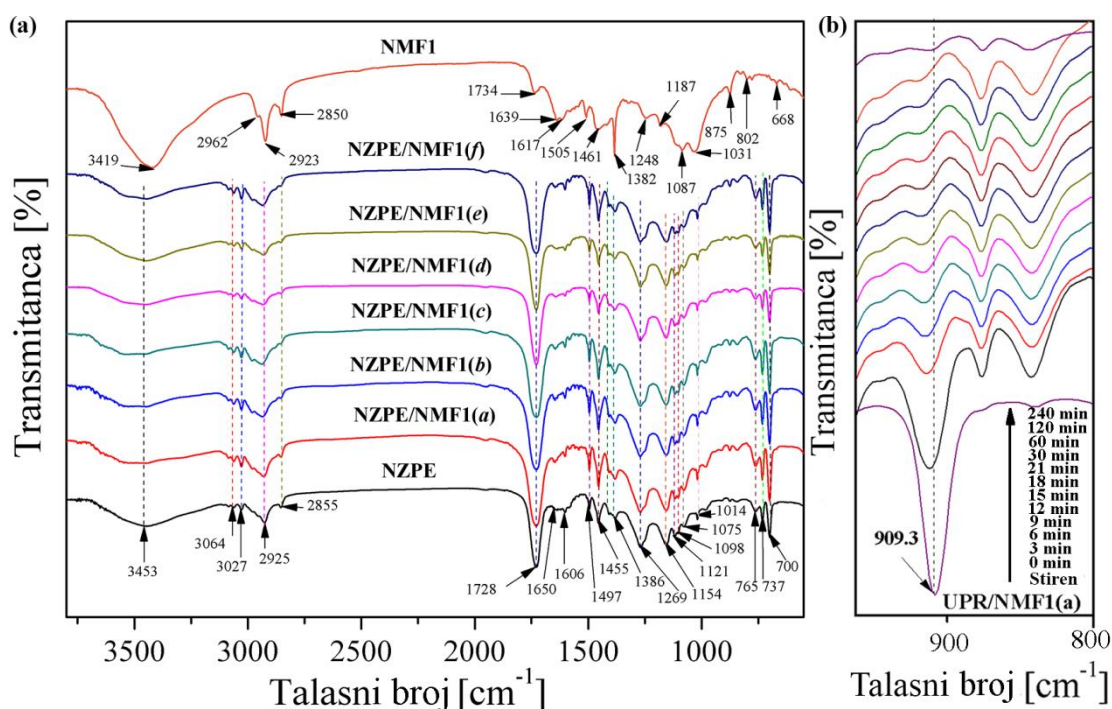
^{13}C NMR
 CDCl_3
NZPE



Slika 4. 1. ^1H i ^{13}C NMR spektri NZPE smole

4.1.2 FTIR strukturalna analiza netretiranih NMF mikro-čestica, NZPE smole i odgovarajućih kompozita

Informacije o hemijskim vezama i molekularnoj strukturi materijala, kao i praćenje promena vibracionih energetske nivoa može se izvršiti primenom FTIR spektroskopije. FTIR spektri NMF1 mikro-čestica, NZPE smole i NZPE/NMF1(a-f) kompozita su prikazani na Slici 4.2(a); FTIR spektri za NMF2 i NMF3 su identični kao NMF1.



Slika 4. 2. FTIR spektri (a) NMF mikro-čestica, NZPE i NZPE/NMF1(a-f) kompozita, (b) kinetika reakcije umrežavanja etilenskih veza iz stirena

Karakteristična široka apsorpciona traka iznad 3419 cm⁻¹ na spektru NMF1 mikro-čestica potiče od valencionih vibracija istežanja hidroksilnih (OH) (3,340 - 3,600 cm⁻¹) i N-H (3,235 - 3,260 cm⁻¹) grupa. N-H grupe potiču od alifatičnih amida koji se najčešće koriste kao sredstvo za umrežavanje epoksidnih smola [143]. Oko 2962 cm⁻¹ se primećuju vibracije istežanja C-H veza u aromatičnom prstenu. Preklapljenе simetrične i asimetrične valencione vibracije metil (CH₃) i metilenskih (CH₂) grupa javljaju se na 2923 cm⁻¹ i 2850 cm⁻¹. Karakteristična traka istežanje C=C veze u benzenovom prstenu, prisutnom u bisfenolu A, nalazi se na 1607 cm⁻¹ i 1505 cm⁻¹. Vibracije savijanja u ravni

C-H veza u CH₃ grupi, simetrične i asimetrične, se zapažaju na 1382 cm⁻¹ i 1461 cm⁻¹, redom. Pik na 1248 cm⁻¹ odgovara vibracijama istezanja C-O veze, dok pik na 1031 cm⁻¹ potiče od istezanja C-O veze iz molekula modifikovane epoksi smole koja sadrži segment sličan anizolu [144]. Vibracije istezanja C-N veza koje pripadaju alifatičnim amidima, primećuju se na 1087 cm⁻¹ i 802 cm⁻¹ [143]. Pik na 668 cm⁻¹ potiče od istezanja C-Br veze iz tetrabrom bisfenola A (TBBP A), koji se koristi kao retarder gorenja u epoksidnim smolama. Analizom spektra NMF1 frakcije, potvrđena je struktura epoksidne smole, glavnog polimernog konstituenta ŠP [51].

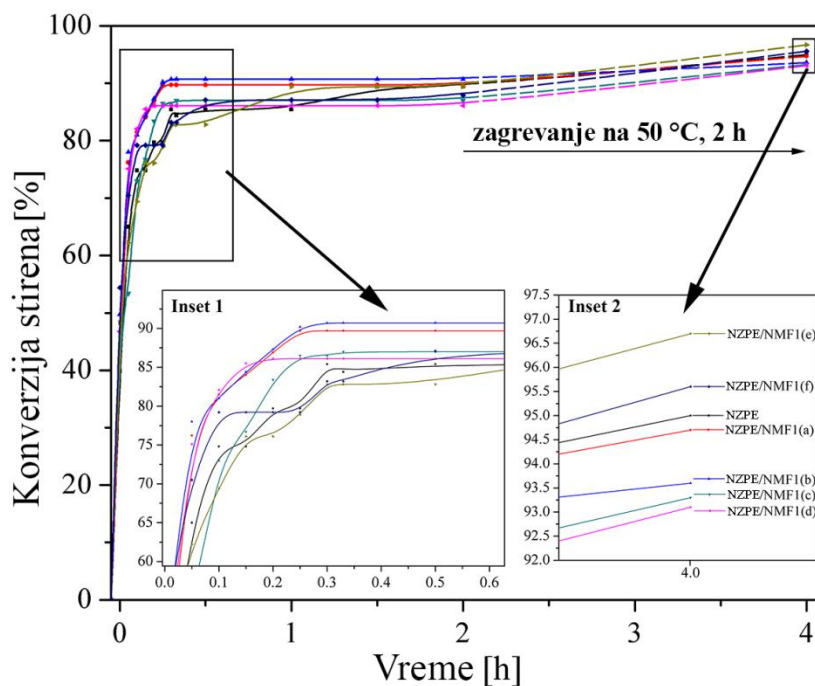
Široka apsorpciona traka za NZPE i NZPE/NMF1(*a-f*) kompozite na > 3000 cm⁻¹ odgovara valencionim vibracijama OH grupe. Par pikova na 3064 cm⁻¹ i 3027 cm⁻¹ potiču od vibracija istezanja =C-O grupe u aromatima i nezasićenim ugljovodonicima. Dva para pikova, prvi na 2925 cm⁻¹ i 2855 cm⁻¹, a drugi na 1455 cm⁻¹ i 1386 cm⁻¹, odgovaraju vibracijama istezanja i savijanja CH₃ i CH₂ grupa, redom. Intenzivan pik na 1728 cm⁻¹ potiče od vibracije istezanja estarske C=O veze u tereftalnom segmentu. Dva pika, uočena na 1650 cm⁻¹ i 1606 cm⁻¹, predstavljaju vibracije C=C veza u fenilnom jezgru. Par uskih pikova na 737 cm⁻¹ i 700 cm⁻¹ odgovara γ (CH) vibracijama benzenovog prstena.

Kvalitativna procena i uočene razlike u spektrima pre i nakon dodataka NMF1 mikro-čestica u NZPE matricu ukazuju na to da su uspostavljene slabe interakcije između funkcionalnih grupa u smoli i površinskih grupa na česticama NMF1 frakcije, kao što su Van der Valsove, slabe dipolarne i elektrostatičke interakcije. Takve interakcije dovode do značajnih promena u FTIR spektrima (Slika 4.2(a)). Slični rezultati su dobijeni za kompozite NZPE/NMF(2-3)(*a-d*).

FTIR metoda je korišćena i za merenje kinetike umrežavanja NZPE smole sa stirenom, odnosno brzine nestajanja C=C veze u stirenu koja učestvuje u reakciji umrežavanja (Slika 4.2(b)). U reakcionom sistemu koji se sastoji od NZPE smole, stirena i NMF mikro-čestica, ispitan je uticaj čestica na kinetiku reakcije umrežavanja. Potrošnja stirena je kvantitativno praćena promenom površine ispod pika na 909 cm⁻¹, a dobijeni rezultati su obrađeni prema Berovom zakonu [145]. Konverzija stirena (α) je izračunata iz jednačine 4.1, kao funkcija reakcionog vremena (Slika 4.3)

$$\alpha = \frac{I_0 - I}{I_0} \quad 4.1$$

gde su α - stepen konverzije stirena, I_0 - transmitanca pre početka praćenja kinetike umrežavanja kompozita i I - transmitanca procesa umrežavanja kompozita u trenutku t .



Slika 4. 3. Konverzija stirena u zavisnosti od vremena umrežavanja određena FTIR spektroskopijom

Sa Slike 4.3 primećuje se da nakon 30 minuta α dostiže više od 82% za svaki analizirani uzorak. Nakon toga, u periodu do 2 h, detektovan je dodatni rast α (do 92%), dok se nisu potrošile gotovo sve dostupne etilenske veze. Da bi se postigao još veći stepen konverzije, α , uzorci su dodatno zagrevani na 50 °C, 2 h, čime je α povećan do 93% za svaki uzorak. Uticaj NMF1 mikro-čestica na reakciju umrežavanja je bio različit u zavisnosti od faze procesa umrežavanja. U prvom periodu od 0 do 120 min (Inset 1 - Slika 4.3), brzina umrežavanja je bila niža za kompozite sa većim udelom NMF1 mikro-čestica (NZPE/NMF1(e) i NZPE/NMF1(f)). Na kraju procesa umrežavanja (Inset 2 - Slika 4.3) razlike u stepenu konverzije stirena i brzini umrežavanja su gotovo neprimetne. Prisustvo NMF1 mikro-čestica u NZPE matrici uzrokuje povećanje viskoznosti kompozita tokom reakcije polimerizacije, što rezultuje smanjenom pokretljivošću makromolekulskih lanaca [146]. Zbog toga je onemogućena difuzija reaktivnih centara, odnosno dolazi do usporavanja reakcije umrežavanja [147,148]. U prisustvu manjih čestica punila, tečljivost je smanjena usled većeg doprinosa

međumolekulskih interakcija, npr. dipol - indukovani dipol, Van der Valsovih, između funkcionalnih grupa na površini mikro-čestica NMF1 i grupa iz same smole. Ova pretpostavka ukazuje da u ovom slučaju prisustvo punioca povećava koliziju oko susednih mesta umreženja što dovodi do auto-ubrzanja reakcije umreženja [147]. Usled toga, NZPE/NMF1(*a-d*) pokazuju neznatno više vrednosti α u prvom posmatranom periodu. Uticaj količine dodatih NMF1 mikro-čestica ne sme biti zanemaren, zato što se povećanjem udela istih smanjuje udeo reaktivnih etilenskih centara u ukupnoj masi, pogotovo kod NZPE/NMF1(*e*) i NZPE/NMF1(*f*) kompozita. Kao posledica toga, dolazi do povećane konverzije stirena na kraju reakcije umrežavanja (Inset 2 - Slika 4.3). Ovi rezultati ukazuju na značajan uticaj udela i svojstava NMF1 mikro-čestica na kinetiku umrežavanja u periodu do 120 min i neznatan uticaj u završnoj fazi umrežavanja. Ovakvo ponašanje je posledica više faktora: maseni udeo NMF1 frakcije, morfologija mikro-čestica punila i hemijskih svojstava punila i NZPE matrice.

4.1.3 Karakterizacija površinskih hemijskih grupa oksidovanih NMF mikro-čestica

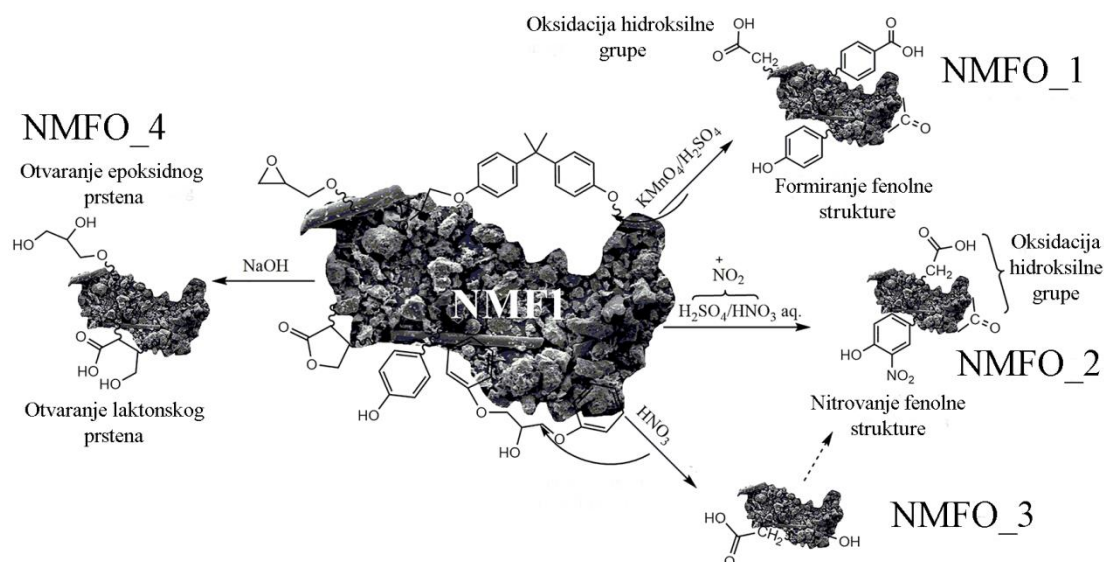
Svojstva kompozitnih materijala najviše zavise od interakcija na granici punilo/polimerna matrica. Tip interakcija, koje mogu biti fizičke i hemijske, zavisi od količine i raspodele, kao i od strukture i svojstava funkcionalnih grupa na površini punila. Primena punila sa kontrolisanom morfologijom, veličinom čestica i raspodelom funkcionalnih grupa doprinosi uniformnoj, uređenoj strukturi umreženja u kompozitnim materijalima. Priroda kiselih i baznih površinskih grupa može se ispitati određivanjem karboksilnih, laktonskih i fenolnih (kiselih) i ukupnih baznih grupa na površini modifikovanih NMF mikro-čestica. Njihovo formiranje zavisi od veličine i strukture epoksidnih površinskih slojeva i svojstava nagrizaćih hemijskih sredstava. Količina formiranih aktivnih funkcionalnih grupa, određena Boemovom potenciometrijskom titracijom, prikazana je u Tabeli 4.1.

Tabela 4. 1. Rezultati Boemove potenciometrijske titracije

Tip čestica	Karboksilne grupe [mmol/g]	Laktonske grupe [mmol/g]	Fenolne grupe [mmol/g]	Ukupni kiseli centri [mmol/g]	Ukupni bazni centri [mmol/g]
NMF1*	0,43	0,15	0,22	0,80	0,03
NMFO_1	2,22	0,27	0,66	3,15	0,36
NMFO_2	1,90	0,33	0,62	2,85	0,41
NMFO_3	1,64	0,17	0,55	2,36	0,28
NMFO_4	1,22	≈ 0	0,41	1,63	1,26

*Tretirana je samo NMF1 (najsitnija) frakcija

Iz Tabele 4.1 se primećuje da najviše ima karboksilnih grupa na površini oksidovanih NMF mikro-čestica. Mala koncentracija laktonskih grupa, nađena u nemodifikovanoj NMF1 frakciji, blago raste nakon hemijskog tretmana zbog reakcija intermolekulske esterifikacije i ciklizacije (dehidratacija usled dejstva sumporne kiseline) susednih karboksilnih i hidroksilnih grupa. Ukupna količina baznih grupa na površini NMF1 (karboksilatnih, amino i fenoksid) značajno je manja od ukupne količine kiselih centara (karboksilnih, laktonskih i fenolnih). Najbolja oksidacija krajnjih hidroksilnih grupa, kao i sulfonacija osetljivih veza je postignuta upotrebom nagrizajuće smeše $H_2SO_4/KMnO_4$ (NMFO_1). Tretmanom sa NaOH postignuto je uvođenje baznih grupa, većinom dobijenih hidrolizom amidnih grupa, reakcijama neutralizacije i nukleofilnim otvaranjem epoksidnog prstena. Veze dobijene reakcijama eterifikacije, koje nastaju tokom umrežavanja epoksidne smole, takođe su osetljive na kiselo-baznu oksidaciju [149]. Drugi doprinos formiranju baznih centara potiče od otvaranja epoksidnog prstena i raskidanjem laktonskih veza. Generalno, kiselo-bazni tretman NMF1 frakcije je veoma kompleksan proces koji istovremeno uključuje više različitih mehanizama, pri čemu su na Slici 4.4 označeni dominantni.

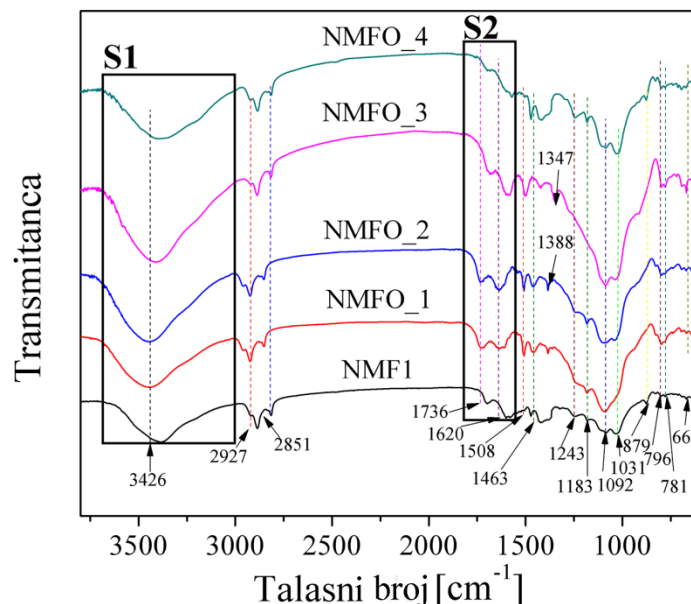


Slika 4. 4. Šematski prikaz dominantnih mehanizama površinske funkcionalizacije NMF1 mikro-čestica

Uticaj oksidacije NMF1 punila na životnu sredinu je procenjen određivanjem sadržaja anjona/katjona i TOC u otpadnim vodama dobijenim tokom procesa. Prema dobijenim rezultatima, u otpadnim vodama je detektovano prisustvo sulfata i nitrata, ali u manjim količinama od onih propisanih od strane Agencije za zaštitu životne sredine (*eng. Environmental Protection Agency - EPA*), 250 mg/dm³ za sulfate i 10 mg/dm³ za sulfate [150,151]. Ovim je pokazano da primenjeni postupci nemaju negativne posledice na kvalitet životne sredine.

4.1.4 FTIR strukturalna analiza oksidovanih NMF1 mikro-čestica

Kvalitativna procena kiselo-baznog tretmana NMF1 frakcije urađena je FTIR tehnikom (Slika 4.5). Struktura dobijenih pikova je kompleksna i predstavlja sumu apsorpcionih traka koje potiču od interakcija različitih tipova funkcionalnih grupa [152]. Zbog toga je urađena dekonvolucija specifičnih pikova, koja omogućava bolji uvid u kvantitativno-kvalitativni sastav istih, sa ciljem boljeg razumevanja uticaja svakog od primenjenih tipova kiselo-baznog tretmana (Slika 4.6). Detaljan opis FTIR spektra netretirane NMF1 frakcije je prikazan na Slici 4.2(a) zbog čega je fokus FTIR analize oksidovanih punila usmeren na karakteristične zone obeležene kao S1 i S2 na Slici 4.6. Rezultati dekonvolucije karakterističnih spektara su prikazani u Tabeli 4.2.



Slika 4. 5. FTIR analiza oksidovanih NMF1 mikro-čestica

Zona S1 zauzima oblast u intervalu $3600 - 3000 \text{ cm}^{-1}$, koja je kvalitativno identična onoj koja potiče od netretirane NMF1 frakcije (Slika 4.2). Razlika je u kvantitativnom sastavu, pre svega količini OH grupa, se jasno uočava na osnovu intenziteta pikova oksidovanih mikro-čestica. Primenom kiselo-baznih tretmana dolazi do uvođenja karboksilnih i hidroksilnih grupa na površinu čestica punila. Blagi rast sadržaja N-H grupa za NMFO_(2-4) mikro-čestice posledica je hidrolize sredstva za umrežavanje epoksidne smole [153]. Širina pikova oko 3500 cm^{-1} odražava doprinos međumolekulskih vodoničnih veza (Slika 4.6). Mali pikovi oko 3100 cm^{-1} ukazuju da tretman sa NaOH (NMFO_4) uzrokuje nukleofilno otvaranje epoksidnog prstena što je detektovano kroz povećanu količinu Luisovih baznih grupa (Tabela 4.2).

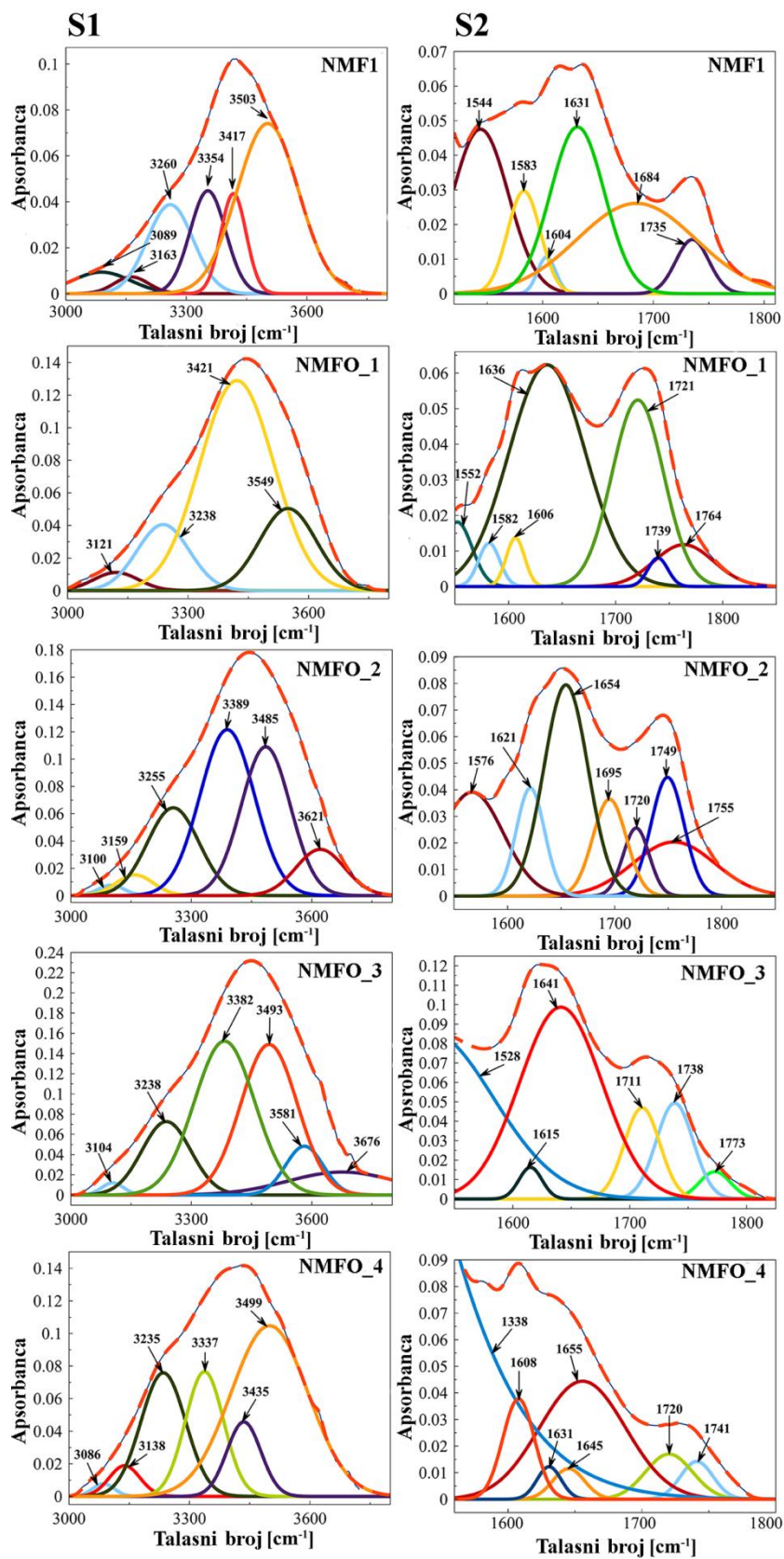
Zona S2 pokriva oblast u intervalu $1800 - 1550 \text{ cm}^{-1}$. Širok pik, primećen kod svih oksidovanih punila oko $1630 - 1650 \text{ cm}^{-1}$, odgovara vibracijama savijanja hidroksilne grupe. Ovi pikovi, preklapljeni intenzivnim pikovima na $1680 - 1720 \text{ cm}^{-1}$, koji potiču od vibracija istezanja C=O grupe ukazuju na uvođenje značajne količine karboksilnih i ketonskih grupa na površinu NMF1 mikro-čestica [154]. Utvrđeno je dobro slaganje intenziteta navedenih pikova (Slike 4.5 i 4.6) sa rezultatima Boemove potenciometrijske titracije (Tabela 4.1).

Tabela 4. 2. Površina koju zauzimaju karakteristični pikovi u zonama S1 i S2

Tip čestica	ΣOH (zona S1)	$\Sigma\text{C=O}$ (zona S2)	ΣOH (zona S2)	$\Sigma\text{C=O}/\Sigma\text{OH}$ (zona S2)	Σ svih pikova (zona S1)	Σ svih pikova (zona S2)
NMF1	22,6	0,64	2,94	0,218	30,7	11,3
NMFO_1	38,6	4,18	5,57	0,750	46,8	11,0
NMFO_2	42,5	5,89	5,47	1,077	55,2	14,2
NMFO_3	68,4	3,75	8,76	0,428	80,3	6,49
NMFO_4	39,2	1,18	4,19	0,282	52,1	13,4

Na osnovu odnosa $\Sigma\text{C=O}/\Sigma\text{OH}$ može se zaključiti da je najintenzivniji oksidativni tretman izvršen sa $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{HNO}_3$ i $\text{KMnO}_4/\text{H}_2\text{SO}_4$, prilikom čega je došlo do istovremenog otvaranja epoksidnog prstena i oksidacije primarnih i sekundarnih OH grupa do karboksilnih i ketonskih grupa. Najveća vrednost $\Sigma\text{C=O}/\Sigma\text{OH}$ odnosa od 1,077 je dobijena kod NMFO_2 punila. Pik oko 1735 cm^{-1} , koji je karakterističan za C=O grupu u estrima, nije primećen kod NMFO_2 punila ukazujući da je došlo do dehidratacije karboksilnih grupa i formiranja anhidrida (dva pika na 1749 cm^{-1} i 1755 cm^{-1}). Prisustvo pikova na $1544 - 1583\text{ cm}^{-1}$ se povezuje sa NH_2 grupom iz primarnih amida što je u saglasnosti sa pikovima iz ineta S1 (amidna traka II). Pik na 1388 cm^{-1} pripada deformacionim vibracijama R-S(=O)₂-OH grupe prisutne u NMFO_1 i NMFO_2 punilima. Na spektru NMFO_3 punila na 1347 cm^{-1} nalazi se pik koji odgovara vibraciji nitro grupe [106]. Pretpostavlja se da prvi korak u tretmanu sa HNO_3 predstavlja napad nitronijum jona, NO_2^+ na dostupne aromatične strukture u sastavu NMF punila [152]. Prisustvo pika na 1528 cm^{-1} (Slika 4.6, S2-NMFO_3) predstavlja jasan dokaz uspešnog uvođenja nitro grupe na površinu NMF1 mikro-čestica tretmanom sa HNO_3 .

Suprotno navedenom, tretman sa NaOH doprinosi formiranju hidroksilnih grupa imajući u vidu mali odnos $\Sigma\text{C=O}/\Sigma\text{OH}$. Kvalitativna analiza i razlike između netretiranih i oksidovanih NMF1 mikro-čestica ukazuju da je uvođenje COOH, OH i C=O grupa na površinu čestica uspešno urađeno kroz kiselo-bazni postupak. U Tabeli 4.2 prikazana je površina koju zauzimaju karakteristični pikovi kao i ukupna količina kiselih i baznih centara u obe razmatrane oblasti u okviru FTIR spektara (zone S1 i S2). Razlike između ukupnih vrednosti i vrednosti analiziranih grupa (-OH (iz hidroksilnih i karboksilnih grupa), -C=O (iz karbonilnih, estarskih, karboksilnih i amidnih grupa)) predstavljaju doprinos N-H grupa iz sredstva za umrežavanje epoksidnih smola.



Slika 4. 6. Dekonvolucija pikova u oblasti zona S1 i S2 sa Slike 4.5

4.2 Vreme želiranja i maksimalna temperatura umrežavanja NZPE smole i kompozita

Umrežavanje NZPE smola i kompozitnih materijala postiže se *in situ* očvršćavanjem polimerne matrice. Prema ovom postupku, čestice punila se disperguju u NZPE smoli pri čemu se dobija uniformna suspenzija, a nakon dodavanja sistema za umrežavanje, aktivatora i inicijatora, suspenzija se izliva u odgovarajući kalup na 25 °C. Pod uticajem sistema za umrežavanje, dolazi do egzoterme reakcije između nezasićenih grupa iz poliestarske smole i stirena uz formiranje jakog, umreženog gela, pri čemu se čestice punila trajno imobilisu u željenom obliku.

Vreme želiranja zajedno sa maksimalnom temperaturom umrežavanja (T_{max}), određenom sa krivih egzoterma, za čistu NZPE smolu i kompozite sa 1 mas.% netretiranih NMF mikro-čestica je prikazano u Tabeli 4.3. Prema dobijenim rezultatima, dodatak bilo koje od netretiranih NMF frakcija smanjuje vreme želiranja, dok su vrednosti za T_{max} , odnosno nema značajnijih promena. NMF1 i NMF2 mikro-čestice su sitnije i bolje se disperguju u NZPE matrici od NMF3 punila zbog čega je vreme želiranja kod njihovih kompozita značajno smanjeno, 44,4% kod NMF1 i 36,5% kod NMF2 frakcije, u odnosu na čistu NZPE smolu. Ovakvo ponašanje ovih kompozita je potencijalno povezano sa katalitičkim efektom sitnijih NMF mikro-čestica, što je već dokazano kod polimerizacije preko slobodnih radikala [155]. Relativno krupne čestice NMF frakcije (mikrometerske dimenzije) onemogućavaju difuziju reaktivnih centara (makroradikala) što dovodi do povećane koncentracije slobodnih radikala koji autokatalizuju reakciju umrežavanja NZPE smole. Pored toga, međumolekulske reakcije između čestica punila i segmenata makromolekulskih lanaca sprečavaju prilaz vinilnih segmenata tokom reakcije propagacije što uzrokuje smanjenje T_{max} [12]. Pokretljivost segmenata makromolekulskih lanaca u čistoj NZPE smoli doprinosi višoj T_{max} , dok uvođenje NMF mikro-čestica u njenu stukturu dovodi do formiranja fizičke barijere koja sprečava reakcije između vinilnih grupa. Suprotno tome, prisustvo NMF1 frakcije uzrokuje povećanje reaktivnosti što je najverovatnije doprinosi njene velike aktivne površine preko koje se uspostavlja bolji kontakt na granici polimerna matrica/punilo. To se vidi i kroz povećanje vremena želiranja sa porastom veličine čestica NMF frakcija, odnosno smanjenjem aktivne međupovršine između NZPE i NMF mikro-čestica. Veće

rasipanje energije se primećuje kod NZPE/NMF1(*d*) kompozita (niža T_{max}), dok kod NZPE/NMF2(*d*) i NZPE/NMF3(*d*) veći odnos prečnik čestica/površina doprinosi povećanoj T_{max} .

Tabela 4. 3. Vreme želiranja i T_{max} NZPE smole i NZPE/NMF(1-3)(*d*) kompozita

Uzorak	Vreme želiranja [min]	T_{max} [°C]
NZPE	11,25	173,3
NZPE /NMF1(<i>d</i>)	6,75	165,2
NZPE /NMF2(<i>d</i>)	7,25	177,8
NZPE /NMF3(<i>d</i>)	10,25	171,4

4.3 Morfološke karakteristike netretiranih i tretiranih NMF mikro-čestica

Primena punioca mikrometarske veličine čestica u proizvodnji visoko kvalitetnih kompozitnih materijala otežana je zbog loše disperzivnosti čestica punila i velike tendencije ka aglomeraciji u polimernoj matrici. Dobra disperzivnost punila u polimernoj matrici je neophodan preduslov za proizvodnju homogenih kompozita ujednačenog sastava i poboljšanih fizičko-hemijskih svojstava [156]. Međutim, snažne kohezione interakcije između mikro-čestica dovode do formiranja agregata čija heterogena raspodela dovodi do neuniformnosti u strukturi kompozita.

4.3.1 Morfološke karakteristike netretiranih NMF mikro-čestica

Radi ispitivanja morfoloških karakteristika i sastava NMF mikro-čestica, izvršena je SEM analiza u sprezi sa EDS tehnikom, kao i optička mikroskopija. Slike dobijene SEM analizom i optičkom mikroskopijom su obrađene u Image ProPlus softveru radi kompletne morfološke analize NMF mikro-čestica. SEM tehnika je takođe korišćena za snimanje površine loma nastalog nakon određivanja zatezne čvrstoće NZPE/NMF(1-3)(*d*) kompozita sa ciljem što boljeg uvida u međufaznu površinu između čestica punila i NZPE matrice. Rezultati elementarne analize sve tri nemodifikovane frakcije, dobijeni EDS analizom, prikazani su u Tabeli 4.4.

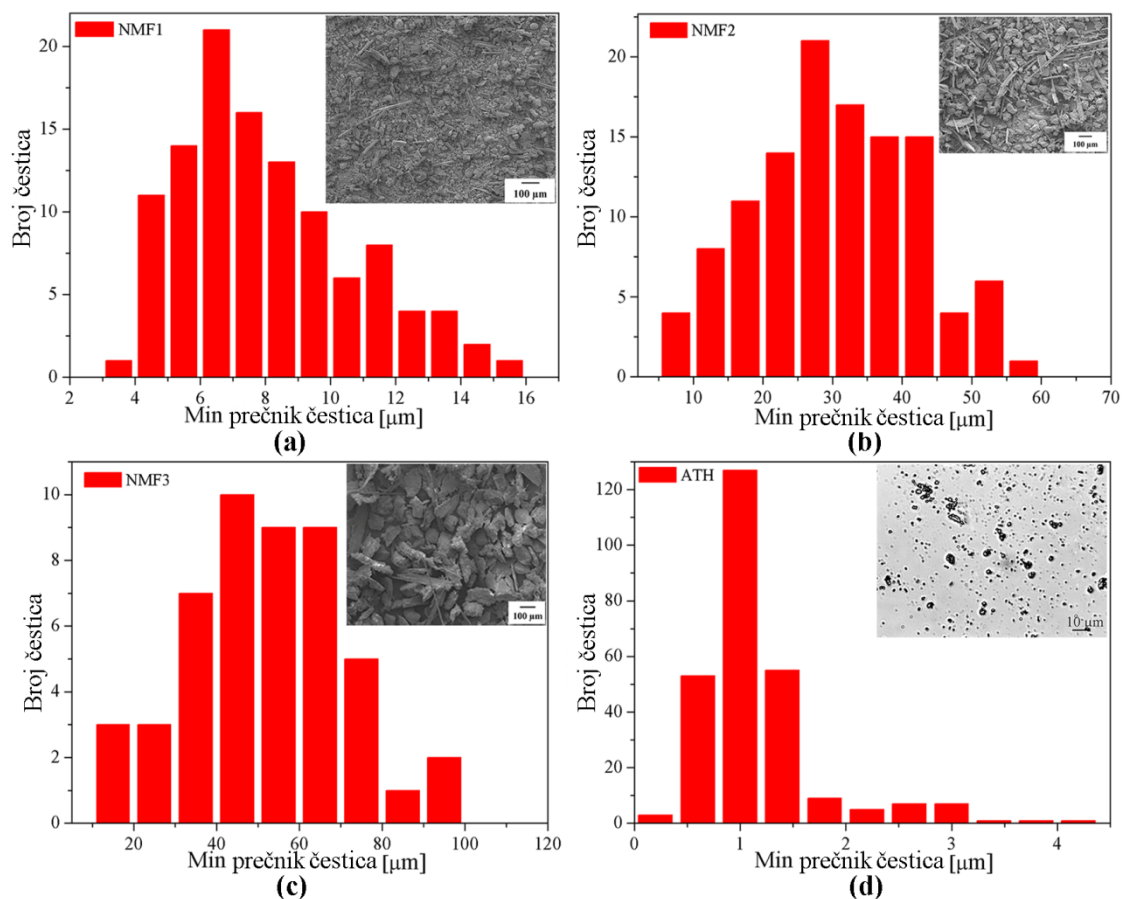
Tabela 4. 4. Elementarna hemijska analiza NMF mikro-čestica određena EDS analizom

Element	NMF1 [mas.%]	NMF2 [mas.%]	NMF3 [mas.%]
C	48,41	47,04	46,93
O	26,34	26,50	27,39
Si	7,14	7,77	6,39
Br	5,51	4,76	4,32
Ca	4,21	5,17	5,24
Al	4,15	4,11	3,81
Ba	2,65	1,83	2,94
Fe	0,79	1,86	1,52
Cu	0,28	0,48	0,95
Mg	0,52	0,48	0,51

Silicijum, aluminijum i jedan deo kiseonika potiču iz staklenih vlakana i keramike, dok brom potiče iz BRG. Metali, prisutni u svim NMF frakcijama, potiču od mehaničkog predtretmana otpadnih ŠP. Ugljenik i ostatak kiseonika pripadaju termoreaktivnoj (epoksidnoj) smoli, koja je glavni konstituent NMF frakcije u ŠP [157].

Na Slici 4.7 prikazane su morfološke karakteristike punila i ATH, određene Image ProPlus analizom slika dobijenih SEM tehnikom (NMF mikro-čestice) i optičkom mikroskopijom (sub-mikronske čestice ATH). Slike korišćene za analizu su date u gornjem desnom uglu svakog histograma.

ImagePro plus softver omogućava određivanje geometrije pojedinačnih čestica i aglomerata, kao i proračunavanje sferičnosti čestica. Za analizu morfologije i geometrije čestica ovim softverom potrebne su crno - bele slike dobijene SEM analizom ili optičkom mikroskopijom [158]. Srednji prečnik čestice je srednja vrednost dve nasumično povučene linije koje prolaze kroz centar. Minimalni (min) i maksimalni (max) prečnik predstavljaju najmanje, odnosno najveće rastojanje između dve tačke na ivici čestice čija linija povezivanja prolazi kroz centar čestice. Vrednost min prečnika je najbolji pokazatelj uspešnosti separacije materijala upotrebom standardnih sita. Sferičnost je parametar koji pokazuje odstupanje oblika čestice od idealne sfere. ImagePro Plus softver proračunava sferičnost iz odnosa $O^2/4\pi P$ (O i P - obim i površina čestice), gde je u slučaju idealne sfere ta vrednost jednaka jedinici. Što je sferičnost čestice veća od 1, to je čestica nepravilnijeg oblika.



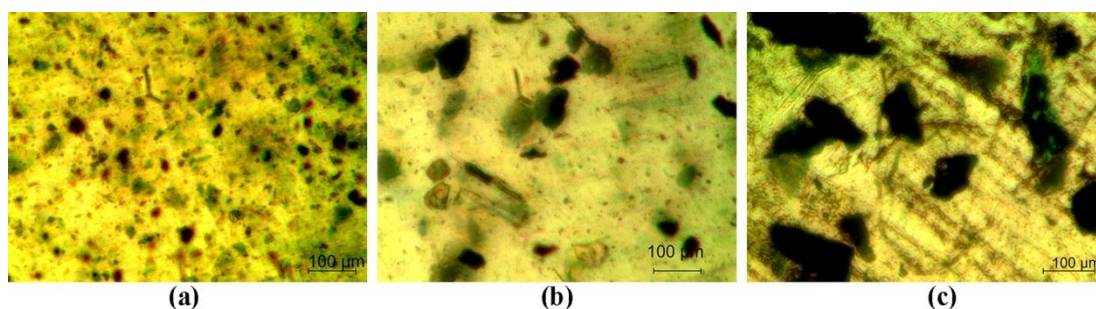
Slika 4. 7. Raspodela veličina čestica NMF frakcija (a-c) i ATH (d) analizirana iz SEM slika i optičke mikroskopije

Analiza slike formiranih aglomerata čestica ATH je pokazala da 74,0% pripada sub-mikronskom domenu sa veličinom od 0,97 μm, dok 26% ima prečnik od 1,79 μm. Morfološke karakteristike NMF i ATH mikro-čestica su prikazane u Tabeli 4.5. Iz navedene Tabele se vidi da vrednosti maksimalnog i minimalnog prečnika, kao i sferičnosti svih NMF mikro-čestica raste usled prisustva štapićastih staklenih vlakana, gde je vrednost pomenutih parametara veća za krupnije, NMF2 i NMF3 frakcije. Ovakvi rezultati su očekivani budući da je veoma teško dobiti čestice sfernog oblika primenjenim mehaničkim predtretmanom ŠP. Velike vrednost standardne devijacije za površinu i izmerene prečnike mikro-čestica NMF(1-3) su posledica široke raspodele veličine čestica i prisustva štapićastih staklenih vlakana unutar svake frakcije. Npr. prema dobijenim rezultatima, NMF1 frakcija, veličine čestica do 36 μm, verovatno sadrži i čestice od 1 ili 2 μm, kao i čestice od 34 ili 35 μm.

Tabela 4. 5 Morfološke karakteristike NMF i ATH mikro-čestica dobijene Image ProPlus analizom

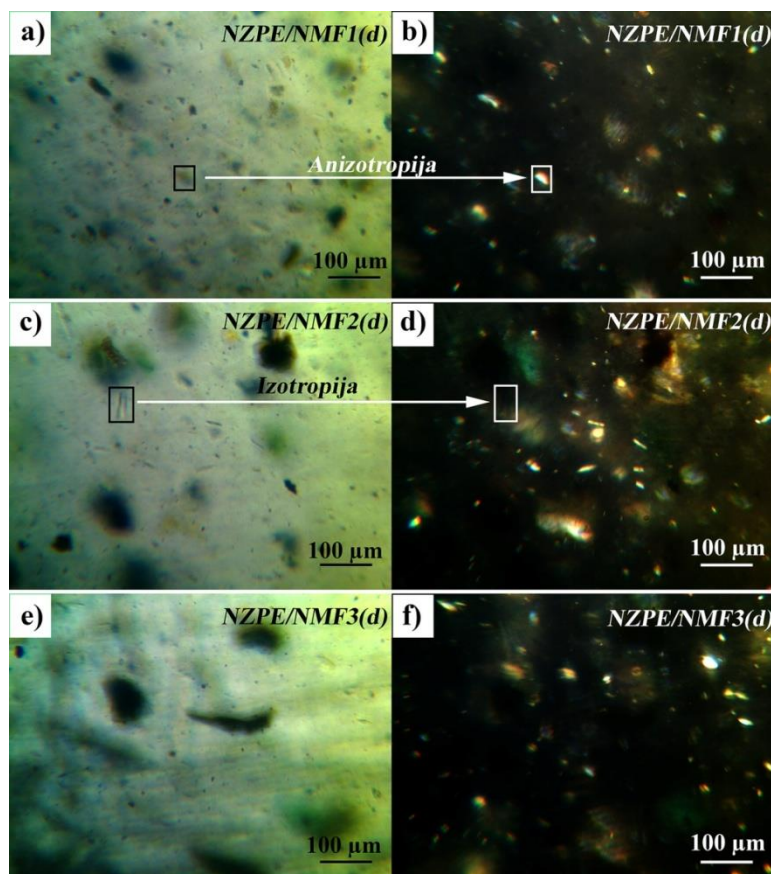
Čestice	Površina [μm ²]	Max prečnik [μm]	Min prečnik [μm]	Srednji prečnik [μm]	Sferičnost
NMF1	142 ± 174	17,5 ± 16,6	8,07 ± 2,68	11,43 ± 4,82	1,46 ± 0,65
NMF2	1522 ± 764	60,5 ± 29,0	30,6 ± 11,4	42,8 ± 10,6	1,61 ± 1,08
NMF3	5181 ± 3071	116 ± 54,2	51,5 ± 19,3	75,1 ± 20,2	1,76 ± 1,13
ATH	2,58 ± 4,65	1,88 ± 1,52	1,18 ± 0,58	1,52 ± 0,90	1,42 ± 1,18

Raspodela mikro-čestica punila u NZPE matrici ispitana je optičkom mikroskopijom, pri čemu je uočena dobra raspodela sve tri NMF frakcije u NZPE matrici što ukazuje da je postignuta dobra disperzija punila tokom pripreme kompozita (Slika 4.8). Sitnije, NMF1 i NMF2 mikro-čestice su dobro dispergovane u polimernoj matrici (Slika 4.8 (a, b)) dok se mali stepen aglomeracije NMF3 frakcije primećuje kod NZPE/NMF3(c) kompozita budući da su pojedine čestice veće od 100 μm (Slika 4.8(c)).



Slika 4. 8. Optički mikrografi (a) NZPE/NMF1(c), (b) NZPE/NMF2(c), (c) NZPE/NMF3(c) kompozita

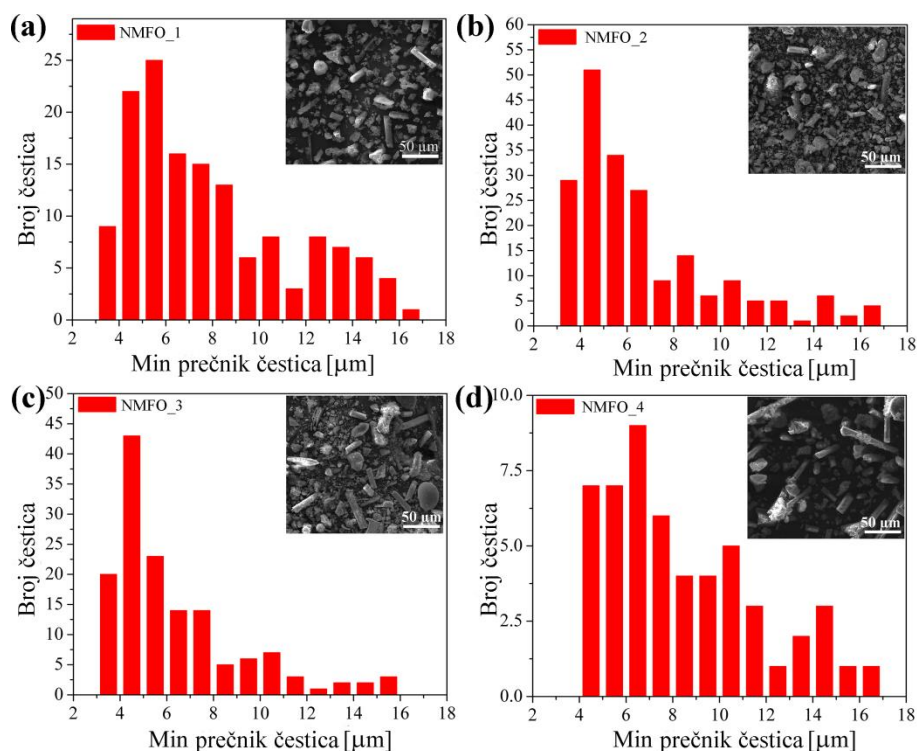
Mikrografi sa propuštenom i polarizovanom svetlošću kompozita NZPE/NMF(1-3)(c), dobijeni optičkim mikroskopom, pokazuju prisustvo staklenih vlakana u strukturi materijala. Staklena vlakna, pored oksida metala i kalcijum(II)-karbonata (CaCO₃) uzrokuju pojavu anizotropije u materijalu, odnosno neuniformnih mehaničkih svojstava u svim pravcima delovanja spoljašnje sile (Slika 4.9).



Slika 4. 9. Optički mikrografi (a, b) NZPE/NMF1(*d*), (c, d) NZPE/NMF2(*d*) i (e, f) NZPE/NMF3(*d*) kompozita prilikom paralelno (levo) i normalno (desno) postavljениh optičkih prizmi

4.3.2 Morfološke karakteristike oksidovanih NMF1 mikro-čestica

Ispitivanje morfoloških svojstava oksidovanih NMF1 mikro-čestica i odgovarajućih kompozita izvedeno je SEM tehnikom u sprezi sa Image ProPlus analizom, kao u slučaju netretiranih punila. Pored toga, za određivanje raspodele veličine čestica je korišćen analizer veličine čestica. Vrednosti $d_{0,1}$; $d_{0,5}$ i $d_{0,9}$ pokazuju da 10, 50 i 90% od ukupno analiziranih punila ima veličinu čestica u rangu vrednosti prikazanih u Tabeli 4.6. Statistički histogrami srednjeg prečnika čestica punila pokazuje usku raspodelu za NMFO_2 i NMFO_3 u odnosu na NMFO_1 i NMFO_4 (Slika 4.10). Rezultati prikazani u Tabeli 4.7, pokazuju blago smanjenje veličine i specifične površine čestica punila u odnosu na netretirane NMF frakcije.



Slika 4. 10. Raspodela čestica NMFO_(1-4) punila analizirana pomoću SEM slika i optičke mikroskopije

Tabela 4. 6. Morfološke karakteristike NMFO_(1-4) mikro-čestica dobijene Image ProPlus analizom

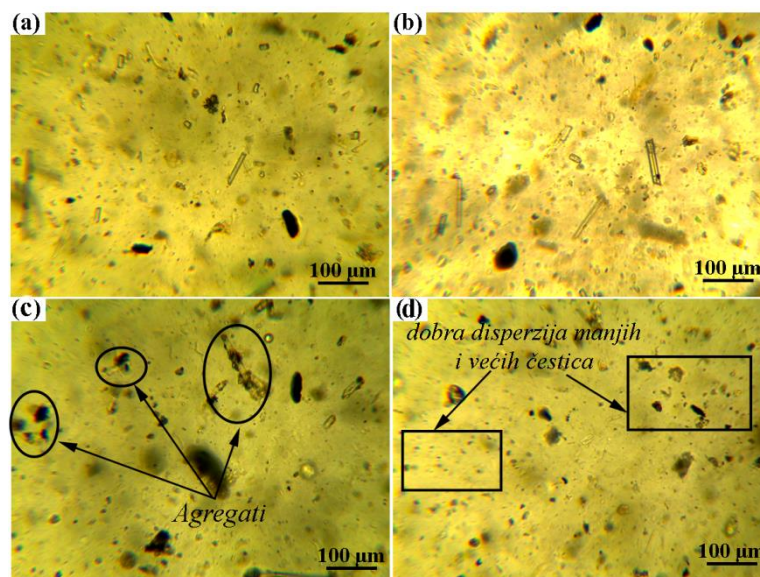
Tip čestica	Površina [μm ²]	Max prečnik [μm]	Min prečnik [μm]	Srednji prečnik [μm]	Sferičnost	Raspodela veličine čestica [μm]		
						d _{0,1}	d _{0,5}	d _{0,9}
NMF1*	142±174	17,5±16,6	8,1±2,7	11,4±4,8	1,46±0,65	4,01	6,67	13,21
NMFO_1	140±150	17,0±11,7	7,3±4,2	11,0±5,2	1,74±0,74	3,74	6,48	13,04
NMFO_2	140±143	16,9±17,6	7,2±5,5	11,1±4,2	1,75±0,73	3,36	6,15	12,92
NMFO_3	137±167	16,8±11,1	6,9±3,2	10,8±5,9	1,53±0,54	3,35	4,86	11,04
NMFO_4	141±187	17,3±16,1	8,0±5,2	11,3±5,0	1,79±0,92	3,98	6,66	12,87

* zbog bolje uporedne analize preuzeto iz Tabele 4.4

Smanjenje prikazanih parametara je posledica degradacije epoksidnih lanaca i otvaranja epoksidnih prstena (Slika 4.4) i rastvaranja/nagrivanja strukture neorganskih punila. Pokazano je da su čak i staklena vlakna pretrpela promenu strukture nakon kiselo-baznog tretmana. Potapanje staklenih vlakana u rastvor HNO₃ uzrokuje slabljenje njihove zatezne čvrstoće za 60%, u H₂SO₄ za 30%, u HCl za 4% i u NaOH za 30% [132]. Sferičnost svih oksidovanih NMF1 mikro-čestica je veća zbog narušavanja morfologije i glatkoće (veća hrapavost) dejstvom nagrizajućih kiselo-baznih agenasa.

Raspodela veličine čestica ukazuje na blago širi opseg, 3,3 - 13,3 μm , kod svih oksidovanih NMF punila. Dobijeni rezultati su u dobroj saglasnosti sa vrednostima određenim za max, min i srednji prečnik, ukazujući da je većina potencijalno nastalih aglomerata onemogućena, odnosno mikro-čestice su raspoređene u polimernoj matrici kao pojedinačne ili udružene u manje aglomerate [159].

Raspodela čestica modifikovanih punila u NZPE matrici, određena optičkom mikroskopijom (Slika 4.11), je uniformna osim kod NZPE/NMFO_3 kompozita, što je rezultat homogene disperzivnosti mikro-čestica postignute tokom pripreme uzoraka. Brzina nitrovanja umrežene epoksidne smole je veća u HNO_3 nego u razblaženoj smeši $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{HNO}_3$. Elektronska konfiguracija nitro grupe sa naglašenim negativnim nabojem onemogućava uspostavljanje međupovršinskih interakcija sa NZPE matricom i samim tim neuniformnu raspodelu NMFO_3 frakcije (Slika 4.11(c)). Što je raspodela punila uniformnija, bolje su interakcije između funkcionalnih grupa na površini čestica punila i polimerne matrice.



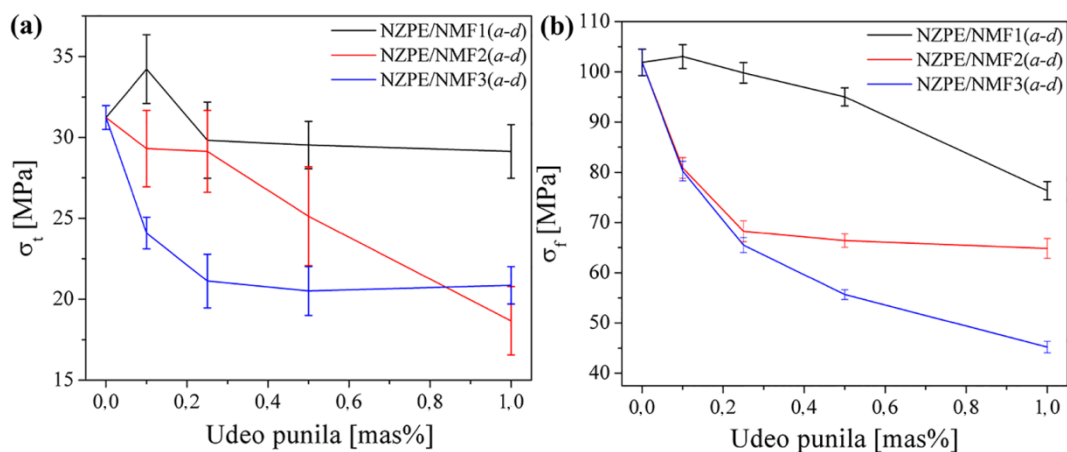
Slika 4. 11. Raspodela čestica punila određena optičkim mikroskopom: (a) NZPE/NMFO_1, (b) NZPE/NMFO_2, (c) NZPE/NMFO_3 i (d) NZPE/NMFO_4

4.4 Mehanička svojstva kompozita na bazi NZPE smole i netretiranih/oksidovanih NMF mikro-čestica

Radi praćenja uticaja nemodifikovanih i oksidovanih NMF mikro-čestica na svojstva kompozita, prvo je dat prikaz rezultata sa referentnim uzorcima, odnosno kompozitima sa netretiranom NMF frakcijom. Pri tome je ispitan uticaj fizičko-hemijskih svojstava netretiranih NMF mikro-čestica, odnosno udela, veličine čestica i geometrije na navedena svojstva odgovarajućih kompozita.

4.4.1 Zatezna i savojna čvrstoća i tvrdoća NZPE/NMF(1-3)(a-f) kompozita

Ispitivan je uticaj količine, morfoloških i fizičko-hemijskih svojstava NMF mikro-čestica na mehaničke karakteristike dobijenih kompozita. Vrednosti za zateznu i savojnu jačinu (σ_t , σ_f), deformaciju pri izduženju/savijanju (ε_t , δ) i Jungov moduo elastičnosti pri ispitivanim deformacijama (E_t , E_f) su prikazane u Tabeli 4.7. Zavisnost zatezne i savojne čvrstoće u odnosu na udeo NMF mikro-čestica u kompozitima je prikazan na Slici 4.12. Rezultati mehaničkih ispitivanja ukazuju na to da dodatak 0,1 mas.% NMF1 mikro-čestica uzrokuje povećanje σ_t za 1,1%, σ_f za 9,6 i E_f za 112,2. Ovi rezultati pokazuju doprinos međupovršinskih interakcija između čestica punila i NZPE matrice, udela i raspodele punila, kao i procesa prenosa napona od matrice do punila i propagacije loma unutar kompozita na poboljšanje mehaničkih svojstava. Uniformna raspodela mikro-čestica NMF1 frakcije u NZPE matrici (Slika 4.8) i dobijeni rezultati ukazuju da poboljšanje mehaničkih svojstava NZPE/NMF1(a) kompozita zavisi od intenziteta međupovršinskih interakcija između punila i polimerne matrice [113].



Slika 4. 12. Uticaj veličine i udela NMF mikro-čestica na zateznu i (b) savojnu jačinu kompozita

Dodatak NMF(1-3) mikro-čestica u NZPE matricu u količini većoj 0,1 mas.% dovodi do smanjenja σ_f , σ_t i E_t usled povećanja neuniformnosti u strukturi kompozita formiranjem aglomerata punila koji predstavljaju slabe tačke u materijalu. Zatezna i savojna čvrstoća, σ_t i σ_f , pokazuju drugačiji trend ponašanja u zavisnosti od udela nemodifikovanih punila; prva postepeno opada za razliku od druge čije je smanjenje značajno. Dodatak većih količina NMF mikro-čestica dovodi do slabe kvašljivosti površine punila i slabih međupovršinskih NZPE/NMF interakcija, kao i formiranja aglomerata punila [91]. Ovakvo slabljenje mehaničkih svojstava kompozita se takođe povezuje sa defektima u strukturi NMF mikro-čestica. Pomenuti defekti dovode do formiranja zona gde dolazi do koncentracije napona i inicijacije loma u kompozitnom materijalu [160]. Veći udeo punila uzrokuje formiranje aglomerata i, samim tim, većeg broja potencijalno slabih mesta za inicijaciju i rast mikro-pukotina u materijalu. Na taj način je mehanizam propagacije loma unutar strukture kompozita uglavnom kontrolisan otporom NZPE matrice. Postojanje defekata na međupovršini NZPE/NMF se jasno uočava na Slici 4.7(b, c), Zbog toga, veća količina dodatog punila uzrokuje veće smanjenje zatezne i savojne čvrstoće kompozita (Slika 4.12) [84].

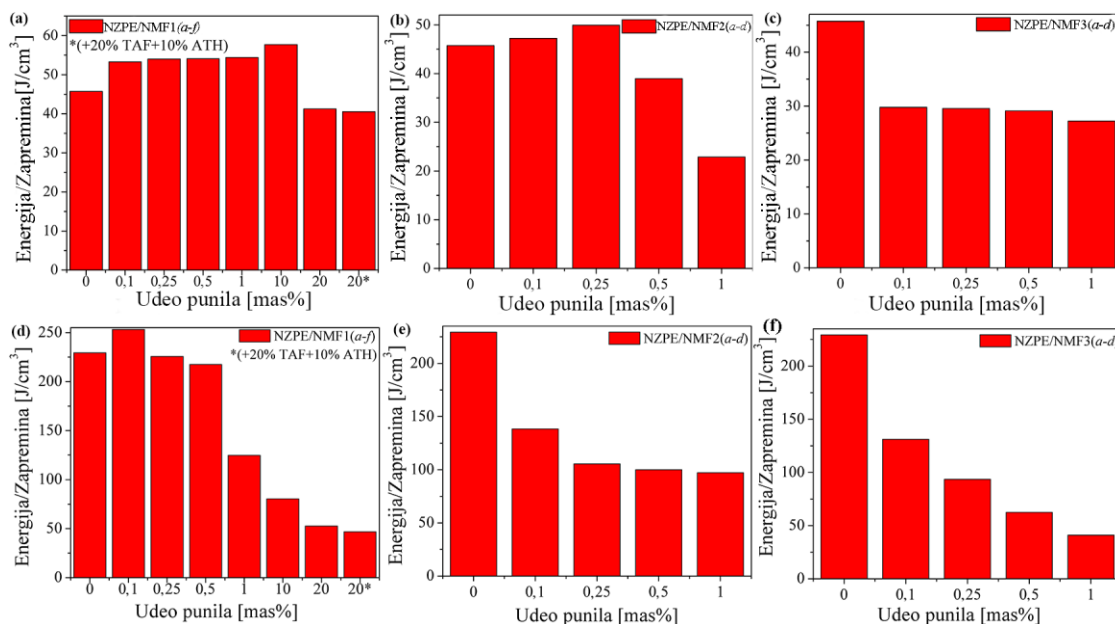
Promena deformacije prilikom izduženja, nije proporcionalna udelu punila u kompozitima. U poređenju sa čistom NZPE smolom, najveći rast ε je primećen kod kompozita NZPE/NMF1(e) - 22,5%, NZPE/NMF2(b) - 18,3% i NZPE/NMF3(d) - 7,8%, odnosno kod kompozita sa najsitnijim česticama, koji trpe najveću deformaciju

do konačnog loma. Takođe, deformacija prilikom savijanja nije proporcionalna količini NMF mikro-čestica u kompozitima.

Tabela 4. 7. Zatezna i savojna čvrstoća (σ_t , σ_f), deformacija (ε_t , δ) i zatezni i savojni moduli elastičnosti (E_t , E_f) NZPE, NZPE/NMF(1-3)(a-f) i NZPE/NMF1(f)/TAF(m3)/ATH(p3) kompozita

Uzorak	σ_t [MPa]	ε_t [%]	E_t [GPa]	σ_f [MPa]	δ [%]	E_f [GPa]
NZPE	31,23±0,73	3,06±0,13	1,15±0,07	101,89±2,64	4,30±0,14	2,55±0,14
NZPE/NMF1(a)	34,22±2,13	3,12±0,13	1,29±0,04	103,05±2,69	4,64±0,19	2,40±0,11
NZPE/NMF1(b)	29,83±2,34	3,08±0,17	1,13±0,08	99,80±2,05	4,37±0,24	2,43±0,11
NZPE/NMF1(c)	29,53±1,46	3,32±0,14	1,30±0,06	95,03±1,81	4,39±0,22	2,29±0,12
NZPE/NMF1(d)	29,14±1,65	3,70±0,13	1,11±0,13	76,36±1,82	3,25±0,13	2,39±0,14
NZPE/NMF1(e)	28,90±1,55	3,75±0,14	1,09±0,12	63,19±2,71	2,47±0,10	2,60±0,18
NZPE/NMF1(f)	26,08±1,03	3,65±0,15	0,86±0,06	54,39±1,96	1,90±0,05	2,96±0,20
NZPE/NMF1(f) /TAF(m3)/ATH(p3)	25,91±1,07	3,64±0,16	0,73±0,05	46,85±2,83	2,34±0,09	2,00±0,15
NZPE/NMF2(a)	29,31±2,36	2,58±0,24	1,34±0,07	80,88±2,04	3,22±0,21	2,53±0,15
NZPE/NMF2(b)	29,14±2,53	3,62±0,16	0,89±0,06	68,26±2,08	3,10±0,15	2,20±0,11
NZPE/NMF2(c)	25,13±3,05	3,08±0,26	1,16±0,08	66,40±1,36	2,91±0,10	2,26±0,12
NZPE/NMF2(d)	18,67±2,11	2,87±0,20	0,66±0,07	64,82±1,98	2,94±0,11	2,23±0,12
NZPE/NMF3(a)	24,09±0,98	2,67±0,12	1,07±0,12	80,25±1,94	3,40±0,14	1,87±0,20
NZPE/NMF3(b)	21,12±1,66	3,01±0,18	0,62±0,06	65,51±1,50	2,82±0,16	2,38±0,14
NZPE/NMF3(c)	20,51±1,51	3,11±0,16	0,78±0,09	55,65±0,97	2,22±0,18	2,60±0,19
NZPE/NMF3(d)	20,86±1,15	3,30±0,15	0,71±0,07	45,20±1,15	1,82±0,16	2,48±0,12

Žilavost kompozita, kao mera količine energije apsorbovane prilikom mehaničkih testiranja, određena vrednošću integrala površine ispod krivih napon-deformacija za ispitivane zatezne čvrstoće, prikazana je grafički na Slici 4.13(a-c). Udeo dodatog NMF1 punila u opsegu 0,1-0,5 mas.% povećava žilavost odgovarajućih kompozita, što je definisano modulom elastičnosti, E_t (Tabela 4.7). Dalje povećanje udela NMF1 mikro-čestica dovodi do pada apsorbovane energije (Slika 4.13(a)). Razlog je promena mehanizma loma, odnosno preraspodele aglomerata punila što dovodi do proširenja zone mikro pukotina po celoj zapremini kompozita. Na taj način se povećava krtost samih kompozita. Sličan trend se primećuje kod NMF2 frakcije, s tim što nagli pad žilavosti nastupa kod kompozita sa 0,25 mas.% mikro-čestica (Slika 4.13(b)). Kod NZPE/NMF3(a-d) kompozita, dodatak mikro-čestica smanjuje žilavost već kod dodatka 0,1 mas.% punila (Slika 4.13(c)). Povećanje udela NMF mikro-čestica (0,25-1,0 mas.%) ne utiče na dalje smanjenje žilavosti odgovarajućeg kompozita.



Slika 4. 13. Žilavost kompozita određena iz apsorbovane energije nakon ispitivanja (a-c) zatezne čvrstoće i (d-f) savojne čvrstoće

Rezultati prikazani na Slici 4.13(d-f), prilikom ispitivanja savojne čvrstoće, pokazuju da kompoziti koji sadrže NMF1 frakciju apsorbuju veću količinu energiju od onih koji sadrže NMF2 i NMF3 frakcije. Dodatak 0,1 mas.% NMF1 frakcije uzrokuje povećanje apsorbovane energije od strane odgovarajućeg kompozita za 10,5% u odnosu na čistu NZPE smolu, dok udeo mikro-čestica NMF1 punila veći 0,5 mas.% dovodi do naglog pada žilavosti odgovarajućih kompozita. Kod NZPE/NMF2(a-d) se primećuje blagi pad količine apsorbovane energije sa povećanjem udela mikro-čestica iznad 0,1 mas.%, dok je kod NZPE/NMF3(a-d) taj pad nešto izraženiji (Slika 4.13(e i f)). Povećan sadržaj i veličina mikro-čestica NMF dovode do smanjenja fleksibilnosti kompozita i nemogućnosti da apsorbuju veću količinu energije [95]. Ovakvi rezultati ukazuju da povećanje udela i veličine čestica NMF frakcija doprinosi smanjenju žilavosti odgovarajućih kompozita, što je u saglasnosti sa rezultatima mehaničkih testiranja (zatezna i savojna čvrstoća - Tabela 4.7). Primećena svojstva kompozita se mogu pripisati heterogenosti kompozita koja u određenoj meri izaziva anizotropiju materijala.

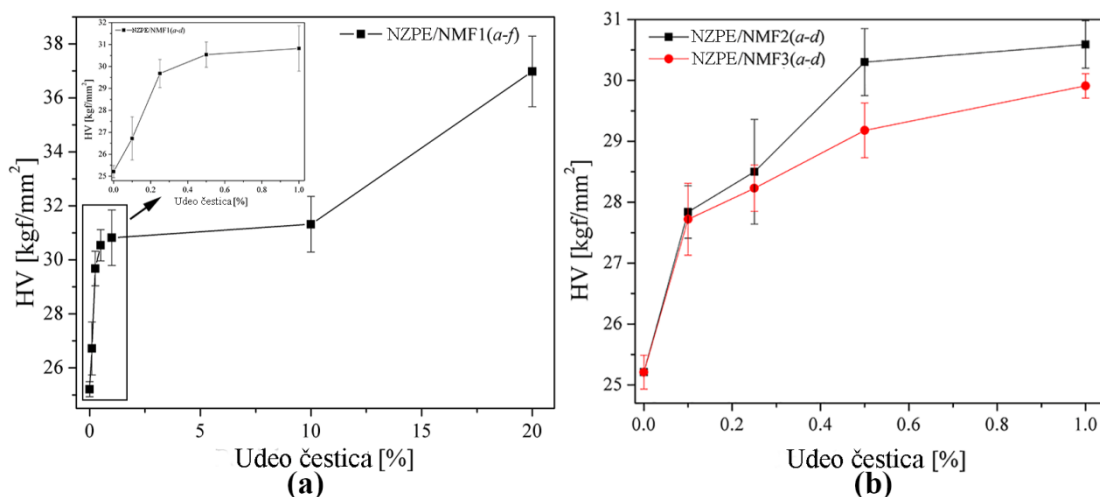
Rezultati mikro Vickers tvrdoće (HV) su prikazani u Tabeli 4.8, dok je grafički prikaz zavisnosti HV od udela NMF mikro-čestica prikazan na Slici 4.14. HV kompozita je veća za sve analizirane kompozite u odnosu na čistu NZPE smolu.

Poboljšanje tvrdoće je opsegu 6,0 - 46,7% za NMF1; 10,4 - 21,3% za NMF2 i 9,96 - 18,6% za NMF3 mikro-čestice. Dodatak sistema za otpornost prema gorenju, TAF i ATH, uzorkovao je porast tvrdoće odgovarajućeg kompozita za 112,6% u odnosu na čistu NZPE smolu (Tabela 4.8).

Tabela 4. 8. Mikro Vickers tvrdoća čiste NZPE smole, NZPE/NMF(1-3)(a-f) i NZPE/NMF1(f)/TAF(m3)/ATH(p3) kompozita

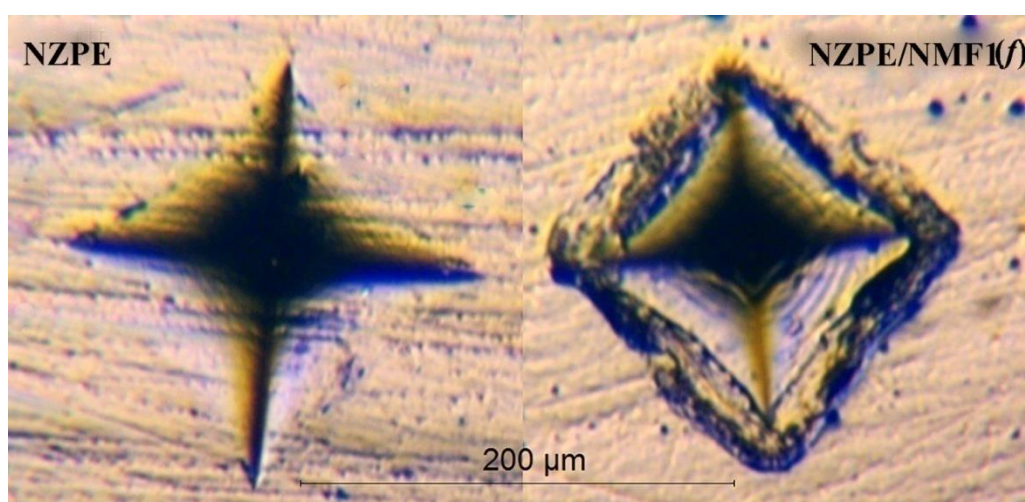
Uzorak	HV [kgf/mm ²]	Uzorak	HV [kgf/mm ²]
NZPE	25,21±0,28	NZPE/NMF2(a)	27,84±0,43
NZPE/NMF1(a)	26,72±0,98	NZPE/NMF2(b)	28,50±0,86
NZPE/NMF1(b)	29,68±0,64	NZPE/NMF2(c)	30,30±0,55
NZPE/NMF1(c)	30,54±0,58	NZPE/NMF2(d)	30,59±0,39
NZPE/NMF1(d)	30,82±1,03	NZPE/NMF3(a)	27,72±0,59
NZPE/NMF1(e)	31,32±1,03	NZPE/NMF3(b)	28,23±0,38
NZPE/NMF1(f)	36,98±1,31	NZPE/NMF3(c)	29,18±0,45
NZPE/NMF1(f)/TAF(m3)/ATH(p3)	53,61±2,82	NZPE/NMF3(d)	29,91±0,20

Generalno, tvrdoća svih kompozita je bolja u odnosu na čistu NZPE smolu. Mali udeo NMF1 mikro-čestica omogućava dobro dispergovanje istih u NZPE matrici što povoljno utiče na kompaktnost materijala i doprinosi otporu penetraciji intendera prilikom testova za tvrdoću. Dodatkom većeg udela punila, kompaktnost materijala se narušava usled formiranja aglomerata što se donekle kompenzuje prisustvom jakih staklenih vlakana, tako da se dobijaju kompoziti blago povećanje tvrdoće. Poboljšana tvrdoća dobijenih kompozita doprinosi boljoj otpornosti na trenje, abraziju, sečenje i dr, što proširuje oblast njihove primene.



Slika 4. 14. Zavisnost HV od udela čestica punila

Kao primer, na Slici 4.15 prikazana je uporedna analiza otiska nastalog prilikom merenja tvrdoće čiste NZPE smole i NZPE/NMF1(*f*) kompozita. Čista NZPE smola je fleksibilna, odnosno može da apsorbuje veliku količinu energije, što jasno pokazuju ivice otiska nakon dejstva intendera gde nema primetnih fraktura. Suprotno od ovoga, otisak koji se nalazi na uzorku NZPE/NMF1(*f*) kompozita je krt što se vidi po nepravilnim, ispucalim ivicama. Dodatkom 20 mas.% NMF1 frakcije povećava se tvrdoća, ali se smanjuje elastičnost materijala.



Slika 4. 15. Uporedna analiza otiska nakon merenja tvrdoće NZPE smole (levo) i NZPE/NMF1(*f*) kompozita (desno)

4.4.1.1 SEM analiza površine loma NZPE/NMF(1-3)(*d*) kompozita nakon ispitivanja zatezne čvrstoće

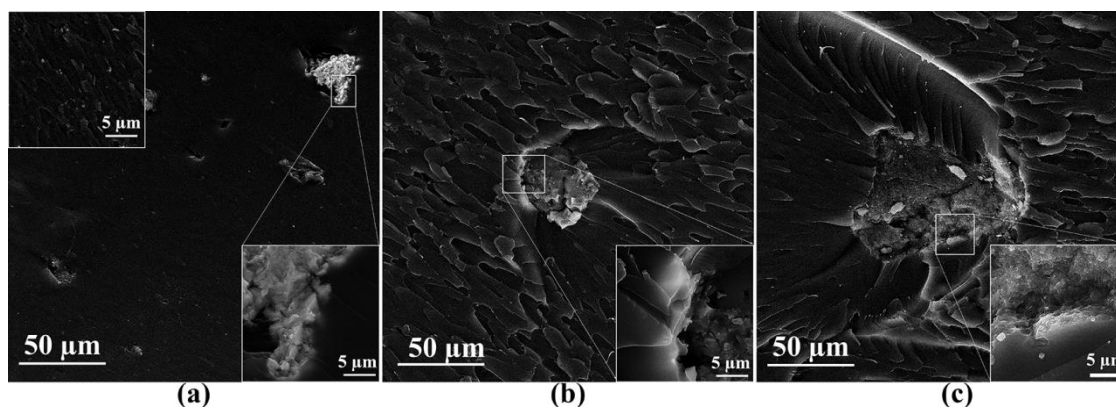
SEM mikrografi NZPE/NMF(1-3)(*d*) kompozita su prikazani na Slici 4.16, dok su morfološke karakteristike, određene upotrebom ImagePro plus softvera, prikazane u Tabeli 4.9. Navedena tabela pokazuje da je poroznost kompozita sa krupnijim NMF mikro-česticama bila veća, da su same pore veće (veći prečnik), nepravilnijeg oblika i složenije strukture (veća sferičnost), što se uočava u vrednosti parametra fraktalna dimenzija [161]. Fraktalna dimenzija je indikator koji izražava kompleksnost merenog sistema, odnosno odstupanje od zadatih parametara merenja. Iz Tabele 4.9 se primećuje da je fraktalna dimenzija komplementarna sa sferičnosti, odnosno kada je manja

vrednost fraktalne dimenzije, manja je i vrednost za sferičnost (pore imaju jednostavniju strukturu i regularniji oblik - bliži sferi).

SEM slike površine loma nastalog nakon ispitivanja zatezne čvrstoće svakog uzorka je korišćeno u analizi slike da bi se dobio što bolji uvid u intenzitet veze nastale između čestica punila i polimerne matrice. Zbog toga su prikazane i uvećane slike koje prikazuju kontakt mikro-čestica punila i polimerne matrice. Između mikro-čestica NMF2/NMF3 i NZPE matrice se jasno uočava definisana granica koja ukazuje na slabu adheziju usled nedovoljno jakih interakcija između dve komponente kompozita (Slika 4.16 (b, c)) [94]. Nedostatak pomenutih interakcija je delimično kompenzovan hrapavijom površinom samih mikro-čestica punila, koja omogućava bolji kontakt sa polimernom matricom i bolju kvašljivost usled povećanja kontaktne površine na granici faza.

Tabela 4. 9. Mofrološke karakteristike pora u kompozitima sa 1 mas.% NMF-mikro-čestica

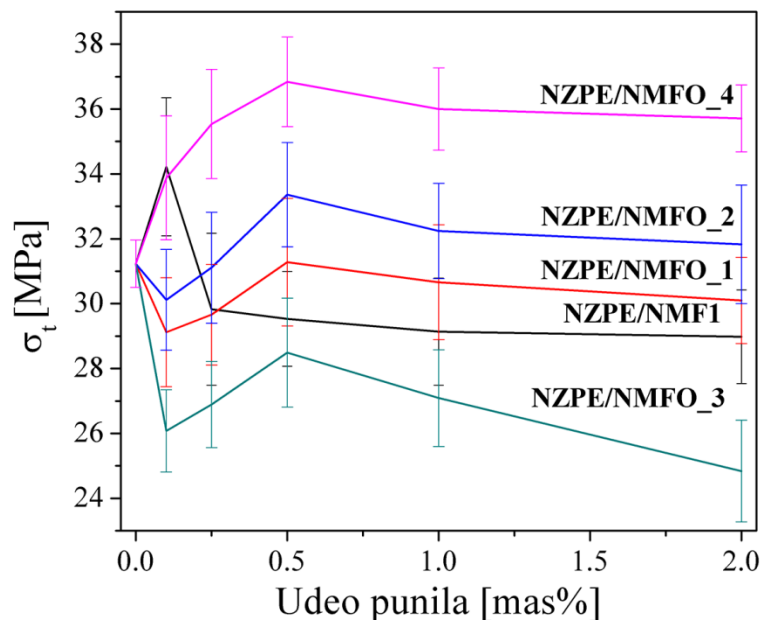
Uzorak	Površina [μm^2]	Min prečnik [μm]	Fraktalna dimenzija	Sferičnost	Poroznost
NZPE/NMF1(d)	0,70 \pm 1,06	0,88 \pm 0,47	1,13 \pm 0,06	2,73 \pm 1,95	15,37 \pm 0,52
NZPE/NMF2(d)	5,95 \pm 15,3	1,65 \pm 1,79	1,21 \pm 0,09	6,63 \pm 7,61	27,14 \pm 0,83
NZPE/NMF3(d)	15,9 \pm 47,4	2,10 \pm 2,81	1,20 \pm 0,09	5,62 \pm 6,29	32,77 \pm 1,16



Slika 4. 16. SEM mikrografi površine loma nakon određivanja zatezne čvrstoće (a) NZPE/NMF1(d), (b) NZPE/NMF2(d) i (c) NZPE/NMF3(d) kompozita

4.4.2 Zatezna i savojna čvrstoća i tvrdoća NZPE/NMFO_(1-4) kompozita

U ovom poglavlju je prikazan uticaj modifikovanih čestica punila na mehanička svojstva kompozita NZPE/NMFO_(1-4)(a-d). Grafički prikaz promene zatezne čvrstoće u odnosu na udeo oksidovanih NMF1 mikro-čestica je dat na Slici 4.17. Sličan trend zavisnosti σ_t u odnosu na količinu modifikovanih čestica punila je dobijen za sve vrste kompozita. Radi uporedne analize, na Slici 4.17 prikazana je i kriva za kompozite sa netretiranim NMF1 mikro-česticama, gde se vidi da je najveća vrednost σ_t kod materijala sa 0,1 mas.% punila. Suprotno tome, kod kompozita sa oksidovanim česticama, najveća vrednost σ_t dobijena je pri udelu punila od 0,5 mas.%. Zbog toga je izvršeno detaljno ispitivanje mehaničkih i dinamičko-mehaničkih svojstava samo NZPE/NMFO_(1-4)(c) kompozita (u daljem tekstu će (c) biti izostavljeno radi jednostavnijeg prikaza rezultata). Vrednosti σ_t , ε_t i E_t , kao i HV za NZPE smolu, NZPE/NMF1(c) i NZPE/NMFO_(1-4) kompozite prikazane su u Tabeli 4.10.



Slika 4. 17. Zavisnost zatezne čvrstoće NZPE/NMFO_(1-4)(a-d) od udela oksidovanih NMF1 mikro-čestica

Rezultati mehaničkih testova ukazuju da ugradnja NMFO_2 i NMFO_4 mikro-čestica uzrokuje značajno povećanje σ_t odgovarajućih kompozita, 6,8 i 18,0%, u odnosu na čistu NZPE smolu. Kompozit sa NMFO_1 mikro-česticama ne pokazuje značajnu promenu, dok ugradnja NMFO_3 punila smanjuje σ_t za 9,6% u odnosu na čistu NZPE smolu. Efekat oksidacije NMF1 mikro-čestica na zateznu jačinu je još više naglašen kada se dobijeni rezultati porede sa NZPE/NMF1(c) kompozitom. Zatezna čvrstoća raste za 5,9; 13,0 i 24,7% za kompozite sa NMFO_1, NMFO_2 i NMFO_4, redom, dok za kompozit sa NMFO_3 mikro-česticama zatezna čvrstoća opada za 3,6% u odnosu na NZPE/NMF1(c) kompozit. Zabeležen rast σ_t je posledica formiranja različitih tipova veza između funkcionalnih grupa u NZPE matrici i sličnih i/ili istih aktivnih centara na funkcionalizovanim NMF mikro-česticama. Oksidativni tretman ugljeničnih punila se najčešće upotrebljava kada je potrebno uvesti funkcionalne grupe na površinu materijala. To se radi zbog uspostavljanja bolje fizičko-hemijske veze punila sa polimernom matricom u kompozitnim materijalima, što dovodi do poboljšanja njihovih mehaničkih karakteristika [162,163]. Ukupni efekti međumolekulskih interakcija dovode do promene prenosa napona od NZPE matrice do čestica punila, što rezultuje boljem odgovoru materijala na dejstvo spoljašnjeg opterećenja [164]. Debljina i karakteristike međupovršine, koje zavise od reaktivnosti površine čestica punila i fizičko-hemijskog afiniteta prema polimernoj matrici, u značajnoj meri utiču na moduo elastičnosti i stepen deformacije kompozita [165].

Tabela 4. 10. Mehaničke karakteristike NZPE/NMFO_(1-4) kompozita

Uzorak	σ_t [MPa]	ε_t [%]	E_t [GPa]	HV [kgf/mm ²]
NZPE*	31,23±0,73	3,06±0,13	1,15±0,07	25,21±0,28
NZPE/NMF*	29,53±1,46	3,32±0,14	1,30±0,06	30,54±0,58
NZPE/NMFO_1	31,28±0,97	3,54±0,14	0,88±0,05	33,69±0,67
NZPE/NMFO_2	33,36±0,61	3,80±0,12	0,90±0,05	35,67±0,70
NZPE/NMFO_3	28,49±0,68	3,04±0,12	1,03±0,06	33,05±1,70
NZPE/NMFO_4	36,84±0,38	3,55±0,13	1,03±0,08	35,11±0,64

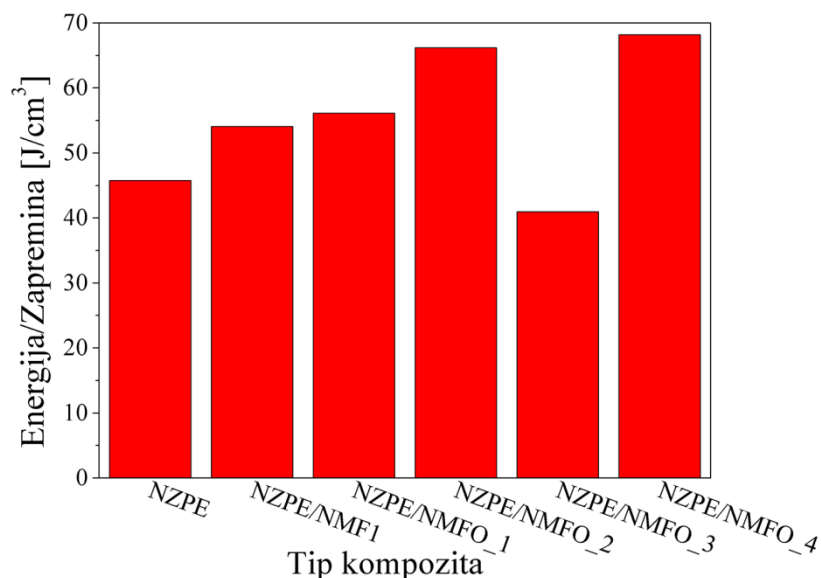
* zbog bolje uporedne analize preuzeto iz Tabele 4.7

Mikro Vickers tvrdoća NZPE/NMFO_(1-4) kompozita je veća od HV čiste NZPE smole i NZPE/NMF1 kompozita. To poboljšanje je u opsegu 31,1-41,5% u poređenju sa čistom smolom i 8,2 - 16,8% u odnosu na NZPE/NMF1 kompozit što ukazuje na

poboljšane fizičko-hemijske interakcije na međupovršini NZPE matrica/NMFO mikro-čestice i značajnog ojačavajućeg efekta, koji se ogleda u povećanim vrednostima HV. Poboljšanje čvrstoće međupovršinskih veza omogućava efektivan prenos napona sa polimerne matrice na oksidovane NMF mikro-čestice [166]. Velika vrednost standardne devijacije HV za NZPE/NMFO_3 ukazuje na postojanje aglomerata na mikronskom nivou, što je u saglasnosti sa optičkom mikroskopijom (Slika 4.11(c)). Zanimljivo je primetiti da dodatak NMFO_3 frakcije uzrokuje poboljšanje HV, ali suprotno tome smanjenje σ_r . Tokom određivanja HV materijala, meri se otpornost na penetraciju intendera, tako da dodatak nekompatibilnih čestica može da utiče na formiranje aglomerata koji doprinose povećanju tvrdoće kompozita. Suprotno tome, kada se ispituje zatezna čvrstoća uzoraka, napon se koncentriše u slabim zonama unutar materijala koje sadrže strukturne defekte. Ispitivanje zatezne čvrstoće uzrokuje istežanje materijala sa istovremenom reorganizacijom makromolekula gde intenzitet ukupnih privlačnih i odbojnih molekulskih interakcija između funkcionalnih grupa polimerne matrice i punila u NZPE/NMFO_3 kompozitu doprinosi maloj σ_r . Nekompatibilnost NMFO_3 mikro-čestica i NZPE matrice ponovo dolazi do izražaja, tako da inicijacija loma započinje ranije pri čemu je mala relativna deformacija i zbog toga veći udeo defekata u materijalu uzrokuje najmanju zateznu jačinu odgovarajućeg kompozita.

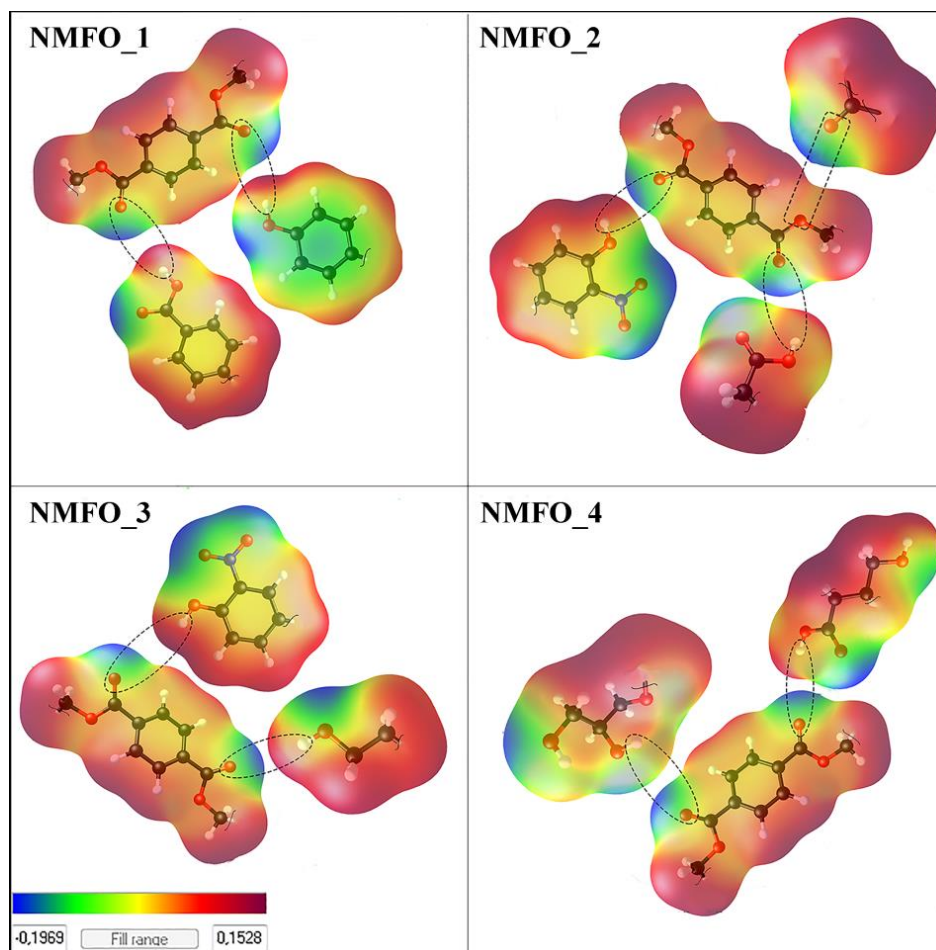
Količina apsorbovane energije tokom ispitivanja zatezne čvrstoće NZPE/NMFO_(1-4) kompozita je određena na isti način kao kod čiste NZPE smole i NZPE/NMF(1-3) kompozita (Slika 4.18). Žilavost NZPE/NMFO_(1, 2, 4) kompozita se povećala za 22,6; 44,6 i 49,0%, redom, u odnosu na čistu smolu. Kada se žilavost kompozita sa modifikovanim NMF česticama uporedi sa vrednosti dobijenom za NZPE/NMF1 kompozit, povećanje je sledeće: 3,8% za NZPE/NMFO_1; 22,4% za NZPE/NMFO_2 i 22,6% za NZPE/NMFO_4 kompozit. Veći doprinos međumolekulskih interakcija NZPE smole i punila se postiže dodatkom oksidovanih NMF mikro-čestica, koje doprinosi uspostavljanju jačih međumolekulskih interakcija i boljoj homogenosti odgovarajućih kompozita. Ugradnja NMFO_3 frakcije uzrokuje značajan pad količine apsorbovane energije, 11,7% u odnosu na čistu NZPE smolu i 32,0% u poređenju sa NZPE/NMF1 kompozitom. Razlog tome je potencijalno slaba međupovršinska adhezija i nekompatibilnost između polimerne matrice i punila. Smanjenje žilavosti NZPE/NMFO_3 kompozita je posledica povećane zaostale plastične deformacije,

nastale kao rezultat nehomogenosti u okviru strukture prisutne na međupovršini NZPE smola/punilo [167]. Smanjenje elastičnosti i ojačavajućeg efekta, izraženo kroz manje vrednosti ε_t i σ_t (Tabela 4.10), dovodi do značajno slabije žilavosti NZPE/NMFO_3 kompozita. Suprotno tome, deblja međupovršina uspostavljena unutar NZPE/NMFO_(2, 4) kompozita onemogućava razdvajanje čestica punila od polimerne matrice, odnosno povećava elastičnost kompozita i time njihovu žilavost.



Slika 4. 18. Žilavost NZPE smole, NZPE/NMF1(c) i NZPE/NMFO_(1-4) kompozita

Površinske grupe na NMFO_(1-4) mikro-česticama povećavaju energiju veze i afinitet malih molekula na površini punila i polimerne matrice putem uspostavljanja različitih tipova međumolekulskih interakcija: vodonične veze, dipol/dipol, dipol/indukovani dipol i dr. Pored toga, funkcionalizacija površine čestica punila doprinosi boljoj kvašljivosti čestica punila što dodatno poboljšava svojstva kompozita kroz uspostavljanje veće kontaktne međupovršine NZPE matrica/NMFO mikro-čestice [168]. Šematska ilustracija potencijalnih doprinosa međumolekulskih interakcija između oksidovanih NMF1 mikro-čestica i NZPE smole je data na Slici 4.19.



Slika 4. 19. Moguće interakcije između reaktivnih grupa na površini oksidovanih NMF1 mikro-čestica i NZPE smole

Dobijene razlike mehančkih svojstava NZPE/NMFO_(1-4) kompozita posledica su doprinosa međumolekulskih interakcija koje se dešavaju na kontaktnoj površini smola/punilo. Među njima, najjače su vodonične veze, 8-125 kJ/mol, zatim dipol/dipol interakcije, 2-8,4 kJ/mol, dok su Van der Valsove 0,4-4 kJ/mol, a Londonove < 2 kJ/mol. U slučaju NZPE/NMFO_1 i NZPE/NMFO_3 kompozita slabije dipol/dipol, dipol/indukovani dipol i Londonove sile preovladavaju doprinoseći manjim vrednostima zatezne čvrstoće.

Intenzitet interakcija između površinskih grupa NMFO mikro-čestica nastalih kiselo-baznim tretmanom i estarskih grupa iz NZPE smole značajno zavisi od stepena polarizacije, odnosno veličine i raspodele elektronskih gustina u okviru funkcionalnih grupa. Kiselim tretmanom se uvode jako polarizovane sulfonske i karboksilne grupe, koje u interakcijama sa hidrofobnom, slabo polarnom polimernom matricom uzrokuju

dobijanje slabijih mehaničkih svojstava odgovarajućih kompozita. Donekle veće vrednosti zatezne čvrstoće su dobijene ugradnjom NMFO_4 mikro-čestica zbog doprinosa jačih vodoničnih veza i doprinosa ostalih vrsta interakcija prisutnih kod NZPE/NMFO_(1-3) kompozita (Tabela 4.10).

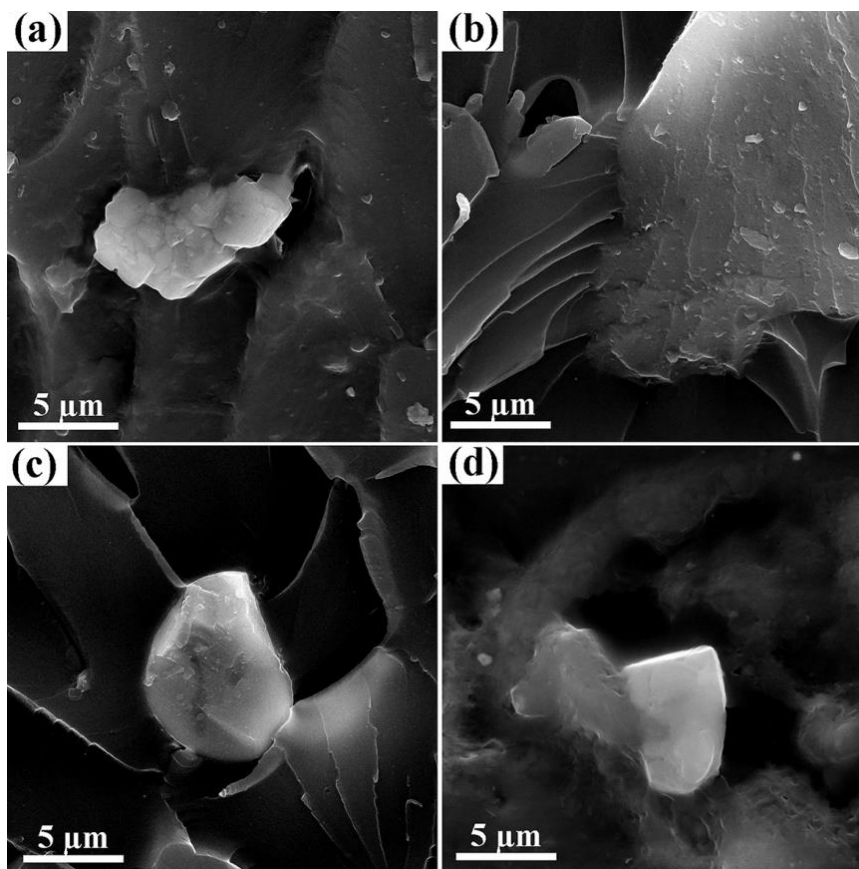
Radi uporedne analize, dat je kratak prikaz uticaja drugih vrsta punila na mehanička svojstva kompozita na bazi NZPE smole. Baskaran i saradnici su ispitivali uticaj dodatka nano alumine na zateznu i savojnu jačinu NZPE smole. Najbolje rezultate, poboljšanje zatezne čvrstoće za 13% i savojne za 11%, dobili su za udeo punila od 5 mas.%, u odnosu na čistu NZPE smolu [169]. Suprotno ovome, Calvo i saradnici su ispitivali dodatak neretirane i funkcionalizovane nano gline u NZPE matricu gde su dobili poboljšanje zatezne čvrstoće od 5% pri dodatku 2 mas.% punila u odnosu na čistu NZPE smolu. Dodatkom većeg udela nano gline, od 3 do 10 mas.%, dolazi do značajnog smanjenja zatezne čvrstoće odgovarajućih kompozita, u odnosu na čistu NZPE smolu [118]. Rusmirović i saradnici su ispitivali uticaj dodatka i udela modifikovanih nano čestica silicijum(IV)-oksida u NZPE smolu na poboljšanje zatezne i savojne čvrstoće polimerne matrice [12]. Dobijeni rezultati ukazuju na značajna poboljšanja mehaničkih svojstava kompozita za sve analizirane udele nano silicijum(IV)-oksida. Zatezna čvrstoća je poboljšana za 38% pri udelu nano punila od 1,0 mas.%, dok je savojna čvrstoća povećana za 31% pri ugradnji punila od 0,5 mas.%, u odnosu na čistu NZPE smolu. Dobijeni rezultati ukazuju na mogućnost postizanja boljeg ojačavajućeg efekta polimera dodatkom punila nanometarske veličine čestica. Pored toga, moguće je ugraditi veću količinu nano punila, a da ne dođe do narušavanja mehaničkih svojstava materijala. Ipak, prednost ugradnje otpadne NMF frakcije se ogleda u iskorišćenju opasnog otpada kao punila, koji se ranije odlagao na deponije, pri čemu se dobija kompozitni materijal zadovoljavajućih mehaničkih svojstava (nakon funkcionalizacije površine NMF mikro-čestica) koji može potencijalno da se upotrebi u građevinarstvu ili industriji. Na taj način se postižu ekonomski (otpad kao sirovina) i ekološki (prevencija emisije polutanata razgradnjom BRG) efekti prilikom ovakve upotrebe NMF frakcije.

Na osnovu dobijenih rezultata, naredna istraživanja će biti usmerena na razvoj sistema gde će biti uspostavljene snažnije hemijske veze između NMF mikro-čestica i NZPE matrice. To se može postići funkcionalizacijom punila pomoću silana prilikom

čega dolazi do vezivanja vinilnih krajnjih grupa odgovornih za uspostavljanje kovalentnih veza sa polimernom matricom [12]. Formiranje kovalentnih veza će doprineti boljoj adheziji NZPE matrica/NMF punilo i samim tim dobijanju materijala poboljšanih svojstava.

4.4.2.1 SEM analiza površine loma NZPE/NMFO_(1-4)(c) kompozita nakon ispitivanja zatezne čvrstoće

SEM mikrografi površine loma NZPE/NMFO_(1-4)(c) kompozita sa velikim uvećanjem su odabrani radi boljeg uvida u međupovršinu na granici NZPE smole i mikro-čestica punila (Slika 4.20). Intenzivne međumolekulske interakcije na graničnoj površini između oksidovanih NMF čestica i umrežene strukture NZPE smole doprinose snažnom ojačavajućem efektu punila. Jedva primetna granična površina se opaža kod kompozita sa NMFO_1, NMFO_2 i NMFO_4, što ukazuje na dobru međupovršinsku adheziju zbog doprinosa brojnih međumolekulskih interakcija. Suprotno tome, kod NZPE/NMFO_3 kompozita uočena je jasna granična površina zbog slabijih međumolekulskih interakcija i slabije adhezije između NZPE smole i čestica punila [94]. Kod kompozita sa NMFO_1 mikro-česticama se primećuje da postoje defekti na međupovršini NZPE smola/NMF punilo. Hrapavost čestica, odnosno veća kontaktna površina koja uslovljava bolje kvašenje i velika koncentracija površinskih grupa obezbeđuje uspostavljanje jačih adhezionih sila između punila i polimerne matrice. Ova zapažanja ukazuju da se prenos napona od NZPE matrice do NMF mikro-čestica najverovatnije dešava pre loma uzoraka kompozita [88]. Uspostavljene fizičko-hemijske interakcije između polimerne matrice i ojačanja teže da pričvrste sloj matrice na aktivnoj površini punila i na taj način povećaju debljinu međupovršine [170]. Otuda, adsorbovani slojevi NZPE smole na NMFO_2 i NMFO_4 mikro-česticama obezbeđuju fleksibilnost međupovršine i lakši prenos stresa od matrice do punila [167]. Uvođenje funkcionalnih grupa na površinu NMF mikro-čestica je glavni razlog za dobijanje poboljšanih mehaničkih svojstava (zatezne čvrstoće i tvrdoće) NZPE/NMFO_(1, 2, 4) kompozita u poređenju sa NZPE/NMF1 kompozitom, gde je takođe potvrđena dobra interakcija između punila i smole što se vidi po SEM analizi (Slika 4.20(a)).



Slika 4. 20. SEM mikrografi površine loma kompozita: (a) NZPE/NMFO_1, (b) NZPE/NMFO_2, (c) NZPE/NMFO_3 i (d) NZPE/NMFO_4

Morfologija kompozita je uglavnom kontrolisana svojstvima punila i polimerne matrice kao što su: polarnost površine (funkcionalnost) i geometrija čestica, kristaliničnost i viskoznost polimerne matrice. Prilikom kontakta između blago polarnih NMF čestica (mali udeo površinskih OH grupa) i nepolarne NZPE matrice dolazi do smanjenja površinske energije čestica punila koja se troši na uspostavljanje slabih interakcija sa polimernom matricom. Na taj način dolazi do smanjenja površinskog napona i uspostavljanja uniformne raspodele čestica punila u polimernoj matrici. [165]. Jedan od bitnih morfoloških parametara koji utiče na promene mehaničkih svojstava kompozita je poroznost (Tabela 4.11). Velika poroznost, odnosno postojanje praznih mesta (bez čestica punila) unutar kompozita, kao i postojanje velikih pora negativno utiču na mehanička svojstva materijala. Najmanja poroznost, dobijena za NZPE/NMFO_1 kompozit, sugeriše da se slična površinska svojstva NMF1 mikročestica kao NZPE smole dobijaju tretmanom sa $H_2SO_4/KMnO_4$. Tretman sa HNO_3

uzrokuje najveću poroznost NZPE/NMFO_3 kompozita zbog povećanih sternih smetnji i elektrostatičkog odbijanja izazvanih prisustvom voluminozne nitro grupe koja nosi značajnu količinu negativnog naelektrisanja. Na osnovu odnosa fraktalna dimenzija/sferičnost zaključuje se da dodatak NMFO_(1, 2, 4) čestica ima sličan efekat na odstupanje oblika pora od idealne sfere, dok ugradnja NMFO_3 uzrokuje najpravilniji oblik nastalih pora. Pored toga, u poređenju sa dodatkom netretiranih NMF1 čestica, prisustvo oksidovanih punila uzrokuje pojavu znatno nepravilnijih pora (značajno veća sferičnost), što može da bude posledica nagrizajućeg dejstva kiselo-baznog tretmana (čestice punila formiraju konture pora). Površina i min prečnik pora su značajno veći u odnosu na netretirane NMF1 mikro-čestice usled formiranja velikih grupa na površini čestica (karboksilna, sulfatna, nitro i dr.).

Tabela 4. 11. Mofrološke karakteristike pora unutar strukture kompozita sa 0,5 mas.% NMFO mikro-čestica

Uzorak	Površina [μm^2]	Min prečnik [μm]	Fraktalna dimenzija	Sferičnost	Poroznost
NZPE/NMFO_1	21,8±22,9	2,12±0,95	1,19±0,07	11,6±8,6	13,8±0,36
NZPE/NMFO_2	18,4±21,1	2,28±1,34	1,21±0,07	11,6±10,6	14,7±0,40
NZPE/NMFO_3	22,5±26,5	2,49±1,44	1,20±0,07	11,6±11,1	16,9±0,61
NZPE/NMFO_4	15,9±25,3	2,00±1,01	1,22±0,07	7,94±7,90	15,2±0,43

4.5 Dinamičko-mehanička analiza čiste NZPE smole i kompozita sa netretiranim i oksidovanim NMF mikro-česticama

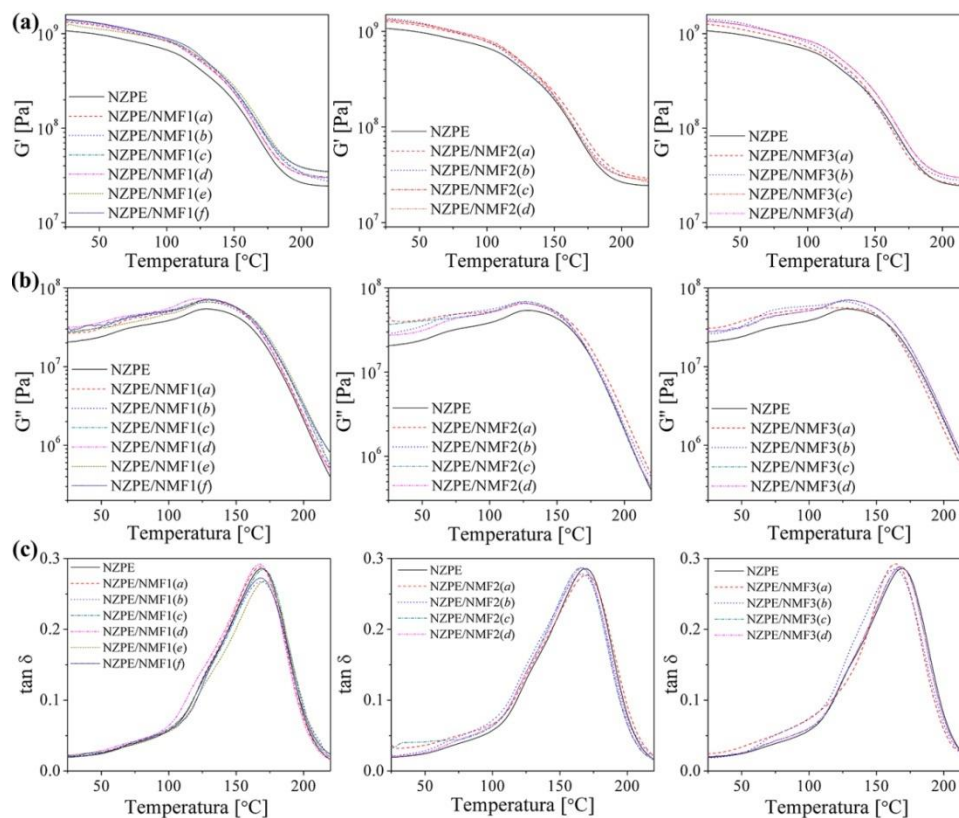
DMA je korisna tehnika za proučavanje viskoelastičnih svojstava polimernih materijala [171]. Hemijski sastav sintetisanih makromolekula, gustina umreženja, interakcije između polimerne matrice i čestica punila utiču na pokretljivost segmenata polimernih lanaca što se odražava na viskoelastično ponašanje materijala. DMA analiza je iskorišćena za ispitivanje performansi čiste umrežene NZPE smole, kao i kompozita sa netretiranim i oksidovanim NMF mikro-česticama. DMA analizom određene su temperaturne zavisnosti modula sačuvane (G') i izgubljene energije (G''), kao i tangens ugla gubitaka, $\tan\delta$.

4.5.1 Dinamičko-mehanička analiza kompozita na bazi NZPE smole i netretiranih NMF mikro-čestica

Temperaturne zavisnosti G' , G'' i $\tan\delta$ kompozita sa netretiranim NMF mikro-česticama su prikazane na Slici 4.21. Vrednosti G' u staklastom stanju (G'_{GS} , GS - eng. *glassy state*) i platom gumolikog ponašanja (G'_{RP} , RP - eng. *rubbery plateau*), određene na 50 i 210 °C prikazane su u Tabeli 4.12. Temperaturne zavisnosti G' i G'' pokazuju sličan trend za sve kompozite sa netretiranim NMF mikro-česticama. Te vrednosti su veće za NZPE/NMF1 i NZPE/NMF2 nego za čistu NZPE, dok NZPE/NMF3 pokazuju drugačiji trend u zoni faznog prelaza iz staklastog u gumoliko stanje. Pik koji odgovara modulu izgubljene energije raste sa povećanjem udela NMF mikro-čestica kod svih analiziranih kompozita. Povećanje G' kompozita u odnosu na čistu NZPE smolu u oblasti platoa gumolikog ponašanja posledica je restrikcije slobodnih pokreta segmenata polimernih lanaca zbog prisustva krutih staklenih vlakana ili veće gustine umreženja [120]. Sličan trend se primećuje za sve NZPE/NMF(1-3)(a-f) kompozite. NZPE/NMF1(f) kompozit ima najveći G'_{RP} i najmanju razliku u G' pre tačke staklastog prelaza i gumolikog platoa, što sugeriše da ima najveću gustinu umreženja. Gustina umreženja, ν , je izračunata iz teorije elastičnosti (Jednačina 4.1) koja pretpostavlja odsustvo prepletaja makromolekulskih lanaca [172].

$$\nu = \frac{G'_{RP}}{RT} \quad (4.1)$$

gde ν predstavlja gustinu umreženja, G'_{RP} moduo elastičnosti u gumolikom stanju, $T = T_g + 30$ °C, a R je univerzalna gasna konstanta.



Slika 4. 21. Rezultati DMA analize kompozita sa netretiranim NMF mikro-česticama: (a) moduo sačuvane energije, (b) moduo izgubljene energije i (c) tangens gubitaka

Rezultati prikazani u Tabeli 4.12 ukazuju da kompoziti sa NMF1 frakcijom imaju nešto veću gustinu umreženja od onih koji sadrže krupnijim NMF frakcijama. Kompozit sa 20 mas.% NMF1 mikro-čestica ima najveću gustinu umreženja, za 44,6% veću u odnosu na čistu NZPE smolu. Suprotno tome, ojačavajući efekat NMF2 i NMF3 frakcije se ne uočava kod kompozita sa više od 0,25 mas.% dodatka punioca. Ovakvi rezultati ukazuju da pojava aglomerata pri većim udelima punila i slaba interakcija sa NZPE matricom negativno utiču na dinamičko-mehanička svojstva odgovarajućih kompozita. Svi kompoziti dostižu maksimalnu vrednost G'' na temperaturi koja odgovara najvećem rasipanju mehaničke energije, odnosno efektima uzrokovanim unutrašnjim trenjem [120]. Vrednost G'' opada na višim temperaturama kao rezultat slobodnih pokreta segmenata polimernih lanaca. Rast modula izgubljene energije povećanjem udela NMF mikro-čestica može se objasniti inhibicijom relaksacionih procesa unutar kompozita, odnosno efektom smanjenja pokretljivosti slobodnih

polimernih segmenata, kao i povećanjem zavisnosti slobodne zapremine od količine punila [173].

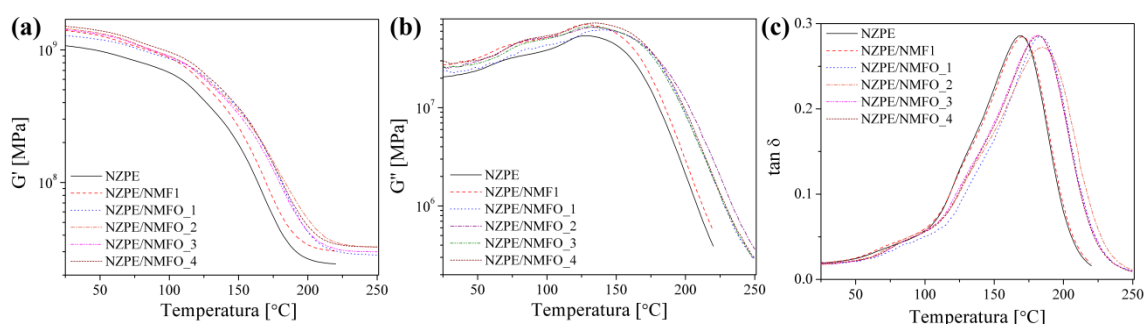
Tabela 4. 12. Dinamičko-mehaničke karakteristike čiste NZPE smole i NZPE/NMF(1-3)(a-f) kompozita

Uzorak	G'_{GS} [MPa]	G'_{RP} [MPa]	$T_{g(\tan\delta \text{ pik})}$ [°C]	$\tan\delta$ visina	$\nu \cdot 10^3$ [mol/cm ³]	$\tan\delta$ širina [°C]
NZPE	980	25	169,2	0,286	6,3	60,1
NZPE/NMF1(a)	1210	30,4	167,5	0,288	7,8	59,8
NZPE/NMF1(b)	1240	29,6	168,2	0,267	7,5	60,9
NZPE/NMF1(c)	1277	31,3	170,3	0,285	7,9	60,1
NZPE/NMF1(d)	1276	30,4	167,1	0,292	7,8	62,0
NZPE/NMF1(e)	1221	35,4	171,4	0,268	9,0	56,8
NZPE/NMF1(f)	1292	36,0	168,2	0,272	9,2	58,7
NZPE/NMF2(a)	1151	30,5	169,6	0,277	7,7	63,4
NZPE/NMF2(b)	1236	28,0	166,8	0,278	7,2	64,5
NZPE/NMF2(c)	1206	28,7	165,3	0,287	7,4	60,3
NZPE/NMF2(d)	1194	29,0	167,1	0,287	7,4	60,8
NZPE/NMF3(a)	1110	25,6	164,7	0,292	6,6	52,1
NZPE/NMF3(b)	1302	28,3	164,0	0,285	7,3	62,0
NZPE/NMF3(c)	1251	30,4	167,9	0,289	7,8	59,5
NZPE/NMF3(d)	1238	30,2	167,9	0,288	7,7	59,5

Mala vrednost tangensa gubitaka (Slika 4.21(c)) za čistu NZPE smolu i odgovarajuće kompozite takođe pokazuje veliku gustinu umreženja. Praćen je i uticaj udela i veličine NMF mikro-čestica na T_g kompozita (Tabela 4.12). Prema dobijenim rezultatima, dodatak NMF mikro-čestica NZPE matrici nema značajnog uticaja na promenu T_g (Slika 4.20). Rezultati širine pikova $\tan\delta$, koji ukazuju na neuniformnost umrežavanja i postojanje više od jedne relaksacije u polimeru, nisu pokazali značajna odstupanja od vrednosti za čistu NZPE smolu. Pored toga, približne vrednosti visine pikova $\tan\delta$ sugerišu sličnu raspodelu svih NMF frakcija u polimernoj matrici. Na osnovu toga može se zaključiti da su pokretljivost makromolekulskih segmenata između čvorova umreženja u temperaturnoj zoni staklastog prelaza i uniformnost formirane mreže slični kod svih kompozita, što ukazuje na mali uticaj dodatka NMF punila na T_g [9,120].

4.5.2 Dinamičko-mehanička analiza kompozita na bazi NZPE smole i oksidovanih NMF mikro-čestica

Na Slici 4.22 prikazane su temperaturne zavisnosti G' , G'' i $\tan\delta$ kompozita sa oksidovanim NMF mikro-česticama. Vrednosti G'_{GS} i G'_{RP} , određene na 50 i 220 °C, prikazane su u Tabeli 4.13. Temperaturne zavisnosti G' i G'' pokazuju sličan trend kao one za čistu NZPE smolu i NZPE/NMF1(c) kompozit, ali su vrednosti veće. Prema dobijenim rezultatima za G' i G'' i gustinu umreženja (Tabela 4.13), povećanje modula sačuvane energije kompozita u odnosu na čistu NZPE smolu i NZPE/NMF1(c) kompozit posledica je restrikcije slobodnih pokreta segmenata polimernih lanaca i veće gustine umreženja [120].



Slika 4. 22. Rezultati DMA analize kompozita sa oksidovanim NMF mikro-česticama:

(a) moduo sačuvane energije, (b) moduo izgubljene energije i (c) tangens gubitaka

NZPE/NMFO_2 kompozit pokazuje najveću vrednost modula sačuvane energije u platou gumolikog ponašanja, za 45,7% u odnosu na NZPE matricu i 16,4% u poređenju sa NZPE/NMF1(c) kompozitom, što ukazuje na veću gustinu umreženja. Još jedan indikator za veliku gustinu umreženja ovih kompozita je pomeren plato gumolikog stanja na veću vrednost ($T > 235$ °C) u poređenju sa čistom NZPE smolom i NZPE/NMF1(c) kompozitom ($T > 210$ °C), što se vidi sa Slike 4.22(c). Na gustinu umreženja kompozitnih materijala utiču broj i priroda funkcionalnih grupa na površini punila koje reaguju sa grupama na polimernim lancima NZPE matrice [132]. Pored toga, funkcionalnost površine čestica punila može da doprinese stvaranju kompaktnog umreženja kompozitnog materijala. Prisustvo baznih grupa na površini NMFO_4 mikro-čestica, nakon tretmana sa NaOH, može dodatno da poveća gustinu umreženja

odgovarajućeg kompozita. Porast broja površinskih baznih grupa dovodi do neznatnog smanjenja pokretljivosti segmenata polimernih lanaca na osnovu dobijene vrednosti T_g [170].

Tabela 4. 13. Rezultati DMA analize NZPE/NMFO_(1-4) kompozita

Uzorak	G'_{GS} [MPa]	G'_{RP} [MPa]	$T_{g(\tan\delta \text{ pik})}$ [°C]	$\tan\delta$ visina	$v \cdot 10^3$ [mol/cm ³]
NZPE/NMFO_1	1196	30,4	183,9	0,284	7,5
NZPE/NMFO_2	1335	35,4	185,1	0,272	8,7
NZPE/NMFO_3	1312	31,6	181,6	0,286	7,8
NZPE/NMFO_4	1395	34,3	182,2	0,285	8,5

Prema rezultatima prikazanim u Tabeli 4.13, povećanje T_g dodatkom oksidovanih čestica u NZPE matricu je značajno, 12 - 15 °C, u odnosu na čistu NZPE smolu i NZPE/NMF1(c) kompozit. Ovakvi rezultati ukazuju da fizičko-hemijske promene modifikovanih čestica punila značajno doprinose restrikciji pokreta segmenata polimernih lanaca i jačih interakcija na međupovršini polimer/punilo. Kiselo-bazni tretman NMF punila uvodi hidroksilne grupe (u obliku OH i COOH) koje služe kao centri za formiranje vodoničnih veza između makromolekulskih lanaca u polimernom materijalu [174]. Na taj način se postiže uređena fleksibilna struktura NZPE/NMFO_(1-4) kompozita.

Ugradnja punila u strukturu polimerne matrice dovodi do restrikcije pokreta makromolekulskih lanaca zbog čega je visina pika tangensa gubitaka kompozita niža od čistog polimera [86]. Vrednosti visine pikova tangensa gubitaka NZPE/NMFO_(1-4) kompozita se ne razlikuju značajno u odnosu na čistu NZPE smolu, osim za uzorak sa NMFO_2 mikro-česticama. NZPE/NMFO_2 kompozit ima najveći T_g što upravo ukazuje da je kod njega prisutna najveća restrikcija pokreta polimernih lanaca, što dovodi do smanjenja visine pika tangensa gubitaka [175]. Ovo zapažanje je u potpunosti saglasnosti sa rezultatima mikro Vikers tvrdoće za NZPE/NMFO_(1-4) kompozite.

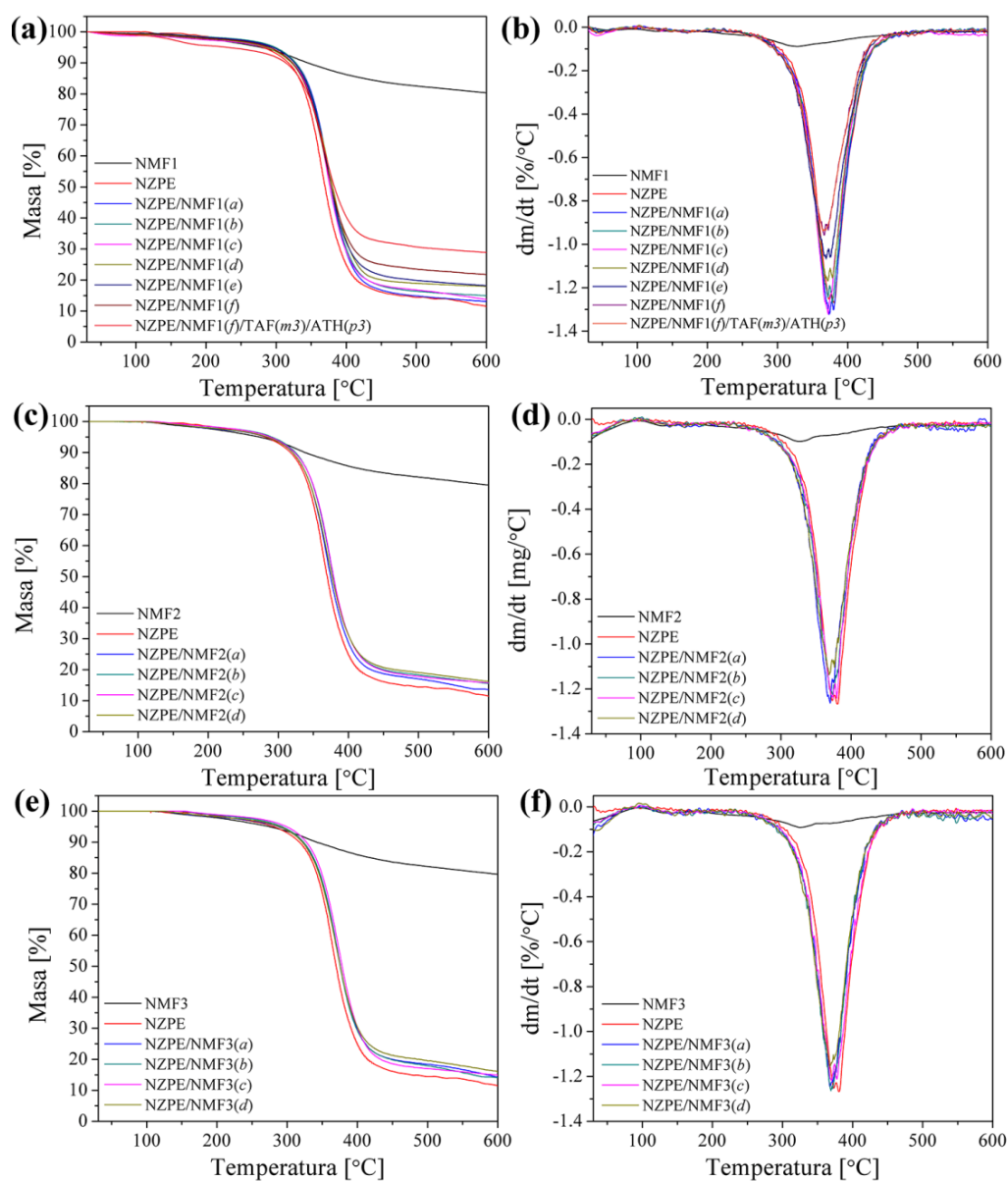
Svi NZPE/NMFO_(1-4) kompoziti dostižu veće vrednosti modula izgubljene energije u odnosu na NZPE i NZPE/NMF1(c) kompozit. Maksimalna vrednost G'' se dostiže na temperaturi koja odgovara najvećem rasipanju mehaničke energije usled trenja na međupovršini NZPE smola/NMFO punilo [86,92,120]. Na višim temperaturama dolazi do smanjenja G'' kao rezultat slobodnih pokreta makromolekulskih lanaca polimerne faze kompozita [173]. Mala „ramena“, primećena kod svih kompozita između 50 i 110 °C i na 125 °C na krivima temperaturne zavisnosti G'' (Slika 4.22(b))

što odgovara intervalu 50-100 °C na krivama temperaturne zavisnosti $\tan\delta$ (Slika 4.21(c)) povezana su sa relaksacijom etilenskih i propilenskih segmenata polimernih lanaca NZPE matrice [172].

Slični rezultati za dinamičko-mehaničke karakteristike kompozita na bazi NZPE smole i netretirane nano celuloze, odnosno staklenih i celuloznih vlakana ramije su prikazani u studijama [120,173]. Ugradnjom punila u polimernu matricu došlo je do povećanja modula sačuvane energije u oblasti platoa gumolikog ponašanja u obe studije. Prilikom dodatka netretirane nano celuloze [120] nije došlo do promene T_g u odnosu na čistu NZPE smolu što je u skladu sa rezultatima prikazanim u ovoj tezi. Naime, netretirane čestice nano celuloze i NMF frakcije imaju hidrofilnu površinu koja je nekompatibilna sa hidrofobnom polimernom smolom. Zbog toga ne dolazi do uspostavljanja jakih interakcija čestica punila sa polimernom matricom, odnosno smanjenja pokretljivosti segmenata makromolekulskih lanaca. Suprotno tome, dodatak staklenih vlakana u sastav kompozita uzrokuje fizičku barijeru za pokretanje segmenata polimernih lanaca, što se manifestuje u malom povećanju T_g , 4 - 10% u odnosu na NZPE matricu [173].

4.6 Termička svojstva netretiranih NMF(1-3) frakcija, NZPE smole i NZPE/NMF(1-3)(a-f) kompozita

Termička svojstva netretiranih punila, NZPE smole i NZPE/NMF(1-3)(a-f) kompozita su ispitana termo-gravimetrijskom (TG) analizom. Rezultati TG analize su prikazani na Slici 4.23 (a, c, e), a DTG na Slici 4.23 (b, d, f). Sa TG krivih se vidi da su NMF(1-3) frakcije termički stabilnije od NZPE smole i odgovarajućih kompozita u primenjenom temperaturnom opsegu. Gubici mase su bili 19,8 mas.% za NMF1; 20,5 mas.% za NMF2i 20,3 mas.% za NMF3. Gubitak mase za sve tri NMF frakcije do 220 °C uglavnom potiče od vezane vlage i emisije lako isparljivih proizvoda adsorbovanih na površini uzoraka. Između 230 i 450 °C dešava se najveći gubitak mase usled degradacije epoksidne smole [144]. Pik na 320 °C na DTG krivima odgovara visoko-temperaturnoj degradaciji epoksidne smole pri čemu se oslobađa HBr, nastao kao proizvod dekompozicije BRG [176] i do formiranja debelog zaštitnog sloja čađi na površini uzorka koji može usporiti dalji proces degradacije smole [144].



Slika 4. 23. TGA (a, c, e) i DTG (b, d, f) NMF (1-3), NZPE i NZPE/NMF(1-3)(a-f) kompozita

Sa Slike 4.23 (a, c, e) se vidi da NZPE/NMF(1-3)(a-f) kompoziti pokazuju gubitak mase u dva stupnja gde je prvi sličan, a drugi se znatno razlikuje. U prvom stupnju, između 150 i 280 °C, gubitak mase potiče od otparavanja zaostalog, neproreagovalog stirena i drugih lako isparljivih komponenata. Drugi stupanj, između 280 i 420 °C, je degradacija epoksidne smole pri čemu se dešavaju visoko-temperaturne reakcije ciklizacije i kondenzacije, odnosno dobijanje visoko karbonizovanog ostatka.

Prilikom termičke degradacije NZPE/NMF1(*f*)/TAF(*m3*)/ATH(*p3*) kompozita, primećuje se drugačiji trend u prvom stupnju (niža inicijalna temperatura degradacije) u poređenju sa ostalim ispitanim kompozitima. Oko 180 °C dolazi do oslobađanja vode iz ATH, čija degradacija se dešava u intervalu 180 - 240 °C [12]. Pored toga, dolazi do degradacije O=P-O i P-O-C veza iz TAF, koje poseduju manju energiju disocijacije od C-C veza iz punila i NZPE smole [177].

Termička stabilnost kompozita koji sadrže više od 1,0 mas.% punila raste u odnosu na čistu NZPE smolu. Postoji nekoliko potencijalnih fizičko-hemijskih mehanizama termičke degradacije kompozita sa NMF1 frakcijom. Ovi mehanizmi uključuju reakcije preko slobodnih radikala između NMF mikro-čestica i polimerne matrice, adsorpciju isparljivih komponenata na površinu punila i barijerni efekat ispoljen kroz redukciju pokreta makromolekulskih segmenata NZPE smole okruženih česticama punila [178]. To znači da udeo punila može imati sledeće efekte:

- Barijerni efekat smanjuje difuziju zapaljivih jedinjenja nastalih degradacijom strukture kompozita,
- Adsorpcija isparljivih komponenata na površinu punila usporava proces degradacije,
- Aglomeracija mikro-čestica punila uzrokuje smanjenje slobodne zapremine za pokrete makromolekulskih lanaca NZPE smole [178].

Otuda, količina ostatka nakon 600 °C raste sa udelom NMF(1-3) mikro-čestica. U Tabeli 4.14 su prikazane temperature za gubitke mase od 5 mas.% (T_5) i 50 mas.% (T_{50}), kao i procenat zaostalog materijala nakon 600 °C.

Iz Tabele 4.15 se vidi da T_5 i T_{50} pokazuju sličan trend za sve analizirane uzorke. Termička stabilnost kompozita sa većim udelom NMF mikro-čestica raste, što znači da zaostali materijal uglavnom odgovara sadržaju punila i manjim delom visokokarbonizovanom materijalu iz NZPE smole. Za NZPE/NMF1(*f*)/TAF(*m3*)/ATH(*p3*) kompozit, T_5 odgovara oslobađanju vode i lako isparljivih komponenata, dok T_{50} pokazuje da se termička degradacija odigrava slično kao kod čiste NZPE smole sa većom količinom zaostale čađi.

Tabela 4. 14. T_5 ; T_{50} , sadržaj ostatka i DTG pikovi za NMF(1-3), NZPE i odgovarajuće kompozite

Uzorak	T_5 ; [°C]	T_{50} ; [°C]	Ostatak, [mas. %]	DTG pikovi, [°C]
NMF1	275,7	-	80,2	328,4
NZPE	280,4	369,4	11,4	372,6, 382,1
NZPE/NMF1(a)	293,5	378,6	12,8	374,2, 378,9
NZPE/NMF1(b)	297,6	378,7	15,1	371,1 378,9
NZPE/NMF1(c)	282,3	376,6	13,4	372,6
NZPE/NMF1(d)	285,7	380,6	17,4	371,1, 377,4
NZPE/NMF1(e)	293,6	378,9	18,2	369,4, 374,2
NZPE/NMF1(f)	288,9	378,9	21,8	366,2, 372,6
NZPE/NMF1(f)/TAF(m3)/ATH(p3)	233,6	382,1	29,0	366,2
NMF2	273,1	-	79,5	326,8
NZPE/NMF2(a)	283,0	374,6	13,6	370,4, 375,2
NZPE/NMF2(b)	290,4	378,3	15,5	374,0, 381,7
NZPE/NMF2(c)	288,3	378,9	15,7	374,5, 379,7
NZPE/NMF2(d)	284,3	376,6	16,2	369,1, 376,5
NMF3	274,7	-	79,7	323,8
NZPE/NMF3(a)	287,6	375,8	14,2	368,1, 376,4
NZPE/NMF3(b)	292,8	375,4	14,1	369,1, 371,4
NZPE/NMF3(c)	299,1	378,2	14,9	370,4, 377,4
NZPE/NMF3(d)	289,1	375,5	15,9	367,6, 373,8

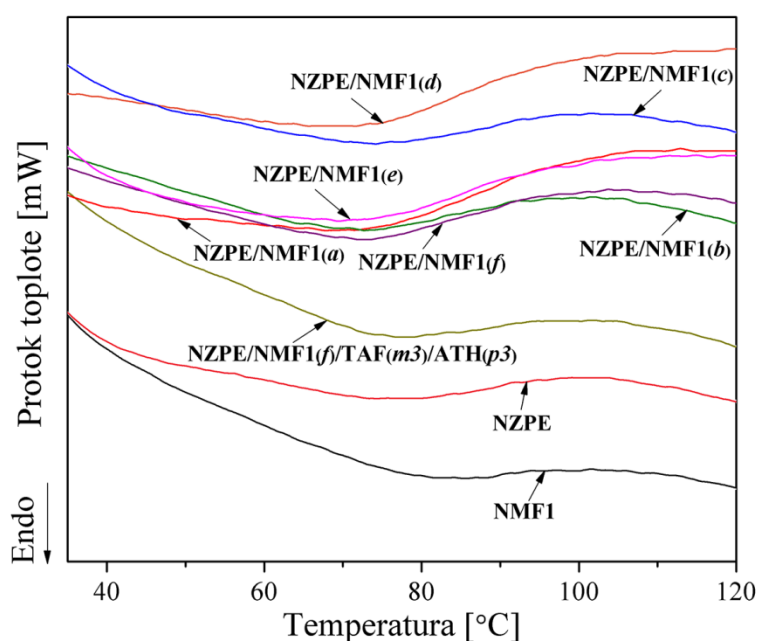
Dva pika na DTG krivima (Slika 4.23 (b, d, f)) opisuju temperaturne zone gde dolazi do najintenzivnije degradacije strukture analiziranih materijala. Pik oko 370 °C potiče od degradacije NZPE smole, dok pik na 378 °C potiče od degradacije stirena. Pik na nižoj temperaturi (oko 366 °C) koji se javlja kod uzorka NZPE/NMF1(f)/TAF(m3)/ATH(p3) potvrđuje da ovaj materijal poseduje bolju termičku stabilnost od NZPE smole i ostalih kompozita. Intenzivno oslobađanje vode u intervalu 100 - 320 °C uz istovremeno nastajanje aluminijum(III)-oksida dodatno termički stabilizuje dobijeni materijal [126,127].

Pored TGA/DTG analiza, za određivanje termičke stabilnosti NMF1, NZPE smole i NZPE/NMF1(a-f) kompozita korišćena je DSC tehnika (Slika 4.24). Vrednost temperatura na kojoj se javlja endotermni pik, T_{en} je slična za sve kompozite, osim za NMF1 punilo i NZPE/NMF1(f)/TAF(m3)/ATH(p3) kompozit gde su pomenute vrednosti neznatno veće. Vrednosti ΔH (Tabela 4.15), za NZPE/NMF1(a-f) kompozite, ukazuju na manju količinu apsorbovane energije prilikom termičkih relaksacionih procesa kod NMF1 i NZPE/NMF1(f)/TAF(m3)/ATH(p3) kompozita. Endotermni

procesi karakteristični za ATH se odigravaju na znatno višoj temperaturi, pa zbog toga nema doprinosa promeni entalpije u izabranom temperaturnom opsegu.

Tabela 4. 15. Promena entalpije za NMF1, NZPE i analizirane kompozite

Uzorak	T_{en} [°C]	ΔH [J/g]	Uzorak	T_{en} [°C]	ΔH [J/g]
NZPE	78,0	7,3	NZPE/NMF1(e)	71,2	9,0
NZPE/NMF1(a)	71,2	14,3	NZPE/NMF1(f)	71,7	16,2
NZPE/NMF1(b)	72,8	11,0	NZPE/NMF1(f)/TAF(m3)/ATH(p3)	77,4	4,9
NZPE/NMF1(c)	74,7	9,5	NMF1	85,0	3,6
NZPE/NMF1(d)	70,3	11,1			



Slika 4. 24. DSC krive od NMF1 frakcije, NZPE smole i odgovarajućih kompozita

Alam i saradnici su ispitivali termička svojstva kompozita na bazi NZPE smole i čađi [178]. Povećanjem udela punila u polimernoj matrici dobili su termički stabilniji materijal usled stvaranja veće količine karbonizovanog zaštitnog sloja na površini ispitivanog uzorka u odnosu na NZPE matricu. Ipak, gubitak mase nakon 600 °C za udeo punila od 1 mas.% je bio 94,2 mas.%, a za 10 mas.% čađi 83,39 mas.% što je više u odnosu na kompozite sa NMF1 frakcijom (Tabela 4.14). Razlog za to je postojanje negorivih, neorganskih materijala (staklena vlakna, keramika, CaCO₃ i tragovi metala) u sastavu NMF frakcije. Slično ponašanje prilikom TG analize je primećeno i kod kompozita NZPE smola/grafit i grafen oksid [179]. Udeo navedenih punila u polimernoj

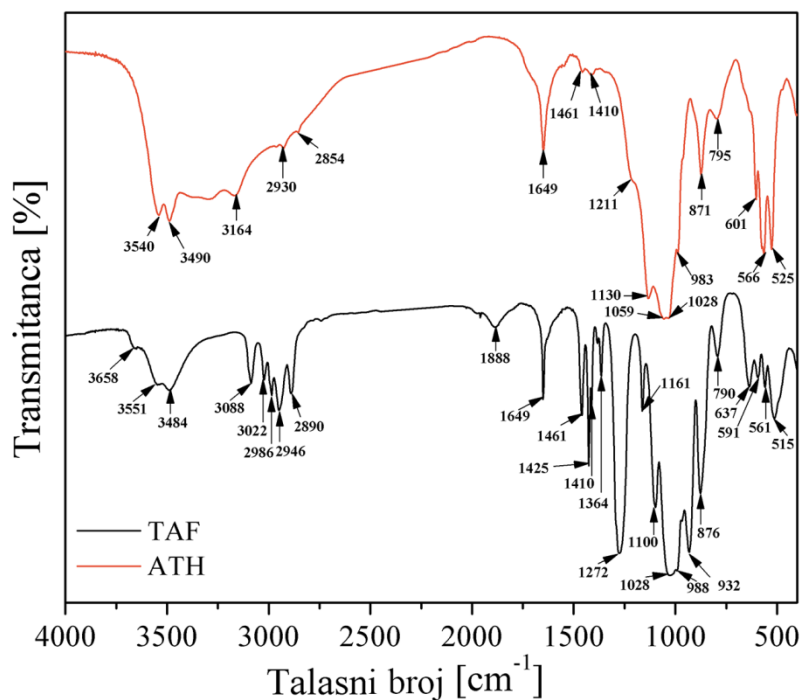
matrici je bio mali, 0,1 mas.%, što se nije odrazilo na termičku stabilnost NZPE smole budući da je gubitak mase od 98,5 mas.% nakon 600 °C bio isti za čist polimer i kompozite. Dodatak 0,1 mas.% NMF1 frakcije je uticao na povećanu termičku stabilnost odgovarajućeg kompozita u odnosu na čistu NZPE smolu iz veće navedenih razloga (prisustvo neorganskih materija u NMF frakciji).

4.7 Procena brzine gorenja NZPE/NMF1 kompozita sa dodatkom ATH i TAF

Budući da NMF frakcija u sadrži bromovane retardere gorenja, ispitana je otpornost kompozita na dejstvo otvorenog plamena. Uzorci, pripremljeni prema metodi opisanoj u *poglavlju 3.6*, su goreli bez samogašenja nakon prestanka dejstva otvorenog plamena, uz kapanje otopljene mase nastale degradacijom kompozita. Radi poboljšanja vatrostalnih karakteristika ispitivanih kompozita, sintetisan je TAF i dodat u recepturu kompozita. Uloga TAF je dvojaka: retarder gorenja i monomer za umrežavanje umesto stirena pošto u svojoj strukturi sadrži reaktivnu alil grupu. Međutim, dodatak čak i 20 mas.% TAF nije bio dovoljan za poboljšanje otpornosti na gorenje kompozita. Nije bilo moguće dostići ni V-2 kategoriju brzine sagorevanja prema UL-94 standardnoj metodi. Zbog toga je sintetisan i ATH, široko upotrebljivan retarder gorenja, koji ima trostruku ulogu tokom izlaganja materijala dejstvu otvorenog plamena:

- Absorbuje toplotu usled endotermnih procesa degradacije,
- Hladi površinu materijala oslobađanjem vodene pare, pri čemu dolazi i do razblaženja smeše zapaljivih gasova,
- Formirani Al_2O_3 deluje kao barijera za prodor plamena do materijala sprečavajući dalju njegovu degradaciju [126].

Uspešnost sinteze TAF i ATH potvrđena je FTIR kvalitativnom analizom prikazanom na Slici 4.25. Široka traka u strukturi ATH, karakteristična za vibracije istezanja OH grupe, se primećuje u opsegu 3800 - 2600 cm^{-1} (sa maksimumom na 3490 cm^{-1}). U opsegu 1211-983 cm^{-1} i 795 cm^{-1} detektuju se asimetrične i simetrične vibracije istezanja Al-O veze [180].



Slika 4. 25. FTIR spektri ATH i TAF

Tri preklopljena pika na 3658, 3551 i 3484 cm^{-1} potiču od vibracija istezanja OH grupe koja potiče od zaostalog alil alkohola. Dva pika, na 3088 i 3022 cm^{-1} pripadaju vibracijama istezanja alil grupa ($-\text{C}=\text{H}$). Simetrične i asimetrične vibracije metilenskih grupa se detektuju na 2986, 2946 i 2890 cm^{-1} , dok se vibracije savijanja istih primećuju na 1461 cm^{-1} . Na 1649 i 988 cm^{-1} se nalaze C=C vibracije istezanja koje pripadaju alil grupi. Detektovani pikovi na 1161 i 790 cm^{-1} predstavljaju $-\text{P}=\text{O}$ i P-O-C veze, redom [177].

Dodavanjem 10 mas.% ATH, dobijeni su bolji rezultati pri čemu nije primećeno kapanje otopljenog materijala, ali još uvek nije dostignuta V-2 kategorija standardne UL-94 metode. Uzimajući u obzir da efekat dejstva ATH na usporavanje brzine sagorevanja materijala može biti poboljšan kombinacijom ATH sa drugim materijalima, npr. melaminom ili amonijum polifosfatom, pripremljeni su kompoziti sa dodatkom oba sintetisana jedinjenja, TAF i ATH [181,182]. Pripremljeno je 9 uzoraka sa različitim udelima ATH i TAF, 1-10 mas.%, i istom količinom NMF1 frakcije (poglavlje 3.6). Kompoziti sa 10 mas.% TAF i 7,5 i/ili 10 mas.% ATH, kao i kompozit sa 15 mas.% TAF i 10 mas.% ATH su bili dosta viskozni i teški za procesiranje zbog čega nisu uzeti u dalje razmatranje. Samo NZPE/NMF1(f)/TAF(m3)/ATH(p3) kompozit je klasifikovan

u V-2 kategoriju prema UL-94 standardnoj metodi. Ostali kompoziti su sporo sagorevali proizvodeći crn i gust dim uz neznatno kapanje otopljenog materijala. NZPE/NMF1(*f*)/TAF(*m*3)/ATH(*p*3) kompozit je goreo 27 s nakon prestanka izlaganja dejstvu otvorenog plamena. U studiji Wazarkara i saradnika, ispitivano je dejstvo TAF i dietilen glikol tetra alil fosfata (DTAF) na usporavanje gorenja materijala na bazi NZPE smole [177]. Dodatkom 10 mas.% TAF ili DTAF, dostigli su V-0 kategoriju prema UL-94 standardnoj metodi. Pretpostavlja se da je kompleksnost sistema ATH, TAF i NMF1 onemogućila dostizanje boljih vatrostalnih svojstava analiziranih kompozita. Urađena testiranja su preliminarna i na ovoj problematici će biti usmerana pažnja u daljem istraživačkom radu.

4.8 Skupljanje NZPE/NMFO_(1-4) tokom umrežavanja

Uticaj oksidovanih NMF1 mikro-čestica na skupljanje kompozita tokom umrežavanja je meren sistemom dve kamere, nakon čega su dobijene slike obrađene pomoću Aramis 6.2.0 softvera. Izvršena je uporedna analiza dobijenih rezultata za čistu NZPE smolu, kao i NZPE/NMF1(*c*) i NZPE/NMFO_(1-4) kompozite.

Skupljanje kompozita je određeno kao srednja vrednosti 60 izmerenih tačaka duž sekcija 0, 1, 2 i 3 (sekcije 0 i 1 pripadaju uzorku 1, a 2 i 3 uzorku 2 - za svaki kompozit su pripremana po dva uzorka). Sekcije 0-3 predstavljaju poprečne preseke ravni normalne na uzorak i samog uzorka (Slika 4.26). Sa svake sekcije je uzeto po 60 tačaka i vrednosti deformacije u svakoj od njih su korišćene za određivanje srednje vrednosti skupljanja za sve ispitivane kompozite. Skupljanje je računato iz von Mizesovog kriterijuma (jednačina 3.1) kao prosečna vrednost von Mizesove deformacije duž sekcija. Skupljanje kompozita tokom umrežavanja duž svake sekcije, kao i prosečne vrednosti za svaki ispitani materijal, čistu NZPE smolu, NZPE/NMF1 i NZPE/NMFO_(1-4) kompozite, prikazano je u Tabeli 4.17.

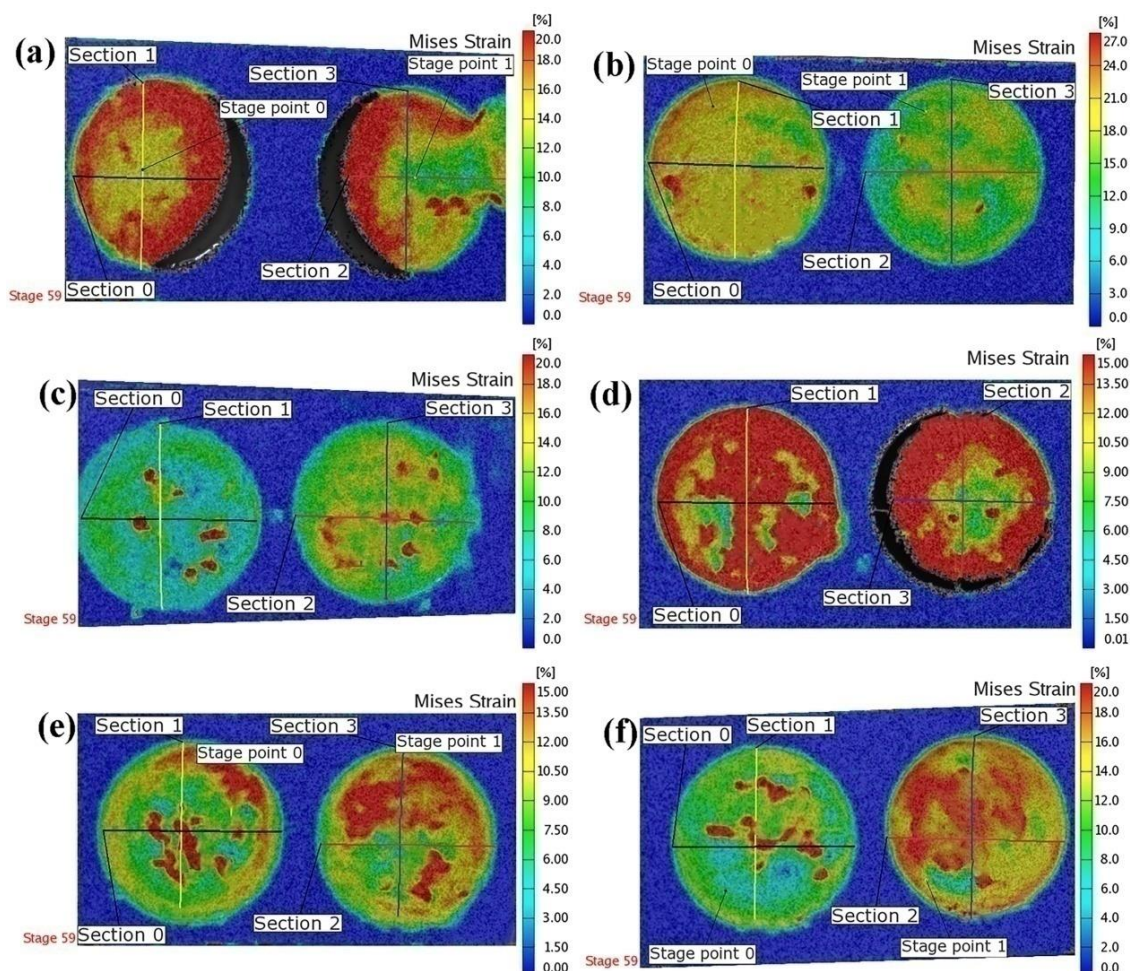
Tabela 4.16 sadrži statističke informacije bazirane na podacima dobijenim iz izmerenih tačaka duž sekcija koj ukazuju na postojanje heterogenog deformacionog polja na površini svih analiziranih materijala. Dodatak netretirane NMF1 frakcije uzrokuje porast skupljanja tokom umrežavanja za 10,8% u odnosu na čistu NZPE smolu. Netretirana NMF1 frakcija ima najveće čestice (Tabela 4.7) što je glavni razlog

za povećanu vrednost skupljanja kompozita. Veličina čestica punila ima veliki uticaj na stepen skupljanje kompozita, pri čemu manje čestica punila dovode do manjeg skupljanja [183].

Tabela 4. 16. Vrednosti skupljanja čiste NZPE smole, NZPE/NMF1 i NZPE/NMFO_(1-4) kompozita

Sekcija	Tip čestica punila					
	NZPE	NMF1	NMFO_1	NMFO_2	NMFO_3	NMFO_4
0	17,0	19,5	10,7	12,2	11,4	12,3
1	16,8	19,2	9,6	17,4	12,3	11,6
2	13,5	14,6	12,5	11,9	9,0	15,7
3	15,5	16,3	13,1	12,6	10,9	12,2
Prosečna vrednost	15,7±1,6	17,4±2,3	11,5±1,6	13,5±2,6	10,9±1,4	12,9±1,8

Dodatak NMF1 mikro-čestica modifikovanih kiselo-baznim tretmanom uzrokuje značajno smanjenje skupljanja tokom umrežavanja u odnosu na čistu NZPE smolu. Smanjenje skupljanja je bilo 27,4% za NMFO_1; 14,0% za NMFO_2; 30,6% za NMFO_3 i 17,8% za dodatak NMFO_4 frakcije. Ukoliko se uporede vrednost za skupljanje NZPE/NMF1 i NZPE/NMFO_(1-4) kompozita, smanjenje skupljanja je još značajnije, za dodatak NMFO_1 33,9%; NMFO_2 22,4%; NMFO_3 37,3% i NMFO_4 25,9%. Ovakvi rezultati su posledica jakih veza uspostavljenih između čestica modifikovanih punila i smole, veličine čestica punila i gustine umreženja kompozita [132].



Slika 4. 26. Sekcije i deformaciono polje (a) čiste NZPE smole, (b) NZPE/NMF1 i (c)-(f) NZPE/NMFO_(1-4) kompozita

Aramis softver automatski podešava skale prikazane na Slici 4.26, a koje pokazuju različite vrednosti von Misesove deformacije. Radi uporedne analize skupljanja, materijali koji imaju identičnu skalu su grupisani i diskutovani. Sa Slike 4.26(a) se primećuje da oba uzorka čiste NZPE smole imaju heterogeno deformaciono polje sa prostorom između uzoraka i zida kalupa (crno polje na Slici 4.26(a, d)) nastalog kao posledica skupljanja materijala tokom umrežavanja. U slučaju NZPE/NMFO_1 (Slika 4.24(c)) i NZPE/NMFO_4 (Slika 4.26(f)) kompozita (ista skala kao kod NZPE smole), uočeno je značajno smanjenje skupljanja materijala tokom umrežavanja što je u saglasnosti sa rezultatima iz Tabele 4.17.

Skala legende za NZPE/NMFO_2 i NZPE/NMFO_3 kompozite ide samo do 15% von Misesove deformacije. Ukoliko bi se izmereni rezultati skupljanja za ove

kompozite preneli na skalu koja ide do 20% von Misesove deformacije, crvene zone bi se verovatno obojile u žuto, sudeći prema trendu prikazanom na Slici 4.26. To znači da oba kompozita pokazuju manje skupljanje tokom umrežavanja u odnosu na čistu NZPE smolu, što je takođe u saglasnosti sa rezultatima prikazanim u Tabeli 4.17. Legenda skale za NZPE/NMF1 kompozit ide do 27% von Misesove deformacije i sudeći prema detektovanim crvenim zonama može se zaključiti da ovaj kompozit pokazuje najveće skupljanje tokom umrežavanja.

Najbolji rezultati su postignuti za NZPE/NMFO_3 kompozit. Glavni razlog za to je mala veličine čestica NMFO_3 punila (Tabela 4.7), kao i pojava odbojnih sila uzrokovanih prisustvom nitro grupa na površini ovih čestica. Odbojne sile onemogućavaju zapreminsku kontrakciju što se odražava na smanjenje skupljanja, ali takođe i na narušavanje mehaničkih svojstava NZPE/NMFO_3 kompozita (Tabela 4.11). Razlog smanjenja skupljanja NZPE/NMFO_(1, 2, 4) kompozita je jača adhezija između punila i polimerne matrice i smanjenje zapemine za pokrete segmenata makromolekulskih lanaca NZPE smole izazvane fizičkom blokadom od strane dodatih punila tokom umrežavanja [130]. To znači da su koncentrisani zaostali naponi u materijalu, nastali tokom umrežavanja, manji i homogeno raspoređeni po masi formirane mreže što dovodi do smanjenja broja slabih mesta i boljih dinamičko-mehaničkih svojstava odgovarajućih kompozita.

U inženjerskoj praksi pojava skupljanja tokom umrežavanja je neželjena karakteristika materijala. To je posebno važno prilikom dizajniranja geometrije kalupa sa uskim poljem dimenzione tolerancije gde veliko skupljanje uzrokuje dobijanje neupotrebljivog materijala za dalju obradu ili primenu.

Generalno, obe vrste kompozita, sa netretiranim i oksidovanim NMF mikročesticama, ispoljavaju dobra mehanička, dinamičko-mehanička, termička svojstva, kao i dimenzionu stabilnost tokom umrežavanja. Zbog toga bi mogli naći praktičnu primenu u građevinskoj industriji kao polimerna veziva za betonske konstrukcije koje se podrgavaju statičkim opterećenjima [23]. Pored toga, ispitivani kompoziti se mogu upotrebiti za izradu vatrootpornih potpornih stubova u rudnicima za ojačavanje konstrukcije rudarskih okna [184].

5 ZAKLJUČAK I DALJI PRAVCI ISTRAŽIVANJA

Osnovna svrha istraživanja opisanih u ovoj disertaciji je upotreba komercijalnog industrijskog otpada (PET i NMF frakcije) za izradu novih ekoloških i multifunkcionalnih materijala za potencijalnu upotrebu u industriji, građevinarstvu i rudarstvu. Otpadni PET je korišćen za sintezu NZPE smole koja je služila kao polimerna matrica za ugradnju NMF mikro-čestica iz otpadnih štampanih ploča. NZPE smole sintetisane su postupkom stupnjevite polikondenzacije iz dvofunkcionalnih proizvoda katalitičke depolimerizacije PET-a i anhidrida maleinske kiseline. Relativno slaba mehanička i termička svojstva čistih umreženih NZPE smola ograničavaju njihovu primenu u materijalima visokih performansi. Pomenuti nedostaci se mogu nadoknaditi dodatkom neorganskih ili organskih punila odgovarajućih dimenzija, teksturalnih karakteristika i površinske funkcionalnosti.

NZPE smola je sintetisana dvostepenim postupkom: 1) katalitička glikoliza PET-a pomoću propilen glikola i 2) polikondenzacija dobijenog intermedijera (poliola) sa anhidridom maleinske kiseline. NMR kvalitativna analiza je pokazala da su dominantni proizvodi glikolize PET-a simetrični i asimetrični glikol estri tereftalne kiseline i glikoli. FTIR karakterizacija NMF frakcije je pokazala da polimerna faza epoksidna smola sa bromovanim retarderom gorenja.

Sintetisane i potpuno karakterisane NZPE smola i NMF mikro-čestice iz otpadnih štampanih ploča su korišćene za pripremu kompozitnih materijala. Korišćene su tri različite frakcije netretiranih NMF mikro-čestica ($< 36 \mu\text{m}$ - NMF1, $36\text{-}63 \mu\text{m}$ - NMF2 i $63\text{-}100 \mu\text{m}$ - NMF3), pri čemu je praćen uticaj veličine i udela NMF frakcija na mehanička, dinamičko-mehanička i termička svojstva dobijenih kompozita. Rezultati mehaničkih ispitivanja ukazuju da su zatezna i savojna čvrstoća kompozita niže u odnosu na čistu NZPE smolu za sve tri frakcije i da je najveće ojačanje postignuto sa NMF1 frakcijom. NMF1 mikro-čestice doprinose boljoj adheziji sa NZPE matricom što se odražava na poboljšana mehanička svojstva u poređenju sa dodatkom NMF2 i NMF3 frakcija. Mikro Vickers tvrdoća svih kompozita je značajno veća od čiste NZPE smole. Na osnovu dobijenih mehaničkih karakteristika ovi kompoziti bi mogli da se koriste u proizvodima koji se podvrgavaju statičkom opterećenju.

Rezultati DMA nisu pokazali značajan uticaj dodatka netretiranih NMF mikro-čestica u NZPE matricu na dinamičko-mehanička svojstva kompozita. Dodatak više od 1,0 mas.% NMF1 frakcije poboljšava termičku stabilnost kompozita, dok je otpornost na dejstvo otvorenog plamena mala za sve analizirane kompozite. Radi poboljšanja vatrostalnih karakteristika kompozita, u recepturu su dodati prethodno sintetisani ATH i TAF. Dodatkom 20 i 10 mas.% TAF i ATH, redom, dobijen je odgovarajući kompozit koji je svrstan u V-2 kategoriju prema UL-94 standardnoj metodi.

Radi poboljšanja mehaničkih i dinamičko-mehaničkih svojstava NZPE/NMF kompozita, NMF1 frakcija podvrgnuta je kiselo-baznom tretmanu radi funkcionalizacije površine i ostvarivanju jače fizičko-hemijske veze sa NZPE matricom. Analiza hemijskih struktura nastalih nakon modifikacije NMF mikro-čestica pokazala je uspešnost uvođenja reaktivnih kiselih i baznih grupa (COOH, OH, C=O) na površinu čestica, koje imaju značajnu ulogu u uspostavljanju jačih interakcija punila sa polimernom matricom što se održava na poboljšanje mehaničkih i dinamičko-mehaničkih karakteristika kompozita. Zatezna čvrstoća raste za kompozite sa NMFO_1, NMFO_2 i NMFO_4, dok za kompozit sa NMFO_3 mikro-česticama opada, u odnosu na čistu NZPE smolu. Ovi rezultati ukazuju da broj i svojstva funkcionalnih grupa na površini oksidovanih NMF mikro-čestica doprinose boljoj interakciji čestica sa polimernom matricom u NZPE/NMFO_(1, 2, 4) kompozitima. Manja količina ukupnih kiselih i baznih grupa na površini NMFO_3 mikro-čestica doprinosi slabijim interakcijama sa polimernom matricom što, uz postojanje aglomerata, dovodi do narušavanja strukture i manje zatezne čvrstoće odgovarajućeg kompozita. Veća vrednost zatezne čvrstoće NZPE/NMFO_4 kompozita je posledica uspostavljanja vodoničnih veza i dipol/indukovani dipol interakcija između punila i NZPE matrice. Mikro Vickers tvrdoća je poboljšana kod svih uzoraka i predstavlja dobru otpornost na trenje, sečenje i abraziju što proširuje oblast upotrebe ispitivanih kompozita. Prema rezultatima DMA analize, došlo je do značajnog povećanja vrednosti T_g (12-15 °C) što ukazuje da uspostavljene interakcije između modifikovanih čestica NMF punila i NZPE matrice doprinose restrikciji pokreta segmenata makromolekulskih lanaca.

Skupljanje NZPE smole i odgovarajućih kompozita, mereno Aramis softverom, odražava uticaj geometrije i površinskih karakteristika NMF1 mikro-čestica na dimenzione promene materijala tokom umrežavanja. Smanjenje skupljanja je

detektovano kod svih analiziranih kompozita sa oksidovanim NMF mikro-česticama u poređenju sa čistom NZPE smolom. Najbolji rezultati su dobijeni za NMFO_3 punilo, dok dodatak netretirane NMF1 frakcije povećava skupljanje u odnosu na čistu NZPE smolu za 10,8%. Veličina oksidovanih NMF1 mikro-čestica, kao i odnos privlačnih i odbojnih sila između funkcionalnih grupa punila i polimerne matrice određuju ponašanje sistema. Veći udeo aglomerata i veći doprinos odbojnih sila onemogućavaju zapreminsku kontrakciju tokom umrežavanja.

Prikazani tehnološki postupci primene dva otpadna materijala, PET i NMF frakcije, pokazali su da isti mogu da se iskoriste za dobijanje korisnih proizvoda dobrih mehaničkih i relativno zadovoljavajućih termičkih karakteristika. Inovativna tehnologija, ispitana u ovom radu, uključuje procesiranje i upotrebu komunalnog otpada za dobijanje funkcionalnih materijala, i predstavlja nacionalni interes u favorizovanju ovakvog tipa tehnologije sa ciljem razvoja i implementacije zelene i cirkularne ekonomije, što je slučaj u svim razvijenim državama.

Dalji pravci istraživanja će biti usmereni na pronalaženje adekvatnog agensa za supstituciju stirena kao monomera za umrežavanje NZPE smola i poboljšanje otpornosti na dejstvo otvorenog plamena dobijenih kompozitnih materijala. Cilj je da se oba poboljšanja postignu odjednom, odnosno da se sintetiše reaktivna supstanca koja u sebi sadrži fosfor, azot ili silicijum, koji predstavljaju osnovu ekološki prihvatljivih retardera gorenja. Pored toga, ideja je da se za tu namenu takođe iskoristi otpadni PET, melamin, siloksani i/ili bioobnovljivi resursi (glicerol, masne kiseline iz prirodnih ulja) koji bi bili tečljivi da bi se održala kompatibilnost i procesibilnost tokom pripreme NZPE smole i odgovarajućih kompozita. Dodatak dugih, fleksibilnih lanaca masnih kiselina u recepturu ovih proizvoda u svojstvu plastifikatora bi doprineo i poboljšanju mehaničkih svojstava, dok bi prisustvo krutog aromatičnog prstena iz PET-a zadržalo delimičnu krutost i čvrstinu kompozita. Uvođenje nezasićenosti, odnosno reaktivnih grupa, u strukturu ovako dobijenih proizvoda bi se izvršilo reakcijom sa prethodno sintetisanim akrilolil ili metakrilolil hloridom, pri čemu bi se dobio proizvod dovoljno dobar da zameni stiren kao monomer za umrežavanje. Zamena stirena bi se izvršila postepeno, dok se ne pronađe receptura koja bi dala proizvod koji bi zadovoljio kao retarder gorenja (cilj je dostići V-0 standard prema UL-94 standardnoj metodi) i koji bi omogućio potpunu supstituciju stirena.

6 LITERATURA

- [1] Al-Salem SM, Lettieri P, Baeyens J. Recycling and recovery routes of plastic solid waste (PSW): A review. *Waste Manag* 2009;29:2625–43. DOI:10.1016/j.wasman.2009.06.004
- [2] Al-Sabagh AM, Yehia FZ, Eshaq G, Rabie AM, ElMetwally AE. Greener routes for recycling of polyethylene terephthalate. *Egypt J Pet* 2015;25:53–64. DOI:10.1016/j.ejpe.2015.03.001
- [3] Karayannidis GP, Achilias DS. Chemical recycling of poly(ethylene terephthalate). *Macromol Mater Eng* 2007;292:128–46. DOI:10.1002/mame.200600341
- [4] Lorenzetti C, Manaresi P, Berti C, Barbiroli G. Chemical recovery of useful chemicals from polyester (PET) waste for resource conservation: A survey of state of the art. *J Polym Environ* 2006;14:89–101. DOI:10.1007/s10924-005-8711-1
- [5] Ahmed NM, Tawfik ME, Ward AA. Characterization of a polymer composite from treated kaolin and unsaturated polyester based on PET waste. *Polym Compos* 2013;34:1223–34. DOI:10.1002/pc.22529
- [6] Torlakoglu A, Güçlü G. Alkyd-amino resins based on waste PET for coating applications. *Waste Manag* 2009;29:350–4. DOI:10.1016/j.wasman.2008.02.018
- [7] Chaeichian S, Pourmahdian S, Afshar Taromi F. Synthesis of unsaturated polyester resins from PET wastes: Effect of a novel Co-catalytic system on glycolysis and polyesterification reactions. *Des Monomers Polym* 2008;11:187–99. DOI:10.1163/156855508X298080
- [8] Hong S, Su S. The use of recycled printed circuit boards as reinforcing fillers in the polyester composite. *J Environ Sci Heal Part A* 1996;31:1345–59. DOI:10.1080/10934529609376428
- [9] Rusmirović JD, Radoman T, Džunuzović ES, Džunuzović JV, Markovski J, Spasojević P, Marinković A. Effect of the modified silica nanofiller on the mechanical properties of unsaturated polyester resins based on recycled polyethylene terephthalate. *Polym Compos* 2017;38:538–54. DOI: 10.1002/pc.23613

- [10] Dobah Y, Bouchak M, Bezazi A, Belaadi A, Scarpa F. Multi-axial mechanical characterization of jute fiber/polyester composite materials. *Compos Part B Eng* 2016;90:450–6. DOI:10.1016/j.compositesb.2015.10.030
- [11] Moorthy SS, Manonmani K. Research on sliding wear behavior of TiO₂ filled glass fiber reinforced polymer composite. *Res J Appl Sci Eng Technol* 2014;7:3356–61. DOI: 10.19026/rjaset.7.681
- [12] Rusmirović JD, Trifković KT, Bugarski B, Pavlović VB, Džunuzović J, Tomić M, Marinković A. High performances unsaturated polyester based nanocomposites: Effect of vinyl modified nanosilica on mechanical properties. *Express Polym Lett* 2016;10:139–59. DOI:10.3144/expresspolymlett.2016.14
- [13] May-Pat A, Avilés F, Toro P, Yazdani-Pedram M, Cauich-Rodríguez JV. Mechanical properties of PET composites using multiwalled carbon nanotubes functionalized by inorganic and itaconic acids. *Express Polym Lett* 2012;6:96–106. DOI:10.3144/expresspolymlett.2012.11
- [14] Penczek P, Jan C, Pielichowski J. Unsaturated polyester resins : Chemistry and technology 2005;184:1–95. DOI:10.1007/b136243
- [15] Fink JK. Reactive polymers fundamentals and applications. In: Ebnesajjad S, editor. *React. Polym. Fundam. Appl. Second*, William Andrew, Inc., 13 Eaton Avenue Norwich, NY 13815; 2005, p. 809
- [16] Shenoy MA, Mello DD, Patil M. Effect of the addition of depolymerised ethylene vinyl acetate on the mechanical, thermal, chemical and shrinkage properties of cured unsaturated polyester resins. *Polym Int* 2010;59:867–74. DOI:10.1002/pi.2801
- [17] Asimakopoulos IA, Psarras GC, Zoumpoulakis L. Barium titanate/polyester resin nanocomposites : Development, structure-properties relationship and energy storage capability 2014;8:692–707. DOI:10.3144/expresspolymlett.2014.72
- [18] Devi L, Bhagawan S, Thomas S. Dynamic mechanical analysis of pineapple leaf/glass hybrid fiber reinforced polyester composites. *Polym Compos* 2010;31:956–65. DOI:10.1002/pc.20880
- [19] Tibiletti L, Longuet C, Ferry L, Coutelen P, Mas A, Robin J, Lopez-Cuesta J.-M. Thermal degradation and fire behaviour of unsaturated polyesters filled with metallic oxides. *Polym Degrad Stab* 2011;96:67–75.

- doi:10.1016/j.polymdegradstab.2010.10.015
- [20] Cardona F, Rogers D, Davey S, Van Erp G. Investigation of the effect of styrene content on the ultimate curing of vinyl ester resins by TGA-FTIR. *J Compos Mater* 2006;41:137–52. DOI:10.1177/0021998306063357
- [21] Scheibelhoffer AS, Drabeck GW, Thompson RE, Dusek DB, Birch TW, Wilcoxon JL. Low voc unsaturated polyester systems and uses thereof. US Patent 5 874 503, 1999
- [22] Dholakiya B. Unsaturated polyester resin for specialty applications. *Polyester, Intech*; 2012, p. 167–202. DOI:10.5772/48479
- [23] Kim J, Jeong D, Son C, Lee Y, Kim E, Moon I. Synthesis and applications of unsaturated polyester resins based on PET waste. *Korean J Chem Eng* 2007;24:1076–83. DOI: 10.1007/s11814-007-0124-5
- [24] Nabid MR, Bide Y, Fereidouni N, Etemadi B. Maghemite/nitrogen-doped graphene hybrid material as a reusable bifunctional catalyst for glycolysis of polyethylene terephthalate. *Polym Degrad Stab* 2017;144:434–41. DOI:10.1016/j.polymdegradstab.2017.08.033
- [25] Sinha V, Patel MR, Patel JV. Pet waste management by chemical recycling: A review. *J Polym Environ* 2010;18:8–25. DOI: 10.1007/s10924-008-0106-7
- [26] Abdelaal MY, Sobahi TR, Makki MSI. Chemical transformation of pet waste through glycolysis. *Constr Build Mater* 2011;25:3267–71. DOI:10.1016/j.conbuildmat.2011.03.013
- [27] Ikladios NE. Recycling of poly(ethylene terephthalate): Identification of glycolysis products. *J Elastomers Plast* 2000;32:140–51. DOI:10.1177/009524430003200203
- [28] López-Fonseca R, Duque-Ingunza I, de Rivas B, Arnaiz S, Gutiérrez-Ortiz JI. Chemical recycling of post-consumer PET wastes by glycolysis in the presence of metal salts. *Polym Degrad Stab* 2010;95:1022–8. DOI: 10.1016/j.polymdegradstab.2010.03.007
- [29] Rusmirović J. Dinamičko-mehanička i termička svojstva kompozita baziranih na nezasićenim poliestarskim smolama i modifikovanim nanočesticama silicijum-dioksida i celuloze. Belgrade, 2016
- [30] Geoghegan M, Hadziioannou G. *Polymer Electronics*. Oxford Master Series in

- Condensed Matter Physics; 2013
- [31] Lu M, Kim S. Unsaturated polyester resins based on recycled PET: Preparation and curing behavior. *J Appl Polym Sci* 2001;80:1052–7. DOI:10.1002/app.1189
- [32] Spasojević PM, Panić VV, Džunuzović JV, Marinković AD, Woortman AJJ, Loos K, Popović IG. High performance alkyd resins synthesized from postconsumer PET bottles. *RSC Adv* 2015;5:62273–83. DOI:10.1039/C5RA11777A
- [33] Zahedi AR, Radizadeh M, Ghafarian SR. Unsaturated polyester resin via chemical recycling of off-grade poly(ethylene terephthalate). *Polym Int* 2009;58:1084–91. DOI: 10.1002/pi.2637
- [34] Ristić I, Cakić S, Ilić O, Budinski-Simendić J, Marinović-Cincović M. Investigation of potential use of recycled poly(ethylene terephthalate) in polyurethane synthesis. *Contemp Mater* 2012;1. DOI:10.7251/COM1201086R
- [35] Zahedi AR, Rafizadeh M, Taromi FA. Optimization of phthalic/maleic anhydride-endcapped PET oligomers using response surface method. *Polym Eng Sci* 2014;54:417–29. DOI:10.1002/pen.23565
- [36] Zahedi AR, Rafizadeh M, Taromi FA. Optimizing synthesis of PET oligomers end capped with phthalic/maleic anhydride via recycling of off grade PET using design of experiments. *J Thermoplast Compos Mater* 2014;27:1256–77. DOI:10.1177/0892705712470266
- [37] Duque-Ingunza I, López-Fonseca R, de Rivas B, Gutiérrez-Ortiz JI. Synthesis of unsaturated polyester resin from glycolysed postconsumer PET wastes. *J Mater Cycles Waste Manag* 2013;15:256–63. DOI:10.1007/s10163-013-0117-x
- [38] Saha B, Streat M. Transesterification of cyclohexyl acrylate with n-butanol and 2-ethylhexanol: Acid-treated clay, ion exchange resins and tetrabutyl titanate as catalysts. *React Funct Polym* 1999;40:13–27. DOI:10.1016/S1381-5148(98)00004-2
- [39] Menikpura SNM, Santo A, Hotta Y. Assessing the climate co-benefits from Waste Electrical and Electronic Equipment (WEEE) recycling in Japan. *J Clean Prod* 2014;74:183–90. DOI: 10.1016/j.jclepro.2014.03.040
- [40] Afroz R, Masud MM, Akhtar R, Duasa JB. Survey and analysis of public knowledge, awareness and willingness to pay in Kuala Lumpur, Malaysia – a

- case study on household WEEE management. *J Clean Prod* 2013;52:185–93. DOI:10.1016/j.jclepro.2013.02.004
- [41] Gossart C. StEP Green Paper on E-waste Indicators Solving the E-Waste Problem (StEP) Green Paper. 2011
- [42] Ranitović M. Integralni hidrometalurški postupak reciklaže metala iz električnog i elektronskog otpada sa tehno-ekonomskim aspektima doktorska disertacija. Beograd, 2016
- [43] UNEP. Basel Convention on the Control of Transboundary Movements of Hazardous Wastes 1989:120
- [44] Worrell E, Reuter MA. Handbook of recycling: State-of-the-art for practitioners, analysis and scientists. Elsevier; 2014
- [45] Vučinić AS, Kamberović ŽJ, Ranitović MB, Kovačević TM, Najčević ID, Analiza postupanja plastikom iz tretmana električnog i elektronskog otpada u Republici Srbiji i ispitivanje reciklažnog potencijala nemetalne frakcije štampanih ploča. *Hem Ind* 2017;71:271–9. DOI: 10.2298/HEMIND160415037V
- [46] European Parliament. Directive 2011/65/EU of the European Parliament and of the Council of 8 June 2011 on the restriction of the use of certain hazardous substances in electrical and electronic equipment (RoHS). *Off J Eur Union - EUR-Lex*, L54 2011:88–110
- [47] European Parliament. Directive 2012/96/EC of the European Parliament and of the Council on waste electrical and electronic equipment (WEEE). *Off J Eur Union - EUR-Lex*, L197 2012:38–71
- [48] Misajlovski N, Đorđević L, Prentić M, Redžić N. Proizvodi koji posle upotrebe postaju posebni tokovi otpada u Republici Srbiji u 2015. godini
- [49] Kamberović Ž, Korać M, Dragana I, Vesna N, Ranitović M. Process selection for hydrometallurgical WPCBs recycling. 4th Int. Conf. – Process. Struct. Mater., Palić, Serbia: 2010, p. 67–72
- [50] Ogunniyi IO, Vermaak MKG, Groot DR. Chemical composition and liberation characterization of printed circuit board comminution fines for beneficiation investigations. *Waste Manag* 2009;29:2140–6. DOI:10.1016/j.wasman.2009.03.004
- [51] Sanapala R. Characterisation of FR-4 printed circuit boards laminates before and

- after exposure to lead-free soldering conditions. The University of Maryland, 2008
- [52] Hagelüken C, Corti CW. Recycling of gold from electronics: Cost-effective use through 'Design for recycling'. *Gold Bull* 2010;43:209–20. DOI: 10.1007/BF03214988
- [53] Shuez S, Vidal E, Taylor P. Pyrometallurgical processing of electronic waste. *SME Annu. Meet.*, St. Louis: Preprint 06- 037; 2006
- [54] Zhao Y, Wen X, Li B, Tao D. Recovery of copper from printed circuit boards. *Miner Met Process* 2004;21:99–102
- [55] Zhang S, Forssberg E. Intelligent Liberation and classification of electronic scrap. *Powder Technol* 1999;105:295–301. DOI:10.1016/S0032-5910(99)00151-5
- [56] Iji M, Yokoyama S. Recycling of printed wiring boards with mounted electronic components. *Circuit World* 1997;23:10–5. DOI:10.1108/03056129710370196
- [57] Kogan V. Recovery of precious metals scrap by means of hydrometallurgical technique, 2004
- [58] Cui J, Zhang L. Metallurgical recovery of metals from electronic waste: A review. *J Hazard Mater* 2008;158:228–56. DOI:10.1016/j.jhazmat.2008.02.001
- [59] Guanghan S, Zhu X, Wenyi Y, Chenglong Z, Wen M. Recycling and disposal technology for non-metallic materials from waste printed circuit boards (WPCBs) in China. *Procedia Environ Sci*, 2016;31, 935–40. DOI:10.1016/j.proenv.2016.02.114
- [60] Dimitrakakis E, Janz A, Bilitewski B, Gidaracos E. Small WEEE: Determining recyclables and hazardous substances in plastics. *J Hazard Mater* 2009;161:913–9. DOI:10.1016/j.jhazmat.2008.04.054
- [61] Taurino R, Pozzi P, Zanasi T. Facile characterization of polymer fractions from waste electrical and electronic equipment (WEEE) for mechanical recycling. *Waste Manag* 2010;30:2601–7. DOI:10.1016/j.wasman.2010.07.014
- [62] Schlummer M, Gruber L, Mäurer A, Wolz G, van Eldik R. Characterisation of polymer fractions from waste electrical and electronic equipment (WEEE) and implications for waste management. *Chemosphere* 2007;67:1866–76. DOI:10.1016/j.chemosphere.2006.05.077

- [63] Cui J, Forssberg E. Mechanical recycling of waste electric and electronic equipment: a review. *J Hazard Mater* 2003;99:243–63. DOI:10.1016/S0304-3894(03)00061-X
- [64] Das A, Vidyadhar A, Mehrotra SP. A novel flowsheet for the recovery of metal values from waste printed circuit boards. *Resour Conserv Recycl* 2009;53:464–9. DOI:10.1016/j.resconrec.2009.03.008
- [65] Cucchiella F, D’Adamo I, Rosa P, Terzi S. Automotive printed circuit boards recycling: An economic analysis. *J Clean Prod* 2016;121:130–41. DOI:10.1016/j.jclepro.2015.09.122
- [66] Li JIA, Xu Z. Environmental friendly line for recovering metal from waste printed circuit boards 2010;44:1418–23. DOI: 10.1021/es903242t
- [67] Guo J, Guo J, Xu Z. Recycling of non-metallic fractions from waste printed circuit boards: A review. *J Hazard Mater* 2009;168:567–90. DOI:10.1016/j.jhazmat.2009.02.104
- [68] Zheng Y, Shen Z, Cai C, Ma S, Xing Y. The reuse of nonmetals recycled from waste printed circuit boards as reinforcing fillers in the polypropylene composites. *J Hazard Mater* 2009;163:600–6. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2008.07.008
- [69] Guo J, Guo J, Xu Z. Recycling of non-metallic fractions from waste printed circuit boards: A review. *J Hazard Mater* 2009;168:567–90. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2009.02.104
- [70] Arya C, Clarke J, Kay E, O’Regan P. TR 55 : Design guidance for strengthening concrete structures using fibre composite materials - A review. *Struct Engineering, Mech Comput* 2001;2:1243–50. DOI: 10.1016/B978-008043948-8/50138-7
- [71] Franz RL. Optimizing portable product recycling through reverse supply chain technology. *IEEE Int. Symp. Electron. Environ.*, 2002, 274–9. DOI:10.1109/ISEE.2002.1003279
- [72] Peng M, Dong X, Guanghong D. Products Made from nonmetallic materials reclaimed from waste printed circuit boards 2007;12:276–83. DOI: 10.1016/S1007-0214(07)70041-X
- [73] Peng M, Dong X, Xiaoyong P, Layiding W, Jiangang G, Guanghong D. New solutions for reusing nonmetals reclaimed from waste printed circuit boards.

- Proc. IEEE Int. Symp Electron Environ, 2005, 205–9.
DOI:10.1109/ISEE.2005.1437026
- [74] Guo J, Rao Q, Xu Z. Application of glass-nonmetals of waste printed circuit boards to produce phenolic moulding compound. *J Hazard Mater* 2008;153:728–34. DOI:10.1016/j.jhazmat.2007.09.029
- [75] Sohaili J, Muniyandi SK, Mohamad SS. A review on printed circuit boards waste recycling technologies and reuse of recovered nonmetallic materials. *Int J Sci Eng Res* 2012;3:1–7
- [76] Sohaili J, Muniyandi SK, Mohamad SS. A review on potential reuse of recovered nonmetallic printed circuit board. *J Emerg Trends Eng Appl Sci* 2011;2:946–51
- [77] Yokoyama S, Iji M. Recycling of thermosetting plastic waste from electronic component production processes. *IEEE Int. Symp. Electron. Environ.*, Kawasaki, Japan: 1995, 132–7
- [78] Sengoz B, Isikyakar G. Evaluation of the properties and microstructure of SBS and EVA polymer modified bitumen. *Constr Build Mater* 2008;22:1897–905. DOI:10.1016/j.conbuildmat.2007.07.013
- [79] Thomas S, Joseph K, Malhotra SK, Goda K, Sreekala MS. *Polymer Composites: Volume 1*. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA; 2012
- [80] Bagherpour S. Fibre reinforced polyester composites. *Polyester*, 2016. DOI:10.5772/48697
- [81] Mohammad NA. Synthesis, characterization and properties of the new unsaturated polyester resins for composite application. 2007
- [82] Evora VMF, Shukla A. Fabrication, characterization, and dynamic behavior of polyester/TiO₂ nanocomposites. *Mater Sci Eng A* 2003;A361:358–66. DOI:10.1016/S0921-5093(03)00536-7
- [83] Yinghong X, Xin W, Xujie Y, Lude L. Nanometre-sized TiO₂ as applied to the modification of unsaturated polyester resin. *Mater Chem Phys* 2002;77:609–11. DOI:10.1016/S0254-0584(02)00114-1
- [84] Singh RP, Zhang M, Chan D. Toughening of a brittle thermosetting polymer: Effects of reinforcement particle size and volume fraction. *J Mater Sci* 2002;37:781–8. DOI:10.1023/A:1013844015493
- [85] Zhang M, Singh RP. Mechanical reinforcement of unsaturated polyester by Al₂O₃

- nanoparticles. *Mater Lett* 2004;58:408–12. DOI:10.1016/S0167-577X(03)00512-3
- [86] Romanzini D, Lavoratti A, Ornaghi HL, Amico SC, Zattera AJ. Influence of fiber content on the mechanical and dynamic mechanical properties of glass/ramie polymer composites. *Mater Des* 2013;47:9–15. DOI: 10.1016/j.matdes.2012.12.029
- [87] Cakir M, Simsek R, Celik AA. Effects of surface modification of fumed silica on mechanical properties of unsaturated polyester composites. *Asian J Chem* 2015;27:4120–4. DOI:10.14233/ajchem.2015.19112
- [88] Jacob Muthu SD, Paskaramoorthy R. Double-wall carbon nanotube-reinforced polyester nanocomposites: improved dispersion and mechanical properties. *Polym Compos* 2012;33:866–71. DOI: 10.1002/pc.22223
- [89] Dong C, Davies IJ. Flexural properties of macadamia nutshell particle reinforced polyester composites. *Compos Part B Eng* 2012;43:2751–6. DOI:10.1016/j.compositesb.2012.04.035
- [90] Ramesh M, Palanikumar K, Reddy KH. Mechanical property evaluation of sisal-jute-glass fiber reinforced polyester composites. *Compos Part B Eng* 2013;48:1–9. DOI:10.1016/j.compositesb.2012.12.004
- [91] Ibrahim MS, Sapuan SM, Faieza AA. Mechanical and thermal properties of composites from unsaturated polyester filled with oil palm ash. *J Mech Eng Sci* 2012;2:133–47. DOI 10.15282/jmes.2.2012.1.0012
- [92] Kovačević T, Rusmirović J, Tomić N, Marinović-Cincović M, Kamberović Ž, Tomić M, Marinković A. New composites based on waste PET and non-metallic fraction from waste printed circuit boards: Mechanical and thermal properties. *Compos Part B Eng* 2017;127:1–14. DOI:10.1016/j.compositesb.2017.06.020
- [93] Zheng Y, Shen Z, Cai C, Ma S, Xing Y. Influence of nonmetals recycled from waste printed circuit boards on flexural properties and fracture behavior of polypropylene composites. *Mater Des* 2009;30:958–63. DOI:10.1016/j.matdes.2008.07.004
- [94] Muniyandi SK, Sohaili J, Hassan A, Mohamad SS. Converting non-metallic printed circuit boards waste into a value added product. *J Environ Heal Sci Eng* 2013;11:1–9. DOI:10.1186/1735-2746-10-33

- [95] Tasić A, Rusmirović JD, Nikolić J, Božić A, Pavlović V, Marinković AD, Uskoković PS. Effect of the vinyl modification of multi-walled carbon nanotubes on the performances of waste poly(ethylene terephthalate)-based nanocomposites. *J Compos Mater* 2016;1–15. DOI:10.1177/0021998316648757
- [96] Jaya Vinse Ruban Y, Ginil Mon S, Vetha Roy D. Mechanical and thermal studies of unsaturated polyester-toughened epoxy composites filled with amine-functionalized nanosilica. *Appl Nanosci* 2013;3:7–12. DOI:10.1007/s13204-012-0068-x
- [97] Sun S, Li C, Zhang L, Du HL, Burnell-Gray JS. Effects of surface modification of fumed silica on interfacial structures and mechanical properties of poly(vinyl chloride) composites. *Eur Polym J* 2006;42:1643–52. DOI:10.1016/j.eurpolymj.2006.01.012
- [98] Hadi P, Ning C, Ouyang W, Xu M, Lin CSK, McKay G. Toward environmentally-benign utilization of nonmetallic fraction of waste printed circuit boards as modifier and precursor. *Waste Manag* 2015;35:236–46. DOI:10.1016/j.wasman.2014.09.020
- [99] Liu W, Wang X, Lei W, Shang T, Zhou Q. Progress in the preparation of composite based on nonmetallic fraction recycled from waste printed circuit boards. *Adv Mater Res* 2010;160–162:518–23. DOI:10.4028/www.scientific.net/AMR.160-162.518
- [100] Xu M, Hadi P, Chen G, McKay G. Removal of cadmium ions from wastewater using innovative electronic waste-derived material. *J Hazard Mater* 2014;273:118–23. DOI:10.1016/j.jhazmat.2012.06.016
- [101] Xu B, Lin Z, Xian J, Huo Z, Cao L, Wang Y, Gaosun W, Mai K, Wang Y. Preparation and characterization of polypropylene composites with nonmetallic materials recycled from printed circuit boards. *J Thermoplast Compos Mater* 2016;29:48–57. DOI:10.1177/0892705713518788
- [102] Muniyandi SK, Sohaili J, Hassan A. Mechanical, thermal, morphological and leaching properties of nonmetallic printed circuit board waste in recycled HDPE composites. *J Clean Prod* 2013;57:327–34. DOI:10.1016/j.jclepro.2013.05.033
- [103] Wepasnick KA, Smith BA, Schrote KE, Wilson HK, Diegelmann SR, Fairbrother DH. Surface and structural characterization of multi-walled carbon nanotubes

- following different oxidative treatments. *Carbon NY* 2011;49:24–36. DOI:10.1016/j.carbon.2010.08.034
- [104] Mazov I, Kuznetsov VL, Simonova IA, Stadnichenko AI, Ishchenko AV, Romanenko AI, Tkachev EN, Anikeeva OB. Oxidation behavior of multiwall carbon nanotubes with different diameters and morphology. *Appl Surf Sci* 2012;258:6272–80. DOI:10.1016/j.apsusc.2012.03.021
- [105] Datsyuk V, Kalyva M, Papagelis K, Parthenios J, Tasis D, Siokou A, Kallitsis I, Galiotis C. Chemical oxidation of multiwalled carbon nanotubes. *Carbon NY* 2008;46:833–40. DOI:10.1016/j.carbon.2008.02.012
- [106] Chen JP, Wu S. Acid/base-treated activated carbons: Characterization of functional groups and metal adsorptive properties. *Langmuir* 2004;20:2233–42. DOI:10.1021/la0348463
- [107] Nordström J, Matić A, Sun J, Forsyth M, MacFarlane DR. Aggregation, ageing and transport properties of surface modified fumed silica dispersions. *Soft Matter* 2010;6:2293–9. DOI:10.1039/b921488g
- [108] Kanimozhi K, Prabunathan P, Selvaraj V, Alagar M. Thermal and mechanical properties of functionalized mullite reinforced unsaturated polyester composites. *Polym Compos* 2014;35:1663–70. DOI:10.1002/pc.22819
- [109] Hasan EH, Shokry KM, Emam AA. Study of impact energy and hardness on reinforced polymeric composites. *MAPAN* 2010;25:239–43. DOI:10.1007/s12647-010-0022-x
- [110] Sudirman, Anggaravidya M, Budianto E, Gunawan I. Synthesis and characterization of polyester-based nanocomposite. *Procedia Chem* 2012;4:107–13. DOI:10.1016/j.proche.2012.06.016
- [111] Muniyandi SK, Sohaili J, Hassan A, Mohamad SS. Converting non-metallic printed circuit boards waste into a value added product. *J Environ Heal Sci Eng* 2013;11:1–9. DOI:10.1186/2052-336X-11-2
- [112] Zheng Y, Shen Z, Cai C, Ma S, Xing Y. In situ observation of polypropylene composites reinforced by nonmetals recycled from waste printed circuit boards during tensile testing. *J Appl Polym Sci* 2009;114:1856–63. DOI:10.1002/app.30695
- [113] Kanchanapiya P, Pinyo W, Jareemit S, Kwonpongsagoon S. Recycling of non-

- metallic powder from printed board waste as a filler material in a fiber reinforced polymer. *Environ Prot Eng* 2015;41:151–66. DOI:10.5277/epe150412
- [114] Guo J, Tang Y, Xu Z. Wood plastic composite produced by nonmetals from pulverized waste printed circuit boards. *Env Sci Technol* 2010;44:463–8. DOI:10.1021/es902889b
- [115] Brzić S. Uticaj tri(2,3-epoksipropil)izocijanurata kao vezujućeg agensa na karakteristike raketnih kompozitnih goriva. Beograd, 2016
- [116] Jovanović S, Jeremić K. Karakterisanje polimera. Beograd: Tehnološko-metalurški fakultet, Univerzitet u Beogradu; 2007
- [117] Fox TG, Flory PJ. Second-order transition temperatures and related properties of polystyrene. I. Influence of molecular weight. *J Appl Phys* 1950;21:581–91. DOI:10.1063/1.1699711.
- [118] Calvo S, Prolongo MG, Salom C, Masegosa RM. Preparation and thermal-mechanical characterization of nanoclay-unsaturated polyester composites. *J Nanosci Nanotechnol* 2010;10:2863–9. DOI:10.1166/jnn.2010.1383
- [119] Morote-Martínez V, Pascual-Sánchez V, Martín-Martínez JM. Improvement in mechanical and structural integrity of natural stone by applying unsaturated polyester resin-nanosilica hybrid thin coating. *Eur Polym J* 2008;44:3146–55. DOI:10.1016/j.eurpolymj.2008.07.027
- [120] Lavoratti A, Scienza LC, Zattera AJ. Dynamic-mechanical and thermomechanical properties of cellulose nanofiber/polyester resin composites. *Carbohydr Polym* 2015;136:955–63. DOI: 10.1016/j.carbpol.2015.10.008
- [121] Wang Y, Zhang L, Yang Y, Cai X. The investigation of flammability, thermal stability, heat resistance and mechanical properties of unsaturated polyester resin using AlPi as flame retardant. *J Therm Anal Calorim* 2015;122:1331–9. DOI:10.1007/s10973-015-4875-7
- [122] Lim KS, Bee ST, Sin LT, Tee TT, Ratnam CT, Hui D, Rahmat AR. A review of application of ammonium polyphosphate as intumescent flame retardant in thermoplastic composites. *Compos Part B Eng* 2016;84:155–74. DOI:10.1016/j.compositesb.2015.08.066
- [123] Beard A. Frequently Asked Questions on Flame Retardants. 2007
- [124] Zhang C, Huang JY, Liu SM, Zhao JQ. The synthesis and properties of a reactive

- flame-retardant unsaturated polyester resin from a phosphorus-containing diacid. *Polym Adv Technol* 2011;22:1768–77. DOI:10.1002/pat.1670
- [125] Underwriters Laboratories Inc. UL-94 - Standard for Safety of Flammability of Plastic Materials for Parts in Devices and Appliances Testing 2013
- [126] Hapuarachchi TD, Peijs T. Aluminium trihydroxide in combination with ammonium polyphosphate as flame retardants for unsaturated polyester resin. *Express Polym Lett* 2009;3:743–51. DOI:10.3144/expresspolymlett.2009.92
- [127] Petersen MR, Chen A, Roll M, Jung SJ, Yossef M. Mechanical properties of fire-retardant glass fiber-reinforced polymer materials with alumina tri-hydrate filler. *Compos Part B Eng* 2015;78:109–21. DOI:10.1016/j.compositesb.2015.03.071
- [128] Hong C, Wang X, Kong P, Pan Z, Wang X. Effect of succinic acid on the shrinkage of unsaturated polyester resin 2015;132:1–9. DOI:10.1002/app.41276
- [129] Therialult R, Osswald TA, Stradins L. Properties of thermosetting polymers during cure. Proc. 55th Annu. Tech. Conf., Toronto: 1997, 766–73
- [130] Nawab Y, Shahid S, Boyard N, Jacquemin F. Chemical shrinkage characterization techniques for thermoset resins and associated composites. *J Mater Sci* 2013;48:5387–409. DOI:10.1007/s10853-013-7333-6
- [131] Divakar KP, Regish KM, Bawa S. Polymerization shrinkage of composite resins: A new perspective to an old problem - A review. *Int J Healthc Pharm Res* 2014;3:25–8
- [132] Wypych G. Handbook of fillers. ChemTec Publishing; 2016
- [133] Kiasat MS. Curing shrinkage and residual stresses in viscoelastic thermosetting resins and composites. Delft University of Technology, 2000
- [134] Đokić VR, Marinković AD, Mitrić M, Uskoković PS, Petrović RD, Radmilović VR, Janačković ĐT. Preparation of TiO₂/carbon nanotubes photocatalysts: The influence of the method of oxidation of the carbon nanotubes on the photocatalytic activity of the nanocomposites. *Ceram Int* 2012;38:6123–9. DOI:10.1016/j.ceramint.2012.04.060
- [135] Momčilović MZ, Onjia AE, Purenović MM, Zarubica AR, Randelović MS. Removal of a cationic dye from water by activated pinecones. *J Serbian Chem Soc* 2012;77:761–74. DOI:10.2298/JSC110517162M
- [136] Whltehill LN, Barker RS. Allyl-type phosphates and their preparation. 2,394,829,

1946

- [137] Manojlović D, Dramićanin MD, Milošević M, Zeković I, Cvijović-Alagić I, Mitrović N, Miletić V. Effects of a low-shrinkage methacrylate monomer and monoacylphosphine oxide photoinitiator on curing efficiency and mechanical properties of experimental resin-based composites. *Mater Sci Eng C* 2016;58:487–94. DOI:10.1016/j.msec.2015.08.054
- [138] Miletić V, Dragica M, Milošević M, Mitrović N, Savić Stanković T, Maneski T. Analysis of local shrinkage patterns of self- adhering and flowable composites using 3D digital image correlation. *Quintessence Int (Berl)* 2001;42:797–804
- [139] Chuang SF, Chang CH, Chen TYF. Spatially resolved assessments of composite shrinkage in MOD restorations using a digital-image-correlation technique. *Dent Mater* 2011;27:134–43. DOI:10.1016/j.dental.2010.09.008
- [140] Voronova MI, Surov OV, Guseinov SS, Barannikov VP, Zakharov AG. Thermal stability of polyvinyl alcohol/nanocrystalline cellulose composites. *Carbohydr Polym* 2015;130:440–7. DOI:10.1016/j.carbpol.2015.05.032
- [141] Pedretti A, Villa L, Vistoli G. VEGA – An open platform to develop chemo-bio-informatics applications, using plug-in architecture and script programming. *J Comput Aided Mol Des* 2004;18:167–73. DOI:10.1023/B:JCAM.0000035186.90683.f2
- [142] Stewart JJP. Optimization of parameters for semiempirical methods V: Modification of NDDO approximations and application to 70 elements. *J Mol Model* 2007;13:1173–213. DOI:10.1007/s00894-007-0233-4
- [143] Hara O. Curing Agents for Epoxy Resin. *Three Bond Tech News* 1990:1–10
- [144] Wu Z, Li S, Liu M, Wang Z, Liu X. Liquid oxygen compatible epoxy resin: modification and characterization. *RSC Adv* 2015;5:11325–33. DOI:10.1039/C4RA14100H
- [145] Cao X, Lee LJ. Control of shrinkage and residual styrene of unsaturated polyester resins cured at low temperatures: I. Effect of curing agents. *Polymer (Guildf)* 2003;44:1893–902. DOI:10.1016/S0032-3861(03)00014-4
- [146] Chen T, Kusy RP. Effect of methacrylic acid: Methyl methacrylate monomer ratios on polymerization rates and properties of polymethyl methacrylates. *J Biomed Mater Res* 1997;36:190–9. DOI:10.1002/(SICI)1097-

- 4636(199708)36:2<190::AID-JBM7>3.0.CO;2-F
- [147] Gogoi P, Boruah R, Dolui SK. Jatropha curcas oil based alkyd/epoxy/graphene oxide (GO) bionanocomposites: Effect of GO on curing, mechanical and thermal properties. *Prog Org Coatings* 2015;84:128–35. DOI:10.1016/j.porgcoat.2014.09.022
- [148] Lu M, Shim M, Kim S. Reaction mechanism of an unsaturated polyester system containing thickeners. *Eur Polym J* 2001;37:1075–8. DOI:10.1016/S0014-3057(00)00198-1
- [149] Musto P, Ragosta G, Russo P, Mascia L. Thermal-oxidative degradation of epoxy and epoxy - bismaleimide networks : Kinetics and mechanism. *Macromol Chem Phys* 2001;202:3445–58. DOI:10.1002/1521-3935(20011201)202
- [150] WQA. Water Quality Association Technical Fact Sheet: Nitrate/Nitrite. Water Qual Assoc 2013
- [151] Dietrich AM. EPA Secondary Maximum Contaminant Levels : A Strategy for Drinking Water Quality and Consumer Acceptability. 2015
- [152] Chiang YC, Lin WH, Chang YC. The influence of treatment duration on multi-walled carbon nanotubes functionalized by H₂SO₄/HNO₃ oxidation. *Appl Surf Sci* 2011;257:2401–10. DOI:10.1016/j.apsusc.2010.09.110
- [153] Oliveux G, Dandy LO, Leeke GA. Degradation of a model epoxy resin by solvolysis routes. *Polym Degrad Stab* 2015;118:96–103. DOI:10.1016/j.polyimdegradstab.2015.04.016
- [154] Moreno-Castilla C, López-Ramón M V, Carrasco-Marín F. Changes in surface chemistry of activated carbons by wet oxidation. *Carbon NY* 2000;38:1995–2001. DOI: 10.1016/S0008-6223(00)00048-8
- [155] Ramires D, Gomes G, Jaramillo F. Gel time and polymerization kinetics of unsaturated polyester resin/clay montmorillonite nanocomposites. *Polym Compos* 2015;36:1931–40. DOI:10.1002/pc.23101
- [156] Chen Y, Zhou S, Chen G, Wu L. Preparation and characterization of polyester/silica nanocomposite resins. *Prog Org Coatings* 2005;54:120–6. DOI:10.1016/j.porgcoat.2004.03.013
- [157] Guo J, Cao B, Guo J, Xu Z. A plate produced by nonmetallic materials of pulverized waste printed circuit boards. *Environ Sci Technol* 2008;42:5267–71.

- DOI: 10.1021/es800825u
- [158] Dimitrijević MM, Tomić N, Međo B, Jančić Heinemann R, Rakin M, Volkov–Husović T. Modeling of the mechanical behavior of fiber-reinforced ceramic composites using finite element method (FEM). *Sci Sinter* 2014;46:385–90. DOI:10.2298/SOS1403385D
- [159] Zec J, Tomić N, Zrilić M, Marković S, Stojanović D, Jančić-Heinemann R. Processing and characterization of UHMWPE composite fibres with alumina particles in poly(ethylene-vinyl acetate) matrix. *J Thermoplast Compos Mater* 2017;1–20. DOI:10.1177/0892705717718240
- [160] Şen S, Nugay N. Uncured and cured state properties of fly ash filled unsaturated polyester composites. *J Appl Polym Sci* 2000;77:1128–36. DOI:10.1002/1097-4628(20000801)77:5<1128::AID-APP21>3.0.CO;2-D
- [161] Tomić NZ, Veljović Đ, Trifković K, Međo B, Rakin M, Radojević V, Jančić-Heinemann R. Numerical and experimental approach to testing the adhesive properties of modified polymer blend based on EVA/PMMA as coatings for optical fibers. *Int J Adhes Adhes* 2017;73:80–91. DOI:10.1016/j.ijadhadh.2016.11.010
- [162] Sever K, Sarikanat M, Seki Y, Erkan G, Erdoğan ÜH, Erden S. Surface treatments of jute fabric: The influence of surface characteristics on jute fabrics and mechanical properties of jute/polyester composites. *Ind Crops Prod* 2012;35:22–30. DOI:10.1016/j.indcrop.2011.05.020
- [163] Zhang J. Different surface treatments of carbon fibers and their influence on the interfacial properties of carbon fiber/epoxy composites. 2012
- [164] Muthu J, Dendere C. Functionalized multiwall carbon nanotubes strengthened GRP hybrid composites: Improved properties with optimum fiber content. *Compos Part B Eng* 2014;67:84–94. DOI:10.1016/j.compositesb.2014.06.012
- [165] Osman MA, Atallah A. Surfactant chain length and tensile properties of calcium carbonate-polyethylene composites. *Macromol Chem Phys* 2007;208:87–93. doi:10.1002/macp.200600435
- [166] Reddy GV, Naidu SV, Rani TS. Kapok/glass polyester hybrid composites: Tensile and hardness properties. *J Reinf Plast Compos* 2008;27:1775–87. DOI:10.1177/0731684407087620

- [167] Gunel E, Basaran C. Influence of filler content and interphase properties on large deformation micromechanics of particle filled acrylics. *Mech Mater* 2013;57:134–46. DOI:10.1016/j.mechmat.2012.10.012
- [168] Szczurek A, Barcikowski M, Leluk K, Babiarczuk B, Kaleta J, Krzak J. Improvement of Interaction in a Composite Structure by Using a Sol-Gel Functional Coating on Carbon Fibers. *Materials (Basel)* 2017;10:990. DOI:10.3390/ma10090990
- [169] Baskaran R, Sarojadevi M, Vijayakumar CT. Unsaturated polyester nanocomposites filled with nano alumina. *J Mater Sci* 2011;46:4864–71. DOI:10.1007/s10853-011-5398-7
- [170] Boluk MY, Schreiber HP. Interfacial interactions and the properties of filled polymers: I. Dynamic-mechanical responses. *Polym Compos* 1986;7:295–301. DOI:10.1002/pc.750070506
- [171] Sepe M. Dynamic mechanical analysis for plastics engineering. *Plastic Design Library*; 1998
- [172] Džunuzović JV, Pergal MV, Poreęba R, Vodnik VV, Simonović BR, Špirková M, Jovanović S. Analysis of dynamic mechanical, thermal and surface properties of poly(urethane-ester-siloxane) networks based on hyperbranched polyester. *J Non Cryst Solids* 2012;358:3161–9. DOI: 10.1016/j.jnoncrysol.2012.09.013
- [173] Romanzini D, Lavoratti A, Ornaghi HL, Amico SC, Zattera AJ. Influence of fiber content on the mechanical and dynamic mechanical properties of glass/ramie polymer composites. *Mater Des* 2013;47:9–15. DOI:10.1016/j.matdes.2012.12.029
- [174] Hatekayama T, Quinn F. *Thermal analysis: Fundamentals and applications to polymer science - Second edition*. West Sussex: John Wiley & Sons Ltd.; 1999. DOI:10.1002/prep.201700039
- [175] Pistor V, Ornaghi H, Ferreira C, Zattera A. Performance of poly(ethylene-co-vinyl acetate) nanocomposite using distinct clays. *J Appl Polym Sci* 2012;125:462–70. DOI:10.1002/app.34804
- [176] Diaz F, Florez S, Friedrich B. Mass Flow Analysis and metal losses by the degradation process of organic-containing WEEE scraps. *Chemie-Ingenieur-Technik* 2015;87:1599–608. DOI:10.1002/cite.201500064

- [177] Wazarkar K, Kathalewar M, Sabnis A. Flammability behavior of unsaturated polyesters modified with novel phosphorous containing flame retardants. *Polym Compos* 2015;1–9. DOI:10.1002/pc.23716
- [178] Alam MK, Islam MT, Mina MF, Gafur MA. Structural, mechanical, thermal, and electrical properties of carbon black reinforced polyester resin composites. *J Appl Polym Sci* 2014;131:1–11. DOI:10.1002/app.40421
- [179] Bastiurea M, Rodeanu MS, Dima D, Murarescu M, Andrei G. Thermal and mechanical properties of polyester composites with graphene oxide and graphite. *Dig J Nanomater Biostructures* 2015;10:521–33
- [180] Reyes CAR, Williams C, Alarcón OMC. Nucleation and growth process of sodalite and cancrinite from kaolinite-rich clay under low-temperature hydrothermal conditions. *Mater Res* 2013;16:424–38. DOI:10.1590/S1516-14392013005000010
- [181] Zilberman J, Hull TR, Price D, Milnes GJ, Keen F. Flame retardancy of some ethylene-vinyl acetate copolymer-based formulations. *Fire Mater* 2000;24:159–64. DOI:10.1002/1099-1018(200005/06)24:3<159::AID-FAM734>3.0.CO;2-D
- [182] Castrovinci A, Camino G, Drevelle C, Duquesne S, Magniez C, Vouters M. Ammonium polyphosphate-aluminum trihydroxide antagonism in fire retarded butadiene-styrene block copolymer. *Eur Polym J* 2005;41:2023–33. DOI:10.1016/j.eurpolymj.2005.03.010
- [183] Elbishari HI. Characterisation of the effect of filler size on handling, mechanical and surface properties of resin composites. University of Manchester, 2012
- [184] Snyman W, Ferreira PH, O'Connor D. The new generation polyester resin capsule support for rock bolt solutions to the mining industry. 6th South. African Base Met. Conf., The Southern African Institute of Mining and Metallurgy; 2011, 259–72

PRILOG

Biografija

Tihomir M. Kovačević, dipl. ing. tehnol. je rođen 20.07.1984. godine u Užicu. Srednju Medicinsku školu, smer farmaceutski tehničar, završio je u Užicu 2003. godine, kada i upisuje osnovne studije na Tehnološko-metalurškom fakultetu, Univerziteta u Beogradu. Diplomirao je 2009. godine na smeru Organska hemijska tehnologija i polimerno inženjerstvo sa prosečnom ocenom studija 8,14. Diplomski rad na temu „Sinteza, struktura i solvatohromizam potencijalno farmakološki aktivnih 3-alkil-5-fenil i 3-alkil-5-metil-5-fenil hidantoina“, odbranio je sa ocenom 10 u junu 2009. godine na Katedri za Organsku hemiju. Doktorske studije je upisao na matičnom fakultetu 2010. godine na odseku Hemijsko inženjerstvo. Od jula 2010. do oktobra 2011. godine zaposlen u „IRC NIC“ a.d. Užice, a od oktobra 2011. godine u Inovacionom centru Tehnološko-metalurškog fakulteta gde je angažovan na projektu Ministarstva prosvete, nauke i tehnološkog razvoja Republike Srbije, TR34033 „Inovativna sinergija nus-produkata, minimizacije otpada i čistije proizvodnje u metalurgiji“ pod rukovodstvom prof. dr Željka Kamberovića. Pored toga, angažovan je na Inovacionom projektu „Tehnologije proizvodnje kompozitnih materijala baziranih na nezasićenim poliestarskim smolama/elastomerima i nemetalnoj frakciji otpadnih štampanih ploča sa aditivima za otpornost prema gorenju“ pod evidencionim brojem 391-00-16/2017-16-Tip 1/11.

Oblast naučno-istraživačkog rada Tihomira Kovačevića obuhvata sinergiju otpadne PET ambalaže i nemetalne frakcije otpadnih štampanih ploča radi dobijanja novih kompozitnih materijala poboljšanih dinamičko-mehaničkih i termičkih svojstava.

Tihomir Kovačević je kao koautor i autor učestvovao u izradi i publikaciji 14 radova u kategorijama: M21 - 1, M22 - 2, M23 - 1, M-33 - 4, M51 - 1, M52 - 1, M63 - 4, kao i 3 patentne prijave (M87 - 3). Pored toga, kandidat ima zlatnu medalju sa likom Nikole Tesle sa skupa pronalazača u oblasti tehničkih nauka. Iz oblasti istraživanja kojoj pripada tema doktorske disertacije, kandidat je autor 1 rada objavljenog u vrhunskom međunarodnom časopisu (oznaka grupe M20: vrsta rezultata M21a), 1 rada objavljenog u istaknutom međunarodnom časopisu (oznaka grupe M20: vrsta rezultata M22) i

koautor 1 rada objavljenog u međunarodnom časopisu (oznaka grupe M20: vrsta rezultata M23). Pored toga, kandidat je u oblasti istraživanja kojoj pripada tema doktorske disertacije) objavio 1 saopštenje prikazano na međunarodnom skupu (oznaka grupe M30: vrsta rezultata M33) i, kao koautor, prijavio 1 domaći patent (oznaka grupe M80: vrsta rezultata M87).

Spisak objavljenih radova i saopštenjaKategorija M21a:

1. **Tihomir Kovačević**, Jelena Rusmirović, Nataša Tomić, Milena Marinović-Cincović, Željko Kamberović, Miloš Tomić, Aleksandar Marinković. New composites based on waste PET and non-metallic fraction from waste printed circuit boards: Mechanical and thermal properties. *Composites Part B: Engineering* 127 (2017), 1–14, DOI: 10.1016/j.compositesb.2017.06.020, ISSN: 1359-8368, IF: 4.727

Kategorija M22:

1. **Tihomir Kovačević**, Jelena Rusmirović, Nataša Tomić, Goran Mladenović, Miloš Milošević, Nenad Mitrović, Aleksandar Marinković, Effects of oxidized/treated non-metallic fillers obtained from waste printed circuit boards on mechanical properties and shrinkage of unsaturated polyester - based composites, *Polymer Composites* (2018), early view, DOI: 10.1002/pc.24827, ISSN: 1548-0569, IF: 2.324

Kategorija M23:

1. Aleksandra S. Vučinić, Željko J. Kamberović, Milisav B. Ranitović, **Tihomir M. Kovačević**, Irena D. Najčević, Analiza postupanja plastikom iz tretmana električnog i elektronskog otpada u Republici Srbiji i ispitivanje reciklažnog potencijala nemetalične frakcije štampanih ploča, *Hemijska industrija* 71(3) (2017), DOI: 10.2298/HEMIND160415037V, 271-279, ISSN: 2217-7426, IF: 0.459

Kategorija M33:

1. **Tihomir Kovačević**, A. Božić, J. Rusmirović, M. Stamenović, V. Alivojvodić, N. Tomić, Ž. Kamberović, A. Marinković, Effects of oxidized non-metallic fillers obtained from waste printed circuit boards on mechanical properties of polyester composites, XXV International Conference Eco-Ist'17, Ecological Truth, 12-15 June 2017, Vrnjačka Banja, Serbia, 165-170, ISBN: 978-86-6305-062-4

Kategorija M87:

1. Aleksandar Marinković, **Tihomir Kovačević**, Jelena Rusmirović, Nataša Tomić, Željko Kamberović, Marina Radišić, Nevena Prlainović, Maja Đolić Postupak dobijanja kompozita na bazi poliestarske smole iz otpadne PET ambalaže i oksidovane nemetalne frakcije iz otpadnih štampanih ploča za primenu u građevinarstvu, industriji i rudarstvu, P-2017/1291

Prilog 1

Образац 5.

Izjava o autorstvu

Ime i prezime autora: Tihomir Kovačević

Broj indeksa: 4076/2010

Izjavljujem

da je doktorska disertacija pod naslovom

„Uticaj modifikovanih mikro-čestica dobijenih iz nemetalne frakcije otpadnih štampanih ploča na mehanička i termička svojstva poliestarske smole sintetisane iz otpadnog poli(etilen tereftalata)“

- rezultat sopstvenog istraživačkog rada;
- da disertacija u celini ni u delovima nije bila predložena za sticanje druge diplome prema studijskim programima drugih visokoškolskih ustanova;
- da su rezultati korektno navedeni i
- da nisam kršio/la autorska prava i koristio/la intelektualnu svojinu drugih lica.

Potpis autora

U Beogradu, _____

Prilog 2

Obrazac 6.

Izjava o istovetnosti štampane i elektronske verzije doktorskog rada

Ime i prezime autora: Tihomir Kovačević

Broj indeksa: 4076/2010

Studijski program: Hemijsko inženjerstvo

Naslov rada: „Uticaj modifikovanih mikro-čestica dobijenih iz nemetalne frakcije otpadnih štampanih ploča na mehanička i termička svojstva poliestarske smole sintetisane iz otpadnog poli(etilen tereftalata)“

Mentor: Aleksandar Marinković i Melina Kalagasidis-Krušić

Izjavljujem da je štampana verzija mog doktorskog rada istovetna elektronskoj verziji koju sam predao/la radi pohranjena u **Digitalnom repozitorijumu Univerziteta u Beogradu.**

Dozvoljavam da se objave moji lični podaci vezani za dobijanje akademskog naziva doktora nauka, kao što su ime i prezime, godina i mesto rođenja i datum odbrane rada.

Ovi lični podaci mogu se objaviti na mrežnim stranicama digitalne biblioteke, u elektronskom katalogu i u publikacijama Univerziteta u Beogradu.

Potpis autora

U Beogradu, _____

Prilog 3

Obrazac 7.

Izjava o korišćenju

Ovlašćujem Univerzitetsku biblioteku „Svetozar Marković“ da u Digitalni repozitorijum Univerziteta u Beogradu unese moju doktorsku disertaciju pod naslovom:

„Uticaj modifikovanih mikro-čestica dobijenih iz nemetalne frakcije otpadnih štampanih ploča na mehanička i termička svojstva poliestarske smole sintetisane iz otpadnog poli(etilen tereftalata)“

koja je moje autorsko delo.

Disertaciju sa svim priložima predao/la sam u elektronskom formatu pogodnom za trajno arhiviranje.

Moju doktorsku disertaciju pohranjenu u Digitalnom repozitorijumu Univerziteta u Beogradu i dostupnu u otvorenom pristupu mogu da koriste svi koji poštuju odredbe sadržane u odabranom tipu licence Kreativne zajednice (Creative Commons) za koju sam se odlučio/la.

1. Autorstvo (CC BY)
2. Autorstvo – nekomercijalno (CC BY-NC)
- ③. Autorstvo – nekomercijalno – bez prerada (CC BY-NC-ND)
4. Autorstvo – nekomercijalno – deliti pod istim uslovima (CC BY-NC-SA)
5. Autorstvo – bez prerada (CC BY-ND)
6. Autorstvo – deliti pod istim uslovima (CC BY-SA)

(Molimo da zaokružite samo jednu od šest ponuđenih licenci.

Kratak opis licenci je sastavni deo ove izjave).

Potpis autora

U Beogradu, _____

1. **Autorstvo.** Dozvoljavate umnožavanje, distribuciju i javno saopštavanje dela, i prerade, ako se navede ime autora na način određen od strane autora ili davaoca licence, čak i u komercijalne svrhe. Ovo je najslobodnija od svih licenci.
2. **Autorstvo – nekomercijalno.** Dozvoljavate umnožavanje, distribuciju i javno saopštavanje dela, i prerade, ako se navede ime autora na način određen od strane autora ili davaoca licence. Ova licenca ne dozvoljava komercijalnu upotrebu dela.
3. **Autorstvo – nekomercijalno – bez prerada.** Dozvoljavate umnožavanje, distribuciju i javno saopštavanje dela, bez promena, preoblikovanja ili upotrebe dela u svom delu, ako se navede ime autora na način određen od strane autora ili davaoca licence. Ova licenca ne dozvoljava komercijalnu upotrebu dela. U odnosu na sve ostale licence, ovom licencom se ograničava najveći obim prava korišćenja dela.
4. **Autorstvo – nekomercijalno – deliti pod istim uslovima.** Dozvoljavate umnožavanje, distribuciju i javno saopštavanje dela, i prerade, ako se navede ime autora na način određen od strane autora ili davaoca licence i ako se prerada distribuira pod istom ili sličnom licencom. Ova licenca ne dozvoljava komercijalnu upotrebu dela i prerada.
5. **Autorstvo – bez prerada.** Dozvoljavate umnožavanje, distribuciju i javno saopštavanje dela, bez promena, preoblikovanja ili upotrebe dela u svom delu, ako se navede ime autora na način određen od strane autora ili davaoca licence. Ova licenca dozvoljava komercijalnu upotrebu dela.
6. **Autorstvo – deliti pod istim uslovima.** Dozvoljavate umnožavanje, distribuciju i javno saopštavanje dela, i prerade, ako se navede ime autora na način određen od strane autora ili davaoca licence i ako se prerada distribuira pod istom ili sličnom licencom. Ova licenca dozvoljava komercijalnu upotrebu dela i prerada. Slična je softverskim licencama, odnosno licencama otvorenog koda.