

UNIVERZITET U BEOGRADU
TEHNOLOŠKO-METALURŠKI FAKULTET

Srđan D. Perišić

SINTEZA I KARAKTERIZACIJA HIBRIDNIH POLIMERNIH
KOMPOZITA NA BAZI DRVETA

doktorska disertacija

Beograd, 2019.

UNIVERSITY OF BELGRADE
FACULTY OF TECHNOLOGY AND METALLURGY

Srđan D. Perišić

SYNTHESIS AND CHARACTERISATION OF HYBRID POLYMER
COMPOSITE MATERIALS BASED ON WOOD

Doctoral Disertation

Belgrade, 2019

Mentor:

Dr Vesna Radojević, red. prof.
Univerziteta u Beogradu, Tehnološko-metalurški fakultet

Članovi komisije:

Dr Petar Uskoković, red. prof.
Univerziteta u Beogradu, Tehnološko-metalurški fakultet

Dr Radmila Jančić-Hajneman, red. prof.
Univerziteta u Beogradu, Tehnološko-metalurški fakultet

Dr Dušica Stojanović, viši naučni saradnik,
Univerziteta u Beogradu, Tehnološko-metalurški fakultet

Dr Jasna Stajić-Trošić, naučni savetnik,
Univerziteta u Beogradu, Institut za hemiju, tehnologiju i
metalurgiju

Datum odbrane:

ZAHVALNICA

Doktorska disertacija *"Sinteza i karakterizacija hibridnih polimernih kompozita na bazi drveta"* je urađena na Tehnološko-metalurškom fakultetu Univerziteta u Beogradu u okviru projekata TR34011 finansiranog od strane Ministarstva prosvete, nauke i tehnološkog razvoja Republike Srbije.

Istraživanja u okviru ove doktorske disertacije su urađena pod rukovodstvom prof. dr Vesne Radojević, redovnog profesora Univerziteta u Beogradu Tehnološko-metalurškog fakulteta kojoj se ovom prilikom zahvaljujem za pomoć prilikom definisanja teme i izrade disertacije, nesebičnoj podršci, korisnim savetima i diskusijama kako tokom mog istraživačkog rada tako i tokom celokupnog studiranja.

Takođe se zahvaljujem prof. dr Petru Uskokoviću, redovnom profesoru Univerziteta u Beogradu Tehnološko-metalurškog fakulteta kao i prof. dr Radmili Jančić-Hajneman, redovnom profesoru Univerziteta u Beogradu Tehnološko-metalurškog fakulteta na korisnim savetima i angažovanju koje je omogućilo da disertacija poprimi konačan oblik.

Zahvaljujem se dr Dušici B. Sojanović, višem naučnom saradniku Univerziteta u Beogradu Tehnološko-metalurškog fakulteta, kao i dr Jasni Stajić-Trošić, naučnom savetniku Instituta za hemiju, tehnologiju i metalurgiju na nesebičnim komentarima i sugestijama tokom izrade ove doktorske disertacije.

Neizmerno hvala velikom prijatelju i kolegini Anđeli Radisavljević, istraživaču pripravniku Inovacionog centra Tehnološko-metalurškog fakulteta za ogromno i nesebično zalaganje tokom pisanja ove doktorske disertacije.

Veliku zahvalnost dugujem prijateljima dr Aleksandru Grujiću, naučnom savetniku sa Instituta za hemiju, tehnologiju i metalurgiju i dr Ivani Radović, naučnom saradniku sa Instituta za nuklearne nauke Vinča, kao starijim kolegama na vrednim i svrsishodnim savetima tokom doktorskih studija.

Zahvaljujem se svojim roditeljima i sestri dr Katarini Kalevski, asistentu na Stomatološkom fakultetu u Pančevu, na njihovoj beskrajnoj podršci i razumevanju svih ovih godina.

Veliko hvala mojim prijateljima Marku, Ladji i Branki koji sve vreme stoje uz mene.

Posebnu zahvalnost dugujem supruzi Mariji na razumevanju svih ovih godina i darovanj, dve energije i pokretača svih uspeha, moje Staše i Andree, „Bube“ i „Okane“.

Sinteza i karakterizacija hibridnih polimernih kompozita na bazi drveta

REZIME

Fokus ove doktorske disertacije je na pripremi i karakterizaciji drvo-plastičnih kompozita (WPC), pri čemu je predstavljen nov način dobijanja hibridnih polimernih kompozita na bazi drveta iz rastvora i formiranje finalnog kompozita naknadnom nekonvencionalnom metodom termičke obrade- presovanjem. U toku izrade ove doktorske disertacije istražene su mogućnosti sinteze i ugradnje različitih polietilen tereftalat (PET) vlakana i aluminijum oksid (Al_2O_3) čestica u kompozitne materijale sa polimernom matricom na bazi drveta. Podešavanjem procentualnog sadržaja PET vlakana i čestica Al_2O_3 prilikom procesiranja, moguće je uticati na mehanička svojstva hibridnih kompozita. Kao polimerna matrica korišćen je poli(metilmetakrilat) (PMMA). Na osnovu detaljnog literaturnog pregleda zaključeno je da postoji mogućnost modifikacije drvnih vlakana i polimerne matrice vezujućim agensima (3-merkaptopropil) trimetoksisilanom (MPTMS) i 2,4-toluen diizocijanatom (TDI). Takođe, polimerna matrica se ponaša kao impregnator drvenih vlakana, što je svakako posledica uticaja vezujućih agensa i ne dozvoljava apsorpciju vode. Kombinacija modifikacije površine PMMA/drvo i ojačanje u vidu MPET vlakana (mešavina komercijalno dostupnog i recikliranog PET u odnosu 1:1) i modifikovanih čestica Al_2O_3 (MPTMS) u malom masenom procentu (do 3 mas%) rezultuje kompozitima sa naprednim mehaničkim svojstvima i svojstvima upijanja vode i nudi nov način za upotrebu recikliranih PET ljustica, i daje mogućnost daljim razvojem inkorporiranja česticama aluminijum oksida. Sa ciljem identifikacije inkorporiranih ojačanja u kompozite, izvršene su različite analize, kao što su skenirajuća elektronska mikroskopija (FESEM), infracrvena spektroskopija sa Furijeovom transformacijom (FTIR) i rendgensko-difrakometrijska analiza (XRD). Navedene analize su pokazale da su vlakna i čestice dobro dispergovani tokom procesiranja kompozita. Pored toga, ispitana je efikasnost rezistentnosti na apsorpciju vlage kompozita. Na osnovu dobijenih rezultata zaključuje se da je zbog dobro dispergovanih MPET vlakna i čestica Al_2O_3 u hibridnom uzorku i ostvarenih veza između modifikovanih čestica i uzorka, apsorpcija vode najmanja i iznosila je svega 1 mas%.

Ključne reči: drvo-plastični kompozit (WPC), vezujući agens, PET vlakna, aluminijum oksid, ponašanje pri udaru, mehanička svojstva, apsorpcija vode

Naučna oblast: Tehnološko inženjerstvo

Uža naučna oblast: Inženjerstvo materijala

UDK broj:

Synthesis and characterisation of hybrid polymer composite materials based on wood

ABSTRACT

The focus of this doctoral dissertation is the preparation and characterization of wood-plastic composites (WPC), whereby a new method of obtaining hybrid polymer composites based on wood from solution and forming the final composite by a subsequent unconventional method of thermal processing and pressing is presented. During the workmanship of this doctoral dissertation, the possibilities of synthesis and incorporation of polyethylene terephthalate (PET) fibers and aluminum oxide (Al_2O_3) particles in composite materials with a polymeric matrix based on wood were investigated. By adjusting the percentage content of PET fibers and Al_2O_3 particles during processing, it is possible to influence the mechanical properties of hybrid composites. Poly (methylmethacrylate) (PMMA) was used as the polymer matrix. Based on a detailed literature review, it has been concluded that there is a possibility of modifying wood fibers and polymer matrix by bonding agents (3-mercaptopropyl) trimethoxysilane (MPTMS) and 2,4-toluene diisocyanate (TDI). Also, the polymer matrix acts as a wood fiber impregnator, which is certainly due to the influence of the bonding agents and does not allow the water absorption. The combination of PMMA/wood surface modification and MPET fiber reinforcement (mixture of commercially available and recycled PET in a ratio of 1: 1) and modified Al_2O_3 particles (MPTMS) in a small percentage (up to 3 wt%) results in composites with advanced mechanical properties and water absorption properties and offers a new way to use recycled PET flakes, and provides the opportunity for further development of incorporation of alumina particles. In order to identify incorporated reinforcements in composites, various analyses were performed, such as scanning electron microscope (FESEM), Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) and X-ray diffraction analysis (XRD). These analyses have shown that fibers and particles are well dispersed during the composite processing. In addition, the resistance to moist absorption resistance of the composite was tested. Based on the obtained results, it is concluded that due to well dispersed MPET fibers and Al_2O_3 particles in the hybrid sample and the realized bonds between the modified particles and the sample, the water absorption was the smallest and amounted to only 1 wt%.

Keywords: wood-plastic composites (WPC), bonding agents, PET fibers, alumina, impact behavior, mechanical properties, water absorption

Scientific field: Technological Engineering

Field of Academic Expertise: Material Engineering

UDC Number:

SPISAK SLIKA I TABELA

Spisak slika

Slika 1.1 Osnovni konstituenti kompozitnih materijala

Slika 1.2 Klasifikacija kompozitnih materijala prema vrsti matrice

Slika 1.3 Šematski prikaz: a) linearni polimer, b) poprečno povezani polimer, c) razgranati polimer, d) umreženi polimer [16]

Slika 1.4 Šematski prikaz struktura: a) potpuno umreženi termoreaktivni polimer, b) nekristalni termoplastični polimer, c) delimično kristalni termoplastični polimer [16]

Slika 1.5 Klasifikacija kompozitnih materijala prema korišćenom ojačanju [9]

Slika 2.1 Intermolekularno i intramolekularno vezivanje vodonika između i unutar dva susedna molekula celuloze [52]

Slika 2.2 Glavne organske komponente drveta- celuloza, hemiceluloza i lignin [61]

Slika 2.3 Odnos između rel. mehaničkih svojstava, dužine vlakana i poravnanja vlakana, prema [72]

Slika 2.4 Mleveno drvo (piljevina) [82]

Slika 2.5 Drvno brašno [84]

Slika 2.6 Drvna vlakna [85]

Slika 2.7 Šematski prikaz postupka proizvodnje profila iz drvo-plastičnih kompozita

Slika 2.8 Šema ekstrudera sa jednim vijkom u sistemu [79]

Slika 2.9 Šema ekstrudera sa dva pužna vijka u sistemu [79]

Slika 3.1 Ispitivanje na savijanje u tri tačke [126]

Slika 3.2 Dijagram savijanja u tri tačke za različite materijale iste geometrije: a) mesing; b) aluminijum; c) bukva; d) polietilen visoke gustine

Slika 3.3 Dijagram zavisnosti moment savijanja-ugib

Slika 3.4 a) šema utiskivanja utiskivačem; b) projekcija Vickersovog i Knupovog otiskivača [129]

Slika 3.5 Šema uređaja za udar kontrolisanom energijom [130]

Slika 3.6 Apsorpcija vlage na fragmentu galaktoglukomanana hemiceluloze iz drveta (tačke predstavljaju vodonične veze između vode i –OH grupa hemiceluloze) [132]

Slika 4.1 Strukturna formula PMMA

Slika 4.2 Strukturna formula acetona

Slika 4.3 Fotografija drvenih vlakana

Slika 4.4 Strukturna formula MPTMS

Slika 4.5 Strukturna formula TDI

Slika 4.6 Strukturna formula PET

Slika 4.7 a) šema; b) fotografija laboratorisjki izrađenog vertikalnog mešača; c) procesiranja vlakana na vertikalnom mešaču

Slika 4.8 Kontrolni uzorak čist PMMA

Slika 4.9 Početni kompozit PMMA/drvena vlakna

Slika 4.10 Fotografija vertikalnog blendera „IKA RV 20 digital”

Slika 4.11 Šema procesiranja kompozita

Slika 4.12 Uređaj za savijanje u tri tačke sa postavljenim uzorkom

Slika 4.13 Uređaj za ispitivanje udara kontrolisanom energijom sa postavljenim uzorkom [176]

Slika 5.1 a) fotografija recikliranih PET vlakana u prirodnoj veličini; b) mikrofotografija PET vlakana: i) WPET, ii) MPET, iii) VPET [178]

Slika 5.2 Histogram raspodele prečnika: a) VPET; b) WPET; c) MPET

Slika 5.3 Dijagram napon-deformacija: a) WPET; b) VPET; c) MPET

Slika 5.4 FESEM slike WPC uzoraka: a) PMMA/drvo; b) PMMA/drvo (TDI); c) PMMA/drvo (MPTMS) [178]

Slika 5.5 FESEM slike WPC uzoraka: a) PMMA/drvo (TDI)-MPET; b) PMMA/drvo (MPTMS)-MPET [178]

Slika 5.6 FTIR spektri: a) PMMA, PMMA/drvo (MPTMS), MPTMS i drvo; b) uvećani deo spektra PMMA/drvo (MPTMS); c) mehanizam reakcije MPTMS sa drvetom i PMMA [178]

Slika 5.7 FTIR spektri: a) PMMA, PMMA/drvo (TDI), drvo(TDI), drvo; b) uvećani deo spektra PMMA/drvo (TDI); c) mehanizam reakcije TDI sa drvetom i PMMA [178]

Slika 5.8 a) TGA WPC ojačanog PET vlaknima; b) DSC WPC ojačanog PET vlaknima [178]

Slika 5.9 Dijagram napon-deformacija uzoraka: 1) čist PMMA; 2) PMMA/drvo; 3) PMMA, drvo i vezujući agens; 4) PMMA, drvo, vezujući agens i VPET; 5) PMMA, drvo, vezujući agens i WPET; 6) PMMA, drvo, vezujući agens i MPET; (a) MPTMS, (b) TDI [178]

Slika 5.10 Uzorak WPC ojačan PET vlaknima nakon udara

Slika 5.11 Dijagram energija-vreme za uzorke: 1) čist PMMA; 2) PMMA/drvo; 3) PMMA, drvo i vezujući agens; 4) PMMA, drvo, vezujući agens i VPET; 5) PMMA, drvo, vezujući agens i WPET; 6) PMMA, drvo, vezujući agens i MPET; (a) MPTMS, (b) TDI [178]

Slika 5.12 Rezultati apsorpcije vode za uzorke: 2) PMMA/drvo; 3a) PMMA/drvo (MPTMS); 3b) PMMA/drvo (TDI); 6a) WPC ojačan PET vlaknima [178]

Slika 5.13 a) FESEM slika aglomerata sintetisanih čestica Al_2O_3 ; b) raspodela prečnika čestica Al_2O_3 [184]

Slika 5.14 XRD sintetisanih čestica aluminijum oksida posle toplotne obrade na 900 °C [184]

Slika 5.15 FESEM slike: a) PMMA/drvo sa nemodifikovanim česticama aluminijum oksida; b) PMMA/drvo sa modifikovanim česticama aluminijum oksida [184]

Slika 5.16 FTIR spektri: Al_2O_3 -MPTMS; 3N) WPC sa 3 mas% nemodifikovanih čestica Al_2O_3 ; 3M) WPC sa 3 mas% modifikovanih čestica Al_2O_3 [184]

Slika 5.17 a) TGA WPC ojačanog česticama Al_2O_3 ; b) DSC WPC ojačanog česticama Al_2O_3 [184]

Slika 5.18 Uzorak WPC ojačan česticama Al_2O_3 nakon udara

Slika 5.19 Dijagram energija-vreme za uzorke: (a) pre, (b) posle starenja u vodi; 3a) PMMA/drvo-MPTMS; 3N) WPC sa 3 mas% nemodifikovanih čestica Al_2O_3 ; 3M) WPC sa 3

mas% modifikovanih čestica Al_2O_3 ; 5N) WPC sa 5 mas% nemodifikovanih čestica Al_2O_3 ; 5M) WPC sa 5 mas% modifikovanih čestica Al_2O_3 [184]

Slika 5.20 Rezultati apsorpcije vode za uzorke: 3a) PMMA/drvo-MPTMS; 3N₁) WPC sa 3 mas% nemodifikovanih čestica Al_2O_3 ; 3M₁) WPC sa 3 mas% modifikovanih čestica Al_2O_3 ; 5N₁) WPC sa 5 mas% nemodifikovanih čestica Al_2O_3 ; 5M₁) WPC sa 5 mas% modifikovanih čestica Al_2O_3 [184]

Slika 5.21 FESEM slika WPC ojačanog PET vlaknima i česticama Al_2O_3

Slika 5.22 a) TGA hibridnog WPC; b) DSC hibridnog WPC

Slika 5.23 Hibridni WPC uzorak ojačan PET vlaknima i česticama Al_2O_3 nakon udara

Slika 5.24 Dijagram energija-vreme za hibridni uzorak pre i posle starenja u vodi

Slika 5.25 Rezultati apsorpcije vode polaznog i hibridnog uzorka

Spisak tabela

Tabela 1.1 Uporedna svojstva materijala [13]

Tabela 3.1 Vrednosti parametara za pojedine geometrije uzoraka

Tabela 4.1 Procesni parametri dobijanja uzoraka na $T=180\text{ }^{\circ}\text{C}$ i $t=60\text{ min}$: 1) čist PMMA, 2) PMMA/drvena vlakna, 3) PMMA/drvena vlakna sa vezujućim agensom, 4) PMMA/drvena vlakna sa vezujućim agensom+VPET, 5) PMMA/drvena vlakna sa vezujućim agensom+WPET, 6) PMMA/drvena vlakna sa vezujućim agensom+MPET; (a) MPTMS i (b) TDI; 3) PMMA/drvena vlakna/MPTMS sa 3 mas% Al_2O_3 ; 5) PMMA/drvena vlakna/MPTMS sa 5 mas% Al_2O_3 ; (N-nemodifikovane, M-modifikovane čestice Al_2O_3 sa MPTMS); hibrid

Tabela 5.1 Rezultati ispitivanja zatezanjem PET vlakana

Tabela 5.2 Savojna čvrstoća (R_b), modul elastičnosti (E) i mikrotvrdoća po Vickersu procesiranih WPC ojačanih česticama Al_2O_3

Tabela 5.3 Uporedna svojstva procesiranih kompozita: 1) čist PMMA; 2) PMMA/drvena vlakna; 3) PMMA/drvena vlakna sa vezujućim agensom; 4) PMMA/drvena vlakna sa vezujućim agensom+VPET; 5) PMMA/drvena vlakna sa vezujućim agensom+WPET; 6) PMMA/drvena vlakna sa vezujućim agensom+MPET; (a) MPTMS i (b) TDI; 3) PMMA/drvena vlakna/MPTMS sa 3 mas% Al_2O_3 ; 5) PMMA/drvena vlakna/MPTMS sa 5 mas% Al_2O_3 ; (N-nemodifikovane, M-modifikovane čestice Al_2O_3 sa MPTMS); hibrid

Sadržaj

Sadržaj	1
UVOD.....	1
1. KOMPOZITNI MATERIJALI.....	4
1.1 Struktura kompozitnih materijala	4
1.2 Klasifikacija kompozitnih materijala.....	6
1.2.1 Podela prema poreklu i vrsti matrice.....	6
1.2.1.1 Kompoziti sa keramičkom matricom	7
1.2.1.2 Kompoziti sa metalnom matricom	8
1.2.1.3 Kompoziti sa polimernom matricom.....	8
1.2.1.4 Ugljenični kompoziti	11
1.2.2 Podela kompozitnih materijala prema veličini i obliku srukturnih elemenata	12
1.3 Svojstva kompozitnih materijala	16
2. DRVO-PLASTIČNI KOMPOZITI (WPC).....	19
2.1 Istorijat kompozitnih materijala na bazi drveta i polimera.....	21
2.2 Pojam drvo-plastičnih kompozita.....	22
2.3 Drvo kao punilac ili komponenta za ojačanje u WPC.....	24
2.4 Reciklaža i ponovna primena drvnog otpada i plastičnih materijala.....	32
2.5 Sirovine za proizvodnju drvo-plastičnih kompozita.....	33
2.5.1 Piljevina, drvno brašno i drvena vlakna	33
2.5.2 Termoreaktivni polimeri kao matrice	36
2.5.3 Termoplastični polimeri kao matrice.....	37
2.5.4 Aditivi.....	38
2.5.4.1 Lubrikanti	38
2.5.4.2 Boje.....	39
2.5.4.3 Penušavci	39
2.5.4.4 Stabilizatori.....	39
2.5.4.5 Antimikrobni dodaci i fungicidi	40
2.5.5 Vezujućci agensi.....	40
2.5.5.1 Klasifikacija i dejstvo vezujućcih agensa.....	41
2.6 Postupci proizvodnje kompozita sa prirodnim vlaknima	43

2.6.1 Ekstruzija	43
2.6.2 Injektovanje	48
2.6.3 Presovanje.....	48
2.6.4 Termičko oblikovanje.....	49
3. METODE KARAKTERIZACIJE DRVO-PLASTIČNIH KOMPOZITNIH MATERIJALA	50
3.1 Metode mikrostrukturne analize- Skenirajuća elektronska mikroskopija (SEM)	50
3.2 Fazna analiza- Rendgensko-difrakometrijska analiza- XRD	51
3.3 Infracrvena spektroskopija sa Furijeovom transformacijom (FTIR).....	52
3.4 Metode termijske analize.....	53
3.4.1 Diferencijalna skenirajuća kalorimetrija- DSC	53
3.4.2 Termogravimetrijska analiza- TGA.....	55
3.5 Mehanička ispitivanja materijala.....	55
3.5.1 Zatezna čvrstoća vlakana.....	55
3.5.2 Ispitivanje na savijanje	56
3.5.3 Vikersova metoda ispitivanja mikrotvrdoće drvo-plastičnog kompozita.....	59
3.5.4 Ispitivanje na udar	61
3.6 Merenje apsorpcije vode.....	63
4. UVOD U EKSPERIMENTALNI DEO	65
4.1 Fizička svojstva polaznih materijala.....	67
4.2 Modifikacija drvnih vlakana.....	71
4.2.1 Modifikacija 2,4-toluen diizocijanatom	71
4.2.2 Modifikacija (3-merkaptopropil) trimetoksisilanom	71
4.3 Procesiranje PET vlakana	71
4.4 Procesiranje čestica aluminijum oksida.....	73
4.5 Priprema i procesiranje kompozita	74
4.6 Metode karakterizacije polaznih i dobijenih hibridnih kompozita.....	78
4.6.1 Skenirajuća elektronska mikroskopija.....	78
4.6.2 Optički mikroskop	78
4.6.3 Fazna analiza sintetisanih čestica aluminijum oksida	79
4.6.4 Infracrvena spektroskopija sa Furijeovom transformacijom	79
4.6.5 Termijska analiza (DSC, TGA).....	79
4.6.6 Zatezna čvrstoća vlakana.....	80

4.6.7 Ispitivanje na savijanje	81
4.6.8 Mikrotvrdoća	81
4.6.9 Udar kontrolisanom energijom	82
4.6.10 Apsorpcija vode	83
5. REZULTATI I DISKUSIJA	84
5.1 WPC ojačani PET vlaknima	84
5.1.1 Karakterizacija PET vlakana	84
5.1.1.1 Analiza optičkim mikroskopom	84
5.1.1.2 Ispitivanje na zatezanje	86
5.1.2 Karakterizacija WPC ojačanih PET vlaknima	87
5.1.2.1 FESEM analiza WPC ojačanih PET vlaknima	87
5.1.2.2 FTIR analiza WPC (izbor odgovarajućeg vezujućeg agensa)	89
5.1.2.3 Termijska analiza WPC ojačanih PET vlaknima	91
5.1.2.4 Ispitivanje na savijanje WPC ojačanih PET vlaknima	92
5.1.2.5 Ispitivanje na udar WPC ojačanih PET vlaknima	93
5.1.2.6 Apsorpcija vode WPC ojačanih PET vlaknima	95
5.2 WPC ojačani česticama Al ₂ O ₃	97
5.2.1 Karakterizacija čestica Al ₂ O ₃	97
5.2.1.1 FESEM analiza čestica Al ₂ O ₃	97
5.2.1.2 XRD analiza čestica Al ₂ O ₃	98
5.2.2 Karakterizacija WPC ojačanih česticama Al ₂ O ₃	98
5.2.2.1 FESEM analiza WPC ojačanih česticama Al ₂ O ₃	99
5.2.2.2 FTIR analiza WPC ojačanih česticama Al ₂ O ₃	99
5.2.2.3 Termijska analiza WPC ojačanih česticama Al ₂ O ₃	101
5.2.2.4 Ispitivanje na savijanje i mikrotvroća WPC ojačanih česticama Al ₂ O ₃	103
5.2.2.5 Ispitivanje na udar WPC ojačanih česticama Al ₂ O ₃	104
5.2.2.6 Apsorpcija vode WPC ojačanih česticama Al ₂ O ₃	106
5.3 Karakterizacija hibridnog WPC ojačanog PET vlaknima i česticama Al ₂ O ₃	108
5.3.1 FESEM analiza hibridnog WPC	108
5.3.2 Termijska analiza hibridnog WPC	109
5.3.3 Ispitivanje na savijanje hibridnog WPC	110
5.3.4 Ispitivanje na udar hibridnog WPC	110
5.3.5 Apsorpcija vode hibridnog WPC	112

5.4 Uporedna analiza poglavlja 5.1, 5.2 i 5.3	114
6. Zaključak	116
Literatura	118

UVOD

Novi kompozitni materijali, kao komponentu ojačavanja, sadrže prirodna vlakna, kao zamenu za obična staklena ili karbonska vlakna. Biorazgradivost je najveća prednost prirodnih vlakana. Pored toga, prirodna vlakna imaju malu gustinu, veliku zateznu čvrstoću, nisku cenu eksploatacije i pogodna su za procesiranje što ih čini skoro idealnim materijalom za ojačavanje kompozitnih materijala. Postoji veliki broj različitih vrsta kompozitnih materijala sa prirodnim vlaknima, a jedni od najznačajnijih su kompozitni materijali drvo-plastika - WPC (*wood-plastic composites*), koji se sastoje od drvenih čestica odnosno vlakana u termoplastičnoj matrici. Zbog svoje trajnosti i biorazgradivosti, drvena vlakna našla su upotrebu u različitim industrijskim oblastima, kao što su građevinarstvo, dizajn enterijera i eksterijera i predstavljaju odličnu alternativu polimernim kompozitima sa neorganskim vlaknima. Nedostatak WPC kompozita je teškoća vezivanja hidrofilnih drvenih vlakana za hidrofobnu termoplastičnu matricu, što za posledicu ima smanjenje jačine i žilavosti. Adhezivnost kod ovih materijala se može poboljšati korišćenjem različitih vezujućih agensa, kao što su silani, izocijanati, anhidridi maleinske kiseline i polietilen ili polipropilen. Najčešći polimeri koji se koriste kao matrice u proizvodnji WPC su poli(etilen) (PE), poli(propilen) (PP), poli(stiren) (PS), poli(vinil hlorid) (PVC) i akrilonitril butadien stiren (ABS). Od svih polimera koji se koriste kao matrica u WPC, poli(metil metakrilat) (PMMA) je polimer koji značajno utiče na svojstva kompozita pri udaru. Kada se kao kompozitna matrica koristi PMMA rezultujući WPC pored dobrih mehaničkih svojstava ima i odličan estetski izgled, zbog transparentnosti PMMA, što je i jedan od razloga za njegovu upotrebu. Postoje različiti pristupi u poboljšanju adhezije PMMA i drvenih vlakana, a jedan od njih je upotreba agensa za modifikaciju. Pored prednosti koje ovi materijali nude, za određene primene neophodno je i dodatno ojačati kompozitni materijal. Rešenje ovog problema bi mogli biti hibridni kompozitni materijali, koji bi se procesirali dodavanjem vlakana recikliranog polietilen tereftalata (PET), kao i čestica aluminijum oksida (Al_2O_3). PET ima široku komercijalnu upotrebu i predstavlja jedan od najvažnijih termoplastičnih polimera u proizvodnji vlakana, filmova, kalupa i boca. Kao rezultat postupka ojačanja WPC sa PET vlaknima, dobijen je novi kompozitni materijal sa

poboljšanim udarnim i zateznim svojstvima. Čestice aluminijum oksida se najčešće koriste kao keramički materijali za ojačanje kompozita sa polimernom matricom. Mehanička svojstva kompozita se dalje mogu definisati sintezom čestica aluminijum oksida, što daje veliki broj mogućnosti za dobijanje kristalnih struktura. Toplotni tretmani koji mogu proizvesti različite strukture aluminijum oksida su od posebnog interesa za pripremu kompozitnih materijala. Upotreba keramičkih materijala u WPC baziranim na PMMA je poželjna zbog njihovih izvrsnih svojstava, uključujući hemijsku izdržljivost i znatno poboljšana mehanička svojstva dobijenog kompozita.

Predmet ove doktorske disertacije obuhvata istraživanja u oblasti procesiranja i karakterizacije ekološki prihvatljivih hibridnih kompozitnih materijala. Naučni cilj istraživanja je da se prouče procesi sinteze hibridnih kompozitnih materijala i da se odabere optimalni proces kao i da se ispita uticaj procesnih parametara na dobijena mehanička, termijska i funkcionalna svojstva. Predviđeno je dobijanje hibridnih polimernih kompozita iz rastvora PMMA u acetonu i formiranja finalnog kompozita naknadnom nekonvencionalnom metodom termičke obrade (presovanje), što je još jedna od odlika ove doktorske disertacije. Ostvarena je hemijska reakcija vezivanja polimera i drvenih vlakana pomoću agensa, kao i ravnomerno dispergovanje vlakana i čestica u kompozitu, što ima uticaj na bolja mehanička svojstva. Pored toga, ispitana je i efikasnost rezistentnosti na apsorpciju vlage ovakvih kompozita, što je u slučaju kompozita sa visokim sadržajem drveta takođe značajan problem.

U odeljku *Eksperimentalni deo* prikazani su polazni materijali koji su korišćeni tokom procesiranja hibridnih kompozita, a koji su predmet istraživanja ove doktorske disertacije. Opisan je postupak pripreme rastvora polimera, postupak vezivanja hidrofilnog drveta i hidrofobnog polimera pomoću agensa, dispergovanja drvenih vlakana i punilaca, kao i procesiranje hibridnih kompozita na bazi drveta. Dat je opis korišćenih metoda i uslova karakterizacije polaznih materijala i dobijenih hibridnih kompozita na bazi drveta. Ispitivanje mehaničkih svojstava je praćeno ispitivanjem udarom kontrolisane energije hibridnih kompozitnih materijala, kao i savijanjem u tri tačke. Uticaj vlage na uzorke kompozita je ispitan standardnim metodama za apsorpciju vlage. Ispitivanje morfologije i

dimenzija vlakana i čestica u hibridnom kompozitu je ispitan skenirajućom elektronskom mikroskopijom visoke rezolucije (FESEM). Ostvarene veze u kompozitu, modifikovanoj matrici i puniocu, kao i njihova identifikacija, ispitana je primenom infracrvene skenirajuće spektroskopije sa Furijeovom transformacijom (FTIR). Primenom termogravimetrijske analize (TGA) i diferencijalne skenirajuće kalorimetrije (DSC) ispitana je termijska analiza hibridnih kompozita.

U odeljku *Rezultati i diskusija* prikazani su i diskutovani eksperimentalni rezultati dobijeni primenom različitih metoda karakterizacije dobijenih hibridnih kompozita. Ovaj odeljak je podeljen u tri poglavlja. Prvo poglavlje obuhvata analizu eksperimentalnih rezultata vezanih za procesiranje i karakterizaciju hibridnog kompozita PMMA/drvo ojačanog PET vlaknima, što dovodi do novog kompozitnog materijala sa poboljšanim udarnim i zateznim svojstvima. U drugom poglavlju su predstavljeni i analizirani kompoziti PMMA/drvo ojačani česticama Al_2O_3 , čime je poboljšana hemijska izdržljivost i dobijena su bolja mehanička svojstva procesiranog kompozita. Treće poglavlje podrazumeva hibridni kompozit PMMA/drvo ojačan kako PET vlaknima, tako i česticama Al_2O_3 .

U *Zaključku* će biti sumirani dobijeni rezultati ispitivanja sinteze i karakterizacije hibridnih kompozita, uz osvrt na njihovu inovativnost, važnost i primenu, kao i predlog plana budućih istraživanja.

TEORIJSKA RAZMATRANJA

1. KOMPOZITNI MATERIJALI

Osnovna ideja iza koncepta kompozita je da se kombinuju najmanje dva različita materijala u jednom materijalu, pri čemu svaka komponenta zadržava svoja svojstva, što rezultuje kompozitnim materijalom sa poboljšanim svojstvima [1-5]. Poboljšanje strukturne, termičke, hemijske ili neke druge karakteristike polaznih materijala jeste cilj pri procesiranju kompozita. Strukturni delovi kompozita su matrica, koja okružuje i drži zajedno grupe vlakana ili fragmente ojačivača i ojačivač, koji daje kompozitu jačinu i tvrdoću. Kompozit se može sastojati od različitih materijala, kao što su: nemetali, keramike, metali, polimeri. Pažljivim izborom materijala matrice i ojačivača, kao i procesa procesiranja kojim se oni spajaju, mogu se dobiti kompoziti sa svojstvima potrebnim za specijalne primene, npr. u avionskoj, automobilskoj i elektronskoj industriji, medicini i građevinarstvu [6]. Pored poboljšanih svojstava dodavanje jeftinijih materijala za punjenje zamenjuje udeo polimera i na taj način se kao rezultat dobija manje ekspanzivan materijal [7]. Kompozitni materijali se odlikuju niskom gustinom, imaju dobru čvrstoću i krutost, malu gustinu i masu, mogućnost obrade i oblikovanja u raznovrsne oblike, a neki kompoziti i dobru duktilnost, dobru otpornost na udar, postojanost pri povišenim temperaturama i otpornost na dejstvo agresivnih radnih medijuma. Kompoziti se sa pravom smatraju materijalima koji će predstavljati glavni pravac inovacija u bližoj i daljoj budućnosti novih materijala.

1.1 Struktura kompozitnih materijala

Teorijska osnova ponašanja kompozitnih materijala podrazumeva analizu strukturne građe kompozitnih materijala. Strukturna građa kompozitnih materijala diktira funkcionalne karakteristike ovih materijala. Sa stanovišta strukture, kompozitni materijali su višekomponentni višefazni materijali. Svaka faza kompozitnog materijala poseduje fizičko-mehanička svojstva koja se međusobno razlikuju, sa vidljivom međufaznom granicom kao što je prikazano na slici 1.1.



Slika 1.1 Osnovni konstituenti kompozitnih materijala

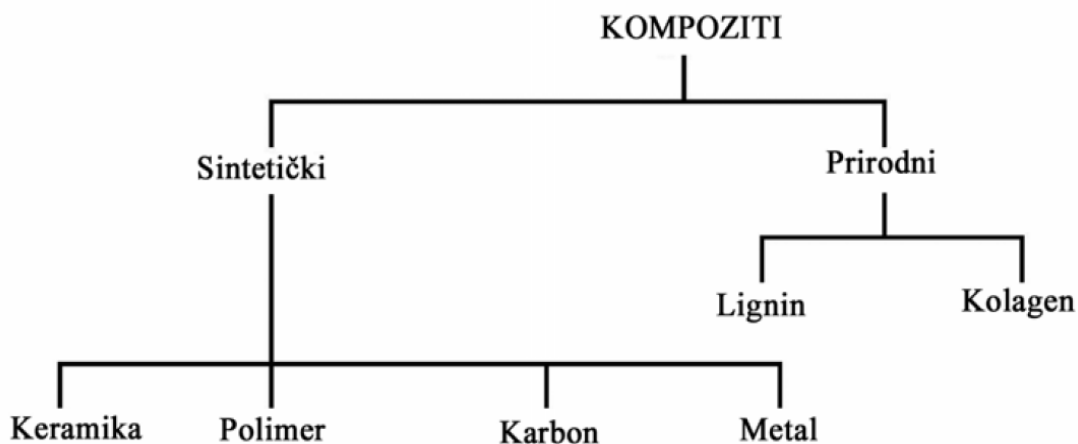
Strukturu kompozita čini kontinualna faza koja se naziva matrica, u koju je ugrađena jedna ili više diskontinualnih faza koja se naziva aktivan punilac ili ojačanje [8, 9]. Diskontinualna faza ima funkciju poboljšanja mehaničkih svojstava i može modifikovati i neka druga svojstva kompozita kao na primer, toplotna, akustična, električna, magnetna i optička. Odgovarajućim izborom komponenata i njihovim relativnim masenim odnosom u strukturi kompozitnog materijala mogu se dobiti materijali željene gustine, čvrstoće, tvrdoće, krutosti, otpornosti na koroziju i habanje, sposobnosti termičke i akustične izolacije i dr. Diskontinualna faza može biti u obliku sfere (čestice), cilindra (vlakna, štapići), pločastog sloja (laminat), nepravilnih pločica (ljuspice) ili nepravilnih čestica (punilac). Orijehtacija diskontinualne faze može biti u jednom, dva i tri pravca.

1.2 Klasifikacija kompozitnih materijala

Kao što je već navedeno, osnovne strukturne komponente kompozitnih materijala su matrica i ojačanje. Samim tim, na osnovu njih se i može napraviti njihova klasifikacija [10].

1.2.1 Podela prema poreklu i vrsti matrice

Tip polimerne matrice direktno utiče na strukturu kompozita od koje zavise fizičko-mehanička, hemijska, dinamička, termička, električna, magnetna i druga funkcionalna svojstva. Ako se podela izvodi u zavisnosti od matrice, kompozitni materijali se mogu klasifikovati kao sintetički kompoziti (keramički, polimerni, karbonski i metalni) ili prirodni kompoziti sa matricom od lignina (drvo) ili kolagena (biokompoziti) kao što je prikazano na slici 1.2 [11, 12].



Slika 1.2 Klasifikacija kompozitnih materijala prema vrsti matrice

Sintetički kompoziti sa polimernom, metalnom ili keramičkom matricom imaju međusobno različitu strukturu, fizičko-mehanička svojstva i mogućnosti primene (tabela 1.1).

Tabela 1.1 Uporedna svojstva materijala [13]

Svojstva	Metali	Polimeri	Keramike
Gustina (Mgm ⁻³)	2-16	1-2	2-17
Topljenje (°C)	200-3500	70-200	2000-4000
Toplotna provodljivost	visoka	niska	srednja
Toplotna rastezljivost	srednja	visoka	niska
Specifični toplotni kapacitet	nizak	srednji	visok
Električna provodljivost	visoka	vrlo niska	vrlo niska
Zatezna čvrstoća (MPa)	100-2500	30-300	10-400
Modul elastičnosti (GPa)	40-400	0,7-3,5	150-450
Tvrdoća	srednja	niska	visoka
Otpornost na koroziju	srednja-slaba	dobra-srednja	dobra

1.2.1.1 Kompoziti sa keramičkom matricom

Keramika je materijal koji ima dobru mehaničku otpornost pri visokim temperaturama i otporna je na puzanje. Zbog izrazito niske žilavosti pri lomu, glavni nedostatak keramike, u odnosu na metale, jeste sklonost ka krtom lomu zbog izrazito niske žilavosti pri lomu. Razvoj savremenih keramičkih kompozita koji se ogleda u ugradnji čestica ili viskera jednog keramičkog materijala u matricu druge vrste keramike, žilavost loma se može povećati i do 10 puta. To se postiže međusobnim delovanjem propagirajuće pukotine i ojačanja pri čemu čestice ili viskeri sprečavaju napredovanje pukotine. Kod kompozita ojačanih keramičkim viskerima usporavanje se temelji na zaobljavanju vrha

pukotine, premošćavanju pukotine, apsorpciji energije tokom razvlačenja, pri čemu se viskeri odvajaju od matrice ili dolazi do preraspodele napona u ivičnim područjima pukotine. Prednost viskerima ojačanih keramika u odnosu na neojačane keramičke materijale je i znatno manje rasipanje čvrstoće materijala. Osim toga, tako ojačani keramički kompoziti izuzetno su otporni na pojavu puzanja i termičke šokove uzrokovane naglim promenama temperature.

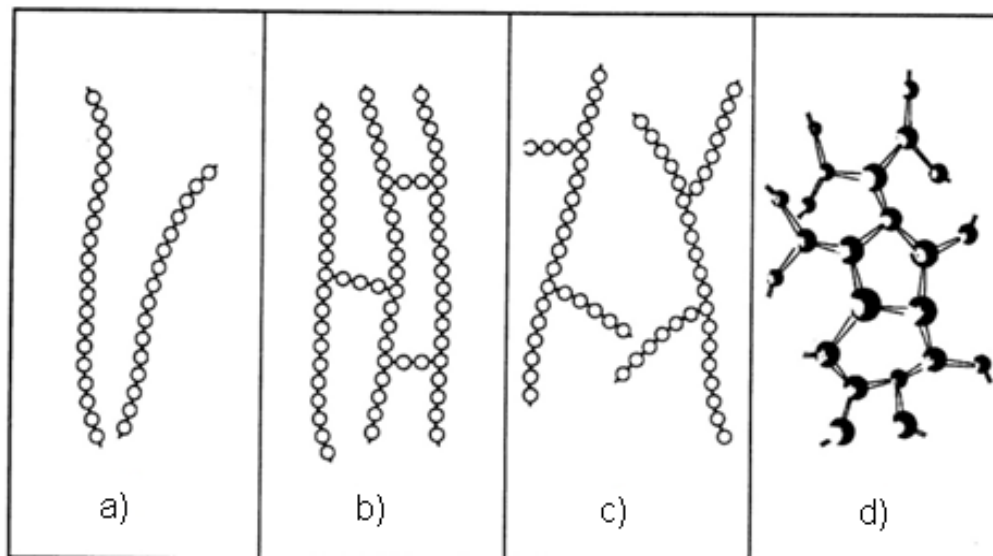
1.2.1.2 Kompoziti sa metalnom matricom

U odnosu na čistu matricu, poboljšanje koje pokazuje kompozit sa metalnom matricom ogleda se u povećanju radne temperature. Takođe, može doći do porasta čvrstoće, otpornosti na puzanje, termičke provodljivosti itd. I pored brojnih prednosti, kompoziti sa metalnom matricom znatno su skuplji od kompozita sa polimernom matricom, pa se stoga ređe koriste.

1.2.1.3 Kompoziti sa polimernom matricom

U daljem tekstu, posebna pažnja će biti izdvojena na grupi kompozita sa polimernom matricom. Zahvaljujući niskoj ceni i brojnim mehaničkim poboljšanjima koja donose, ova grupa kompozita se najviše koristi. Poznato je da struktura i svojstva matrice određuju hemijsku i termičku otpornost kompozitnih materijala, a isto tako utiču i na neka mehanička i fizička svojstva. Zavisno od karaktera promena koje se u njima odigravaju u toku prerade razlikuju se termoplastične i termoumrežavajuće (termoreaktivne) polimerne matrice [14, 15]. Polimeri se sastoje od puno malih molekula (monomera) vezanih zajedno u vrlo dugačke lance poznate kao makromolekuli. Lančani molekuli organskog porekla mogu imati molekulsku masu od 10000 do više od 1000000 g/mol. U stacionarnom stanju proizvodnje ili prerade polimeri su plastični, odnosno mogu se plastično oblikovati, a u svom konačnom stanju su kruti. Pored toga što se upotrebljavaju kao matrice, polimeri se takođe u kompozitnim materijalima mogu upotrebiti i kao vlakna ili čestice. Fizička svojstva polimera ne zavise samo od njegove molekulске mase i oblika, već i od razlika u strukturi molekulskih lanaca. Savremene tehnike sinteze polimera omogućavaju prilično dobro projektovanje i kontrolu preko različitih strukturnih mogućnosti. Postoji nekoliko

različitih molekularnih struktura polimera kao što su linearni, razgranati, poprečno vezani i umreženi, sa različitim izomernim konfiguracijama.



Slika 1.3 Šematski prikaz: a) linearni polimer, b) poprečno povezani polimer, c) razgranati polimer, d) umreženi polimer [16]

Linearni polimeri su oni kod kojih se ponavljaju jedinice, odnosno udružuju zajedno na kraju lanca. Ovi dugi lanci su fleksibilni i mogu se posmatrati kao masa špageta (slika 1.3 a)), gde svaki krug na slici predstavlja jedinicu koja se ponavlja. Za linearne polimere karakteristične su Van der Valsove veze i vodonične veze između lanaca. Neki važniji polimeri sa linearnom strukturom su polietilen, polivinil hlorid, polistiren, polimetil metakrilat, najlon i fluorougljenici.

U poprečno vezanim polimerima susedni linearni lanci se spajaju jedan sa drugim u različitim pozicijama pomoću kovalentnih veza kao što je prikazano na slici 1.3 b). Proces poprečnog vezivanja se dostiže ili tokom sinteze, ili pomoću nereverzibilne hemijske reakcije. Obično je ovo poprečno vezivanje praćeno dodatkom atoma ili molekula koji su kovalentno vezani za lance. Mnogi gumeni elastični materijali poseduju ovaj tip veze.

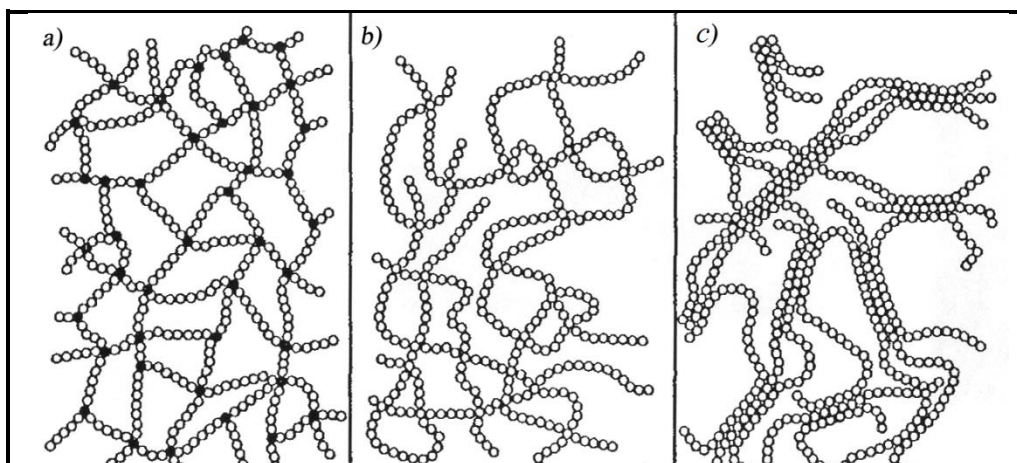
Razgranati polimeri su sintetizovani tako da budu razgranati u stranu gde se lanci dalje povezuju sa osnovnim lancima drugih molekula (slika 1.3 c)). Grane koje se smatraju da su deo osnovnog lanca polimera, mogu nastati kao rezultat reakcija sa strane do kojih dolazi

tokom sinteze polimera. Efikasnost pakovanja lanaca se smanjuje formiranjem grana što rezultuje smanjenjem gustine polimera. Polimeri koji formiraju linearnu strukturu takođe mogu biti i razgranati, na primer visoko gusti polietilen (HDPE) je primarno linearan polimer, dok je nisko gusti polietilen (LDPE) razgranat kratkim lancima.

Umreženi polimeri nastaju tako što multifunkcionalni monomeri formiraju tri ili više aktivnih kovalentnih veza, praveći trodimenzionalnu mrežu, kao što se vidi na slici 1.3 d). Praktično, polimeri sa veoma jakim poprečnim vezama takođe se mogu smatrati umreženim polimerima. Ovakvi materijali imaju veoma karakteristična mehanička i termička svojstva, a to su npr. epoksidi, poliuretani i fenolformaldehidi. Polimeri obično nisu samo jednog karakterističnog strukturnog tipa. Na primer, pretežno linearni polimeri mogu biti ograničeno razgranati i/ili mogu biti poprečno vezani.

Odgovor polimera na mehaničke sile na povišenim temperaturama je usko povezan sa dominantnom molekulskom strukturom. Tačnije, još jedna klasifikacija ovih materijala bila bi na osnovu ponašanja sa porastom temperature.

Polimeri čija je struktura u obliku linearnih ili razgranatih makromolekula su najčešće termoplastični polimeri. Termoplastični polimeri mogu biti potpuno nekristalni ili delimično kristalni (slika 1.4 b) i c)). Polimeri relativno jednostavno formiraju nekristalne strukture, jer su njihovi lanci veoma dugi i fleksibilni, pa se kao takvi teško ređaju u pravilne kristalne strukture. Najčešće se struktura polimera sastoji od isprepletanih makromolekula. Termoplastični polimeri pri zagrevanju prvo omekšavaju, a zatim prelaze u viskozne tečnosti bez hemijskih promena. Hlađenjem materijal ponovo očvršćava i prelazi u prvobitno stanje. Ovaj proces omekšavanja i očvršćavanja može se ponavljati neograničeni broj puta. U termoplaste spadaju: polietilen, polipropilen, polivinilhlorid, polistiren, poliamidi, poliakrilati, polikarbonati i dr.



Slika 1.4 Šematski prikaz struktura: a) potpuno umreženi termoreaktivni polimer, b) nekristalni termoplastični polimer, c) delimično kristalni termoplastični polimer [16]

Sa druge strane termoreaktivni ili termostabilni polimeri najčešće grade krute trodimenzionalne mreže (slika 1.4 a)). Termoreaktivni polimeri prilikom prerade zagrevanjem ili uz dodatak nekih hemijskih jedinjenja prelaze u tvrde i netopive proizvode, koji se ne mogu ponovo prevesti u plastično stanje. Razlog tome je što prilikom prerade, pod navedenim uslovima, dolazi do hemijskih reakcija, pri čemu dolazi do stvaranja umrežene prostorne nekristalne strukture. Za izradu kompozita najčešće se koriste fenolformaldehidne-, poliestarske- i epoksidne- smole.

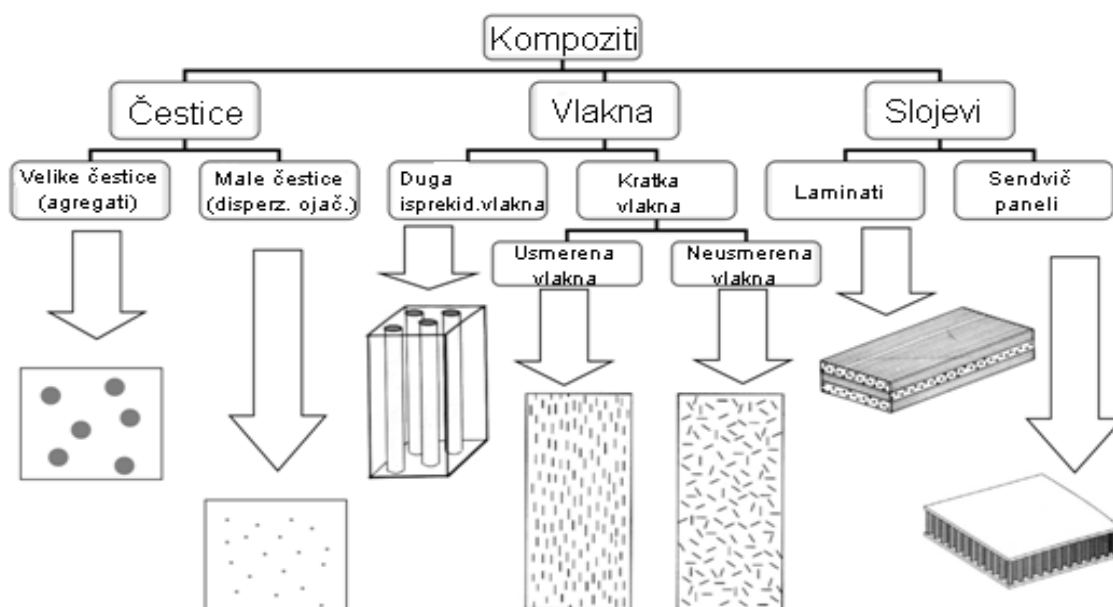
1.2.1.4 Ugljenični kompoziti

Ugljenični kompoziti imaju ugljenik i kao matricu i kao ojačanje. Mogu da se koriste na visokim radnim temperaturama, pokazuju malo puzanje, imaju malu gustinu a visoku zateznu i pritisnu čvrstoću, dobro podnose zamaranje, odlični su provodnici toplote, itd. Ipak, pored svih navedenih prednosti, imaju i bitnih mana, kao što su visoka cena, oksiduju na visokim temperaturama i pokazuju malu smicajnu čvrstoću.

Do sada je sintetisan veliki broj kompozita raznih kombinacija matrica i ojačanja velikog raspona dimenzija i oblika; širom sveta, kompoziti su i dalje privlačni za istraživanje i dobijanje novih, poboljšanih materijala u cilju zadovoljavanja rastućih potreba tehnologije.

1.2.2 Podela kompozitnih materijala prema veličini i obliku strukturnih elemenata

Teorijska osnova ponašanja kompozitnih materijala podrazumeva analizu strukturne građe kompozitnih materijala. Strukturna građa kompozitnih materijala diktira funkcionalne karakteristike ovih materijala. Značajnu ulogu u konačnim poboljšanim mehaničkim svojstvima kompozitnih materijala ima ojačanje koje najvećim delom prima napon koji se javlja pri opterećenju i obezbeđuje čvrstoću. Na osnovu toga, kompozitne materijale klasifikujemo i prema korišćenom ojačanju na način kako je to prikazano na slici 1.5.



Slika 1.5 Klasifikacija kompozitnih materijala prema korišćenom ojačanju [9]

Važni kriterijumi za definisanje kompozita su geometrijski oblik i veličina punioca, kao i njegova orijentacija.

Na osnovu geometrije ojačanja, kompozitne materijale možemo podeliti na kompozite sa puniocem u obliku čestica i kompozite sa puniocem u obliku vlakana.

Kompoziti sa česticama se dele prema dimenzijama i obliku čestica, pa shodno tome čestice kao punioci mogu biti:

- Prahovi, koji predstavljaju čestice većih dimenzija, veće od 1 μm , a njihov zapreminski udeo veći je od 20 %. Matrica i čestice zajedno učestvuju u mehaničkim osobinama.
- Disperzije, koje karakteriše mikrostruktura koju čine čestice manje od 0,1 μm . Zapreminski udeo disperzne faze u matrici manji je od 15 %. Koristi se za poboljšanje mehaničke čvrstoće, jer fina disperzija sprečava pokrete matričnih dislokacija.
- Viskersi, koji su monokristalna vlakna prečnika 0,1 do 1 μm , dužine 0,1 do 1 mm, velike mehaničke čvrstoće zbog odsustva defekta [17].

Interakcija čestica/matrica koja vodi ka ojačavanju dešava se na atomskom ili molekulskom nivou. U ovom slučaju matrica nosi glavni deo primenjenog opterećenja, ali mali dispergovani delovi sprečavaju i ometaju kretanje dislokacija. Kao posledica toga, plastična deformacija je ograničena, što rezultuje višim vrednostima napona tečenja, zatezne čvrstoće i tvrdoće. Takođe, procesiranjem čestičnih kompozitnih materijala moguće je poboljšati i električna svojstva polimera.

Kompoziti sa vlaknima su važna grupa materijala. Vlakna kojima se vrše ojačavanja mogu biti: staklena, metalna, ugljenična, keramička, kao i hibridna u slučaju kada se koriste istovremeno dve ili više vrsta vlakana. Imamo i kontinualna- neprekidna ili diskontinualna- kratka vlakna, pritom kompoziti ojačani kratkim vlaknima mogu imati slučajnu ili željenu orijentaciju, dok kompoziti sa kontinualnim vlaknima moraju biti jednoosni ili im je ojačanje u obliku tkanja.

Vlakno je definisano kao materijal kod koga je odnos dužina/prečnik veći od 10. S obzirom na to da imaju ulogu nosioca opterećenja u kompozitu, vlakna za ojačavanje moraju posedovati visoki modul elastičnosti, visoku i uniformnu zateznu čvrstoću, zadovoljavajuću termičku postojanost kao i izraženo elastično ponašanje prilikom opterećivanja [18, 19]. Matrica ima ulogu prenosnika opterećenja između vlakana, kao i zaštite vlakana od

spoljašnjih uticaja. Pored toga što služe kao ojačanje, vlakna mogu doprineti funkcionalnim svojstvima kompozita. Svojstva kompozitnih materijala ojačanih vlaknima zavise od prirode, prečnika, dužine, orijentacije ili uređenosti pri pakovanju vlakana. Struktura vlakana za ojačavanje može biti amorfna (staklo, poli(metilmetakrilat)), kristalinična (poli(etilentereftalat)), monokristalna, polikristalna ili višefazna (polimerčestica). U najvažnije faktore koji utiču na konstrukcione vrednosti vlaknastih kompozita spadaju orijentacija, dužina, oblik i prečnik vlakana. Orijetacija vlakana određuje mehanička, termička i električna svojstva kompozita, kao i smer u kome će svojstva biti najbolja. Kontinualna vlakna mogu preneti primljeno opterećenje ili pritisak od tačke delovanja samog opterećenja, pa celom dužinom, kontinualnom stazom napona. Kompozitni materijali napravljeni od kraćih vlakana, koja su pri tome pravilno orijentisana, mogli bi imati značajno veću čvrstoću od materijala napravljenih od kontinualnih vlakana. Kontinualna vlakna se mogu koristiti i u obliku netkanog mata, bez definisane orijentacije, što može biti prednost ukoliko se vlakna koriste kao nosači aktivnih komponenata jer se omogućava dispergovanje po čitavoj matrici. Veličina prečnika poprečnog preseka vlakana varira od milimetarskih do nanometarskih dimenzija. Uopšteno govoreći, što je manji prečnik vlakana to je veća čvrstoća materijala, verovatno zbog činjenice da se sa smanjenjem prečnika eliminišu površinske prsline na vlaknu [20]. Takođe, vlakna malih poprečnih preseka poseduju visok odnos zapremina/prečnik, što znači da im kontaktna površina raste. Poslednje decenije, uspešno su dobijena nanovlakna, prečnika od nekoliko stotina do nekoliko desetina nanometara, koja poseduju izuzetno visoke vrednosti specifičnog modula elastičnosti. Smanjenjem prečnika vlakana na nanometarski nivo (10-100 nm), nastaje veliki odnos kontaktna površina/zapremina, do 100 puta veći nego kod mikrovlakana [21]. Kao posledica, javljaju se odlična mehanička svojstva, kao što su visoka zatezna čvrstoća i krutost, koje su veće od svih poznatih oblika materijala [22]. Zahvaljujući ovoj činjenici, raste njihova upotreba i potreba za daljim istraživanjima u oblasti njihovog dobijanja, procesiranja i korišćenja.

Tokom godina, razvijene su mnoge tehnike dobijanja vlakana, neke od njih su izvlačenje vlakana, matrična sinteza, samo-udruživanje, separacija faza i elektrospredanje. Tehnikom izvlačenja moguće je dobiti veoma dugačka pojedinačna vlakna, ali samo kod materijala

koji mogu da istrpe velika naprezanja nastala tokom izvlačenja, a da pritom pokazuju i veliku sposobnost deformisanja. Ovo je moguće samo kod viskoelastičnih materijala, odnosno, kod polimernih materijala. Kod matrične sinteze, za dobijanje punih (fibrile) i šupljih (cevčice) nanovlakana koristi se nanoporozna membrana kao matrica. Pomoću ove metode nije moguće dobiti kontinualna nanovlakna. Samo-udruživanje predstavlja proces u kome postojeće komponente formiraju određene oblike. Separacija faza sastoji se od smanjenja rastvorljivosti, geliranja, ekstrakcije pomoću drugog rastvarača, zamrzavanja i sušenja, gde kao krajnji rezultat nastaje porozna pena nanodimenzija. Nedostatak poslednja dva procesa je dugo vreme potrebno za dobijanje kontinualnih nanovlakana. Elektropredenje (eng, electrospinning) predstavlja najpogodniju metodu za dobijanje kontinualnih nanovlakana.

Laminati su slojeviti materijali, sastavljeni iz više relativno tankih slojeva (lamina), izrađenih od istog ili više različitih materijala. Kada je materijal (materijali) lamine anizotropan u pogledu mehaničkih osobina, možemo dobiti dve vrste laminata, zavisno od orijentacije slojeva (pravac u kojima slojevi imaju najbolje mehaničke svojstva):

- unidirekzione laminate i
- multidirekzione laminate.

Sem povećanja krutosti, kao najčešćeg svojstva slojevitih materijala, laminati se projektuju da obezbede i druge željene svojstva. Na primer, kraci savremenih sportskih lukova i samostrela (limbovi), su po svojoj strukturi laminati i moraju da imaju veliku čvrstoću, žilavost, otpornost na zamor uz sposobnost znatnog elastičnog deformisanja. Uz navedene, laminati se mogu projektovati da imaju niz drugih željenih osobina [2].

Sendvič materijali se sastoje iz debljeg sloja manje gustine i dobre pritisne čvrstoće, ubačenog između dva tanja sloja materijala veće (najčešće) gustine i srazmerno velike otpornosti na istezanje. Debeo unutrašnji sloj (srž) sendvič materijala, često je sačaste ili penaste strukture. Za razliku od laminata, sendvič materijali primenjuju se isključivo za postizanje velike čvrstoće i krutosti, uz relativno malu masu konstrukcije.

1.3 Svojstva kompozitnih materijala

Neke od opštih prednosti kompozitnih materijala naspram konvencionalnih materijala jesu: mogućnost izrade vrlo složenih oblika, smanjenje troškova naknadne obrade delova, mogućnost spajanja delova tokom samog postupka proizvodnje, dimenzijska stabilnost pri ekstremnim radnim uslovima, otpornost na koroziju, dizajniranje svojstava. Kako je već spomenuto, kompozitni materijali se sastoje iz dva osnovna konstituenta- matrice i ojačanja. Uloga ojačanja jeste da budu nosivi element kompozita, odnosno da osiguraju- visoku čvrstoću, visoki modul elastičnosti-krutost, kao i otpornost na trošenje. Uloga matrice je da: drži ojačanja zajedno, štiti ih od spoljašnjih uticaja, ima važnu funkciju u prenosu opterećenja na ojačanje, a isto tako i daje spoljašnju formu (izgled) kompozitu. Samim tim, svojstva kompozita će zavisi od: svojstava konstituenata, tj. matrice i ojačanja, veličine i raspodele konstituenata, zapreminskom udelu, obliku, kao i prirodi i jačini veza između konstituenata.

S obzirom na to da metali predstavljaju glavnu klasu konstrukcionih materijala, svojstva kompozita se obično porede sa svojstvima metala [18, 19]. Metali imaju veliku gustinu, čvrstoću, dobro provode elektricitet i toplotu, izotropni su i jeftini. Navedena svojstva su dugo održavala metale na vrhu lestvice konstrukcionih materijala. Međutim, kompoziti ojačani vlaknima poseduju mehaničku čvrstoću i module uporedive sa metalima, ali su znatno superiorniji zbog svoje niske gustine, koja omogućava znatno veće specifične vrednosti ovih svojstava. Takođe, mnogi kompoziti pokazuju veću toleranciju na zamor od metala [23]. Stoga kompoziti zamenjuju metale na mestima gde je potrebno smanjiti težinu, najčešće u automobilske i avio industriji.

Neke od prednosti naprednih kompozitnih materijala bile bi visoka čvrstoća i modul po jedinici mase, mogućnost dizajniranja svojstava, duži vek trajanja bez korozije, kao i niži troškovi proizvodnje. Pored navedenih prednosti, kompoziti često pokazuju krto ponašanje. Nedostatak plastičnih deformacija rezultuje stvaranjem mikroprrsline koje nisu vidljive golim okom, ali prouzrokuju iznenadni lom. Njihova heterogena priroda na mikroskali se takođe ispoljava kao slabost. U slučaju kompozita ojačanih vlaknima, otpornost na udar je visoka samo u smeru orijentacije vlakana, u ostalim smerovima, materijal je podložan

oštećenjima i pri slabom naprezanju. Iako postoje metode za predviđanje energije loma, ono je otežano jer se nastajanje i širenje prsline može odvijati na više načina, kao što su pucanje matrice, prekid vlakana, izvlačenje vlakana iz matrice ili raskidanje veza/raslojavanje između vlakana i matrice [24]. Polimerna vlakna popuštaju na visokim radnim temperaturama, ili oksidišu na atmosferskim uslovima. Voda može izazvati plastifikaciju termoumrežavajućih polimera, snižavajući T_g i time izazvati stvaranje mikroprsline, raslojavanje ili čak koroziju kod kompozita sa staklenim vlaknima. Kontaktna površina na kojoj dolazi do stvaranja veza ključnih za dobra svojstva kompozita često je osetljiva na vlagu, što se nekad može popraviti sušenjem, ali u nekim slučajevima to nije moguće. Sva navedena oštećenja formiraju se duboko u strukturi praveći poteškoće u otkrivanju i popravljanju [25]. Jednom kada se formiraju prsline, mehanička svojstva i struktura kompozitnih materijala sistemski nepovratno degradiraju, što na kraju dovodi do nepredviđenog loma, ugrožavajući sigurnost korisnika materijala. Nakon udara kompozitnih materijala, odvija se serija fizičkih pojava: elastični odgovor, šok i plastična deformacija, prelom i proboj. Postoje mnogi parametri koji utiču na inicijaciju i rast oštećenja usled udara [26, 27]. Svojstva materijala utiču na ukupnu krutost strukture i značajno utiču na dinamički odgovor materijala. Vlakna, matrica i interakcija vlakno-matrica imaju važnu ulogu i kontrolišu inicijaciju i rast oštećenja pri udaru. Debljina laminata, veličina kompozita i granični uslovi su faktori koji utiču na dinamiku udara, jer oni određuju krutost kompozita. Karakteristike udarača, uključujući gustinu, elastična svojstva, oblik, početnu brzinu i udarni ugao predstavljaju još jedan skup parametara koje treba uzeti u obzir. Za udare pri kojima ne dolazi do potpunog prodora udarača u materijal, eksperimenti pokazuju da prilikom oštećenja dolazi do delaminacije, naprsnuća matrice i oštećenja vlakana. Pri malim brzinama udara oštećenja počinju stvaranjem prsline kroz matricu. Postoje dve vrste prsline matrice: a) zatezna prsline i b) smicajne prsline. Ukoliko je materijal fleksibilan stvara se zatezna prsline koja je obično normalna na ravan laminata. Kod debljih laminata, prsline se javljaju blizu vrha laminata i stvaraju kontaktni napon. Ove prsline su poznatije kao smicajne prsline [28, 29]. Naprsnuće matrice izaziva raslojavanje između susednih slojeva i pokreće dalja oštećenja ili odozdo naviše ili odozgo naniže. Delaminacija- raslojavanje susednih laminata značajno smanjuje mehaničku čvrstoću

laminata. Pri velikim brzinama udara, oštećenje laminata u velikoj meri zavisi od oblika udarača, koji bitno utiče na energiju perforacije. U zavisnosti od krutosti kompozita, mase i brzine udarača, u nekim slučajevima se posmatra samo smicajno oštećenje. Energija apsorbovana pri udaru izučava se u dve faze: energija apsorbovana tokom stvaranja prsline i energija širenja i razvoja prsline do potpunog loma. Početak stvaranja prsline odvija se do popuštanja materijala i u tom delu se javlja elastični otpor materijala kao i plastična deformacija. U trenutku kada je prsline formirana, materijal značajno slabi i prsline samo raste do loma. Iz tog razloga je postignuto maksimalno opterećenje (F_{max}) u tački formiranja prsline. Energija apsorbovana od početka udara do loma naziva se ukupna apsorbovana energija (E_{tot}). Postoje četiri tipa loma, u zavisnosti od sposobnosti materijala da se plastično deformiše. Prvi tip je krto lom, tipičan za keramičke materijale. Karakteriše ga nedostatak plastičnih deformacija, što rezultuje brzim lomom. Drugi tip je krto-žilavi lom, gde postoji mala plastična deformacija nakon koje dolazi do loma. Treći tip je žilavo-krto lom, gde je plastična deformacija izraženija i dolazi do porasta apsorbovane energije širenja prsline. Četvrti tip je žilavi lom, koga karakterišu velike plastične deformacije. Kod polimera i polimernih kompozita je u velikoj meri izražena zavisnost tipa loma od temperature. Od niskih ka višim temperaturama, polimer može menjati tip loma od krto do žilavog i iz tog razloga je veoma važno izučiti ponašanje kompozita na različitim radnim temperaturama.

2. DRVO-PLASTIČNI KOMPOZITI (WPC)

U savremenom životu čoveka recikliranje je postalo nužna potreba za zbrinjavanjem otpada i uključuje odvajanje otpadnog materijala iz otpada u svrhu njegove ponovne upotrebe. Sastoji se od sakupljanja, izdvajanja, prerade te izrade proizvoda nanovo. Plastika i drveni otpad koji nastaju u raznim postupcima prerade, predstavljaju veliki problem i velikog zagađivača životne sredine. Danas su razvijeni značajni postupci za iskorišćenje svih vrsta drveta i otpada od drveta i povećana potreba za alternativnim materijalima u odnosu na osnovne sirovine. Drvo-plastični kompoziti su jedan od primera modernih materijala, koji se dobijaju spajanjem dve supstance koje su najčešće produkti recikliranja (plastike i drveta) [30]. Uspešnim razvojem drvo-plastičnih kompozitnih materijala, moguće je u savremeno doba efikasno zameniti klasičnu proizvodnju raznih profila proizvedenih iz drveta ili plastike. WPC predstavlja idealnu alternativu tradicionalnim materijalima, a zbog svojih brojnih prednosti najviše zamenjuje drvo, te je već godinama trend u svetu arhitekture, dizajna i građevinarstva. U proizvodnji nekih profila kao što su profili za prozore, vrata, ograde, klupe, palube brodova i podove imaju prednosti jer su ekološki podobniji, trajniji i postojaniji, kao i jeftiniji i lakši za održavanje [31, 32]. U poslednjih desetak godina izveden je veliki broj istraživanja o WPC u svetu, a istraživače je posebno privlačila dugotrajnost, jednostavno održavanje, zadovoljavajuća čvrstoća i krutost, manja cena u odnosu na druge konkurentne materijale i sama činjenica da je WPC prirodan resurs [33]. Razvoj WPC materijala ima za cilj dobijanje proizvoda tačno željenih karakteristika. Iz tog razloga, današnja istraživanja su usmerena na stalno unapređenje i tačno definisanje uticajnih parametara kako bi krajnji proizvod zadovoljio svoju funkciju i imao željena svojstva [34].

Nova generacija WPC omogućila je brzi razvoj kompozita sa dobrim mehaničkim svojstvima, visokom dimenzijskom stabilnošću, kao i oblikovanjem u složene oblike. Najčešći su drvo-plastični profili za podove koji su obloženi čistim PVC materijalom po površini [35, 36]. Veličina i oblik drvene komponente presudno utiču na krajnja, upotrebna svojstva kompozita. Zbog povećanih zahteva za primenom, razvijaju se WPC unapređenih svojstava zbog nove strukturne građe WPC, čija primena omogućava inovativniji dizajn

proizvoda. WPC kompoziti su proizvodi koji ne zahtevaju dalju obradu. Postojani su na vremenske uslove, vodu i plesan te se rimenjuju i na otvorenom prostoru, gde bi samo drvo bilo neprikladno [31]. WPC imaju mnogo prednosti: koriste jeftine i dostupne sirovine, cenom su konkurentni drvetu i plastomerima, lako se proizvode primenom već postojećih tehnika proizvodnje, proizvodi mogu biti različite veličine i oblika, ne zahtevaju površinsku zaštitu, smanjena im je cena održavanja u odnosu na drvo, mogu se spajati ekserima i obrađivati postupcima za obradu drveta. Dolaskom WPC povećava se iskorišćenost drveta za 40 % u odnosu na starije metode upotrebe. Izradom WPC veliki je procenat otpada koji se ponovo koristi. WPC ne sadrži formaldehide ili agresivne organske sastojke, upotrebljiv je proizvod (može se samleti te ponovo upotrebiti), kao otpad nije opasan i može se odlagati sa ostalim otpadom. Najveće i najraznovrsnije tržište ovih kompozita je građevinarstvo (66 % od ukupne svetske proizvodnje), infrastruktura (18 %) i industrija transportnih sredstava (10 %).

WPC pokazuje vrlo dobra svojstva u različitim uslovima upotrebe, na koja dominantno utiču drvni materijali (punioci). Osim drveta, kao punioci se upotrebljavaju i ostali nedrvni lignocelulozni materijali. Organsko poreklo punilaca uslovljava njihova svojstva, a konačno i svojstva izrađenog WPC. Radi smanjenja prirodnih nedostataka, sprovode se različiti predtretmani i najčešće, hemijske modifikacije organskih punilaca. Kao rezultat modifikacija dobijaju se kompoziti boljih svojstava primene. Relativno niska cena izrade, gotovo neograničena sirovinska baza, mogućnost ponovnog recikliranja kompozita i izuzetno velika mogućnost njihove primene sigurno potvrđuju nužnost daljeg istraživanja i unapređivanja WPC sa ciljem opšteg povećanja njihove upotrebe u različitim područjima savremenog života.

Drvo-plastični kompozitni materijali pokazuju bolje eksploatacione karakteristike i svojstva kod izrade složenih profila, u odnosu na primenu pojedinačnih klasičnih materijala kao što su drvo ili plastika [37]. Analizirana su dosadašnja istraživanja i saznanja iz tehnologije izrade profila iz WPC gde se pokazuje da su izvori sirovinskih baza za kreiranje drvo-plastičnih kompozita značajni i predstavljaju veliki potencijal za eksploataciju. Na konstrukcione i tehnološke karakteristike proizvodnje profila od WPC, najvažniji uticajni

faktori su pored mehaničkih karakteristika materijala, dizajn profila, masa i tehnologija izrade. Ovi faktori direktno utiču na cenu izrade i mogućnost korišćenja WPC materijala u građevinarstvu i mnogim drugim industrijskim granama. Ovo daje šansu proizvođačima da se neki dosadašnji konvencionalni profili mogu zameniti ovim kompozitnim materijalom kao prikladnijim i jeftinijim kao i ekološki podobnijim.

2.1 Istorijat kompozitnih materijala na bazi drveta i polimera

Naziv *woodplastic* ili *wood plastic composite* (WPC) definiše kompozitni materijal koji sadrži drvo (u bilo kom obliku) i termoplastične polimere (*thermoplastic polymers*) ili termoreaktivne polimere (*thermoset polymers*) [38]. Termoplastični polimeri nakon očvršćivanja mogu biti ponovno omekšani zagrevanjem, za razliku od termoreaktivnih polimera. Prva drvoplastika se pojavila početkom 20. veka, a u proizvodnji su se upotrebljavali termoreaktivni polimeri za razliku od današnjice, kada su u upotrebi termoplastični polimeri.

Jedan od prvih proizvoda nazivao se bakelit (trgovačko ime) i bio je napravljen od fenolformaldehida i piljevine. Prva komercijalna upotreba ovog materijala bila je 1916. godine kada je upotrebljen kao premaz menjača na automobilima Rolls Royce [39]. Uopšteno, termoplastici se nalaze u mnogim proizvodima koje svakodnevno koristimo, kao npr. kutijama za mleko i vrećicama za namirnice. Za termoplastične kompozite karakteristično je veliko povećanje tržišta u proteklih nekoliko godina. Kada govorimo o modernoj drvoplastici uvek reč plastika (*wood plastics*) zapravo označava termoplastične kompozite. Nastanak industrije drvoplastike obeležen je spajanjem i povezivanjem dveju industrija koje su vrlo malo znale jedna o drugoj. Drvna industrija je imala veliko iskustvo u proizvodnji elemenata od drveta i metodama koje su za to potrebne (testerisanje, obrada, lepljenje). Sa druge strane, industrija plastike ima veliko iskustvo u proizvodnji plastike i procesima proizvodnje (izvlačenje, valjanje, komprimovanje). Zbog toga ne začuđuje podatak da su prvi proizvođači drvoplastike bile kompanije koje su proizvodile prozore i zbog toga imale određeno iskustvo rada sa obe tehnologije. Uprkos činjenici da je drvoplastika počela da se proizvodi već početkom 20. veka, glavni rast započinje tek nedavno- 1983. godine. Tada je američka kompanija American Woodstock počela da

proizvodi panele za automobilsku industriju, koristeći polipropilen (PP) sa smesom od 50 % mlevenog drveta (*wood flour*) [40]. Ovaj proizvod se smatra začetkom nove ere u proizvodnji drvoplastike. Početkom 1990. godine Advanced Environmental Recycling Technologies i Mobil Chemical Company počinju proizvodnju sličnog hemijskog sastava, proizvodeći različite stolove za kuću, industrijske stolove, prozore i vrata. U to vreme Strandex Corporation patentira tehnologiju za direktno izvlačenje elemenata od drvoplastike. Važnost ovog patenta ogleda se u činjenici da se konačni proizvod može dobiti bez dodatnog mlevenja i oblikovanja. Od sredine '90-ih godina drastično se povećava upotreba drvoplastike. Važnost novog materijala brzo je uočila i akademska zajednica pa je već 1991. godine održana konferencija "*First International Conference on Wood fiber Plastic Composites*" sa idejom približavanja istraživača i industrije iz oblasti drveta i plastike. U Severnoj Americi 67 kompanija proizvodi kompozitne elemente, pri čemu se svake godine proizvodnja povećava za 10-14 % [40]. Veliko povećanje potražnje, pa samim tim i proizvodnje kompozita, zahvatilo je SAD početkom 21. veka, dok je tržište u Europi i Japanu još relativno nerazvijeno, ali se očekuje velika ekspanzija. Vrednost godišnje proizvodnje drvoplastike u SAD-u procenjuje se na 3 milijarde američkih dolara. U SAD-u se očekuje da će EPA (*Environmental Protection Agency*) zabraniti zaštitu drveta sa premazima na bazi hroma, bakra i arsena (*Chrome Copper Arsenate, CCA*), što će otvoriti put alternativnim materijalima kao što je drvoplastika.

2.2 Pojam drvo-plastičnih kompozita

U okviru nauke o materijalima, drvo-plastični kompoziti (WPC) su jedna specifična grupa kompozita na bazi drveta (WBC). WPC su različito definisani širom sveta i pokrivaju širok spektar proizvoda. U nekim regionima WPC može da obuhvata materijal koji sadrži bilo kakvu vrstu prirodnog materijala i termoplastični ili termoreaktivni polimer. Kompoziti koji sadrže prirodna vlakna (juta, konoplja, lan ili drugi) definisani su kao kompoziti na bazi prirodnih vlakana (NFC). Kompoziti na bazi drveta, iz prirodnih izvora, kao što je drvo ili drvni ostaci koji nastaju tokom proizvodnje, definisani su kao WBC. Međutim, WBC se mora dalje podeliti u zavisnosti od polimera koji se koriste kao vezivno sredstvo ili kao materijal koji se koristiti kao matrica. Klasični WBC proizvodi, kao što su iverice,

orijentisane ploče (OSB) i vlaknaste ploče (visoke ili srednje gustine vlakna, HDF, MDF) koriste termoreaktivne smole za vezivanje drveta. U Evropi, WPC se bazira na termoplastičnim polimerima koji se obično odnose na WPC, jer su „plastike” tipično povezane sa termoplastikom. Međutim, odlučujući faktori između dve različite polimerne grupe su (i) stanje pre obrade i (ii) interakcija između polimera i drveta. Termoreaktivne smole su u tečnom stanju pre obrade. Formiraju krute čvrste materije posle tretmana. Posle očvršćavanja, nasuprot termoplastici, ne rastapaju se. Očvršćavanje vodi do umrežavanja polimernih lanaca koji formiraju trodimenzionalnu mrežu [41]. Termoplastični polimeri su prisutni kao čvrsti granulati, brašna ili vlakna pre obrade. Za razliku od termoreaktivnih polimera, termoplastični polimeri nisu umreženi i stoga se termoplastici mogu topiti kada se primenjuje toplota. Njihov rastop obično ima veću viskoznost od tečnih termoreaktivnih polimera pre tretmana i zbog toga su manje pogodni za impregnaciju [42].

Izbor termoplastičnih matrica ključan je za termičku stabilnost hibridnog WPC i posledično termičku degradaciju lignoceluloze u drvetu. Na povišenoj temperaturi, hemijski lanci termoplastičnog polimera postaju pokretni, tako da matrica postaje mekša dok se ne dostigne tačka topljenja. Ovo kvalifikuje termoplastiku kao pogodnu za ponovnu upotrebu i recikliranje. Sa druge strane, termoreaktivni polimeri se ne rastapaju na povišenoj temperaturi. Ponašanje termoreaktivne mrežne strukture snažno je povezano sa područjem toplotne degradacije na višim temperaturama i ne može se preurediti [43, 44].

Početak industrijske proizvodnje WPC predstavlja povezivanje dve različite industrijske grane- industriju plastike i drvnu industriju. Dodavanje punilaca kao što je talk, kalcijum karbonat i staklena ili ugljenična vlakna bila je dobro uhodana receptura u tradicionalnoj plastičnoj industriji. Ovi tradicionalno proizvedeni kompoziti imaju širok spektar primena. Pre industrijske proizvodnje WPC-a, upotreba drveta u kompozitima uglavnom je bila ograničena zbog upotrebe nehomogenog prirodnog materijala koji je teško procesirati uhodanom procesnom opremom [31, 45]. Međutim, drvo kao punilac ili ojačanje kompozita ima niz prednosti, kao što su ekološki aspekti, niska cena, neabrazivna priroda i niska gustina [46]. Stoga, od 1996. godine, upotreba drveta u termoplastičnim kompozitima je postala interesantna [31] i istražena je u velikoj meri. Za nekoliko nosivih aplikacija

WPC i NFC predstavljaju održivu alternativu konvencionalnim kompozitima sa staklenim ili ugljeničnim vlaknima [42].

WPC imaju širok spektar svojstava, zavisno od resursa i procesne opreme koja se koristi. Aditivi mogu poboljšati proces proizvodnje, poboljšati UV zaštitu i dati otpornost biološkom raspadanju [47]. Vezujući agensi su potrebni da bi se poboljšala međusobna adhezija između polarne komponente drveta i nepolarne površine polimera [48].

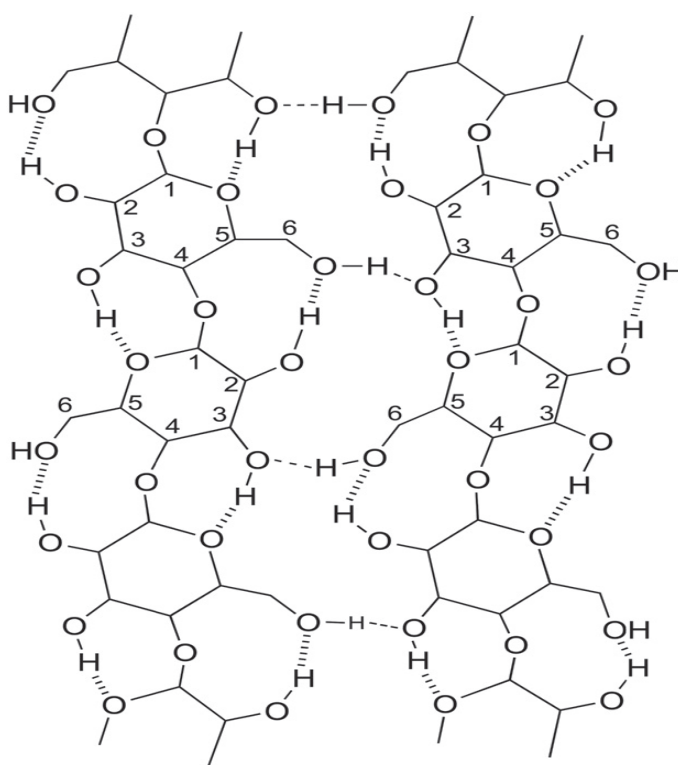
2.3 Drvo kao punilac ili komponenta za ojačanje u WPC

Drvo kao prirodni kompozit, sastoji se prvenstveno od celuloze, lignina i hemiceluloze, pokazuje različite karakteristike koje se razlikuju u širokom opsegu među vrstama i između iste vrste, pa čak i između komada istih vrsta [49]. Generalno, sve biljke sadrže celulozu, hemicelulozu i lignin, od kojih sve tri čine tri glavne organske komponente biljnih ćelija. Zajedno, ovi prirodni strukturni polimeri poznati su kao lignoceluloza.

Celuloza je izuzetno slična u svojoj osnovnoj hemijskoj strukturi između različitih vrsta kopnenih biljaka, zahvaljujući biosintetičkom mehanizmu u kom se proizvodi. Biljke proizvode jednostavan šećer, glukozu, putem procesa fotosinteze. Žive biljne ćelije zatim povezuju do 15000 molekula glukoze zajedno i formiraju linearni polimer poznat kao celuloza. Ostatak anhidrida glukoze je povezan kovalentnim vezama na način poznat kao konfiguracija beta veze. Ovaj raspored veza rezultira u linearnoj strukturi svakog molekula celuloze. U celulozi drveta, oko 10000 jedinjenja anhidrida glukoze sadrži jedan molekul celuloze, pa je stepen polimerizacije 10000. Iako je osnovna struktura celuloze u pamuku slična drvetu, njen stepen polimerizacije je oko 15000 [50, 51]. S obzirom na ovaj opseg stepena polimerizacije, za celulozu u drvetu i pamuku, molekulске mase su od 1,6 do $2,4 \times 10^6$ Daltona, sa molekulskim dužinama od 5,2 i 7,7 μm , respektivno [50]. Celuloza se, dakle, može opisati kao polimer dugog lanca koji se sastoji od monomera anhidrida glukoze koji su povezani kraj za kraj β -1,4 glikozidnim vezama.

Kako biljne ćelije proizvode celulozu, pojedinačni molekuli celuloze organizovani su unutar ćelijskog zida u bliskoj asocijaciji jedni s drugima, što rezultira supramolekularnim nivoom strukture. Molekuli celuloze spajaju se bočno u ravni ostatka glukoze prstenaste strukture putem intermolekularnih vodoničnih veza. Intramolekularno vezivanje vodonika

takođe se javlja unutar molekula celuloze u aksijalnom pravcu, stabilizujući linearnost strukture (slika 2.1). Intermolekularne vodonične veze služe za stabilizaciju bočne strukture, čime se ojačava snop celuloze sa strane na stranu, dok intramolekularne veze daju linearnu stabilnost. Štaviše, činjenica da su -OH grupe (hidroksilne sorpcione lokacije) međusobno zadovoljene znači da su ove lokacije uglavnom nedostupne za sorpciju vlage (vode, vodene pare) ili drugih polarnih molekula. To čini kristalne regione celuloze mnogo manje higroskopnim (tj. atraktivnim za vodu) nego što se može očekivati na osnovu hemijskog sastava molekula.



Slika 2.1 Intermolekularno i intramolekularno vezivanje vodonika između i unutar dva susedna molekula celuloze [52]

Prirodna celuloza ili celuloza koja se nalazi unutar zidova biljnih ćelija, poznata je kao celuloza **I**. Za celulozu **I** ustanovljeno je da ima paralelnu konfiguraciju, što znači da su svi lanci celuloze paralelni jedni drugima i usmereni u istom pravcu. Pojedinačni molekuli celuloze imaju jedan završetak sa zatvorenom prstenastom strukturom i drugim završetkom

sa aldehidnom ili ketonskom grupom koja nije fiksirana u strukturi prstena. Zatvoreni kraj glukanskog lanca ne nosi potencijalnu hemiacetalnu ili hemiketalnu grupu, a otvoreni kraj je redukcionni kraj.

Unutar ćelijskog zida biljke, pojedinačni lanci celuloze su udruženi zajedno u definisani prostorni poredak, formirajući pojedinačne ćelije. Integritet pojedinačne ćelije održavaju intermolekularne vodonične veze i van der Valsove sile [51, 53, 54]. Iako su vodonične veze i van der Walsove sile slabije u odnosu na kovalentne veze, veliki broj vodoničnih veza i van der Walsovih interakcija koje se grade između susednih molekula celuloze rezultiraju strukturom koja je izuzetno jaka i otporna na uobičajene rastvarače. Baze ne rastvaraju prirodnu celulozu. Prirodna celuloza **I** je toliko otporna na rastvaranje da su samo vrlo jake kiseline, na primer, 72 % sumporna kiselina je sposobna da je rastvori na sobnoj temperaturi. Celuloza se može hidrolizovati razblaženom (0,4-0,6 %) sumpornom kiselinom na temperaturama iznad 130 °C. Celokupna hemijska stabilnost celuloze je direktan rezultat njene osnovne molekularne i supramolekularne strukture.

Celuloza, u obliku pojedinačne ćelije, dalje se spaja u veće linearne strukture poznate pod nazivom mikrofibrile. Na ovom nivou supramolekularne strukture održava se visok stepen prostornog poretka između linearnih mikrofibrila. Prečnik mikrofibrila ili dimenzije poprečnog preseka variraju sa područjem ćelijskog zida iz koje potiče celuloza (npr. primarni ili sekundarni zid) i biljnih vrsta. Savremena literaturi o celulozi iz drveta pokazuje da je poprečni presek mikrofibrila u rasponu od 10-20 nm [51] do 10-30 nm [54, 55, 56, 57].

Hemiceluloza je takođe prirodni polimer koji se sastoji od monomera ugljenih hidrata. Ali, za razliku od homopolisaharidne celuloze, hemiceluloza se sastoji od različitih monomera ugljenih hidrata, uključujući petočlane furanozne i šestočlane piranozne prstenaste strukture [58].

U drvenom tkivu drveća, monomeri ugljenih hidrata sastavljeni su u različitim proporcijama u relativno kratke i uglavnom razgranate polimere, koji formiraju hemicelulozu. Hemiceluloza u drvetu ima stepen polimerizacije u rasponu od 100 do 200, koji je nizak u poređenju sa celulozom kod koje je ovaj stepen 10000. Drvo je obično sastavljeno od 25-35 % hemiceluloze prema suvoj masi. Pošto hemiceluloza ima otvoreniju

strukturu od celuloze, ona je više higroskopna (tj. lakše se privlače molekuli vode) i znatno je rastvornija.

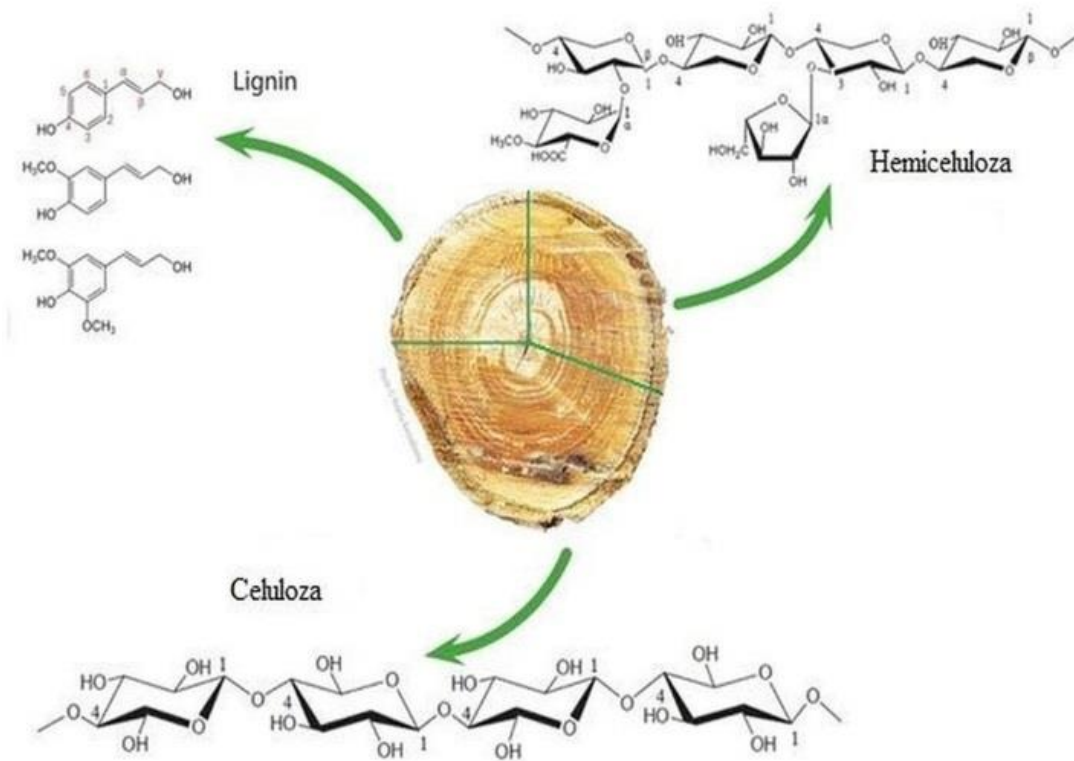
Struktura hemiceluloze je takođe čini manje stabilnom pri izlaganju toploti, odnosno sklonijom toplotnoj degradaciji, u poređenju sa celulozom. Hemiceluloza je rastvorna u razblaženim bazama (npr. 1 % natrijum hidroksid) i takođe se može hidrolizovati slabijim kiselinama. Neke hemiceluloze su čak rastvorne u toploj vodi.

Hemiceluloza iz drveta četinarskih stabala sastoji se pre svega od galaktoglukomanana (oko 15-20 % suve mase) i arabinoglukuronoksilana. Ovi glukomanani se sastoje od linearnog lanca glukopiranoze i manopiranoze, koji su delimično acetilovani (tj. sadrže $-\text{CH}_3\text{CO}$ grupu), sa oko jedne acetil grupe na 3-4 heksozne jedinice. Glukomanani variraju u zavisnosti od odnosa galaktoza:glukoza:manoza, pri čemu slaba frakcija galaktoze ima odnos 0.1-0.2:1:3-4, dok je kod obogaćene frakcije galaktoze odnos 1:1:3 [50]. Lanac arabinoglukuronoksilana se sastoji od neacetilovanih ksilopiranoza. Drvo ariša (Larik spp.) ima veliku količinu, do 35 %, arabinogalaktan hemiceluloze koja je rastvorna u vodi, koja se u drugim vrstama drveta nalazi u malim količinama [59].

Hemiceluloza u tvrdom drvetu se uglavnom sastoji od glukuronoksilana, oko 20-30 % suve mase drveta i glukomanana (<5 % suve mase u drvetu). Ksilanski lanac je sličan onom u mekom drvetu, ali ima znatno manje i ravnomerno raspoređene bočne grupe uronske kiseline. Ksilanski lanac sadrži oko 3,5-7 acetil grupa na 10 jedinica ksiloze [50].

Lignin je treći glavni strukturni organski polimer lignoceluloznog materijala. Za razliku od celuloze i hemiceluloze koji su na bazi ugljenih hidrata, lignin je amorfni molekul koji sadrži aromatične strukture u kombinaciji sa alifatskim lancima. Biosinteza lignina podrazumeva slobodnu radikalnu polimerizaciju fenilpropana, što rezultuje izuzetno promenljivom strukturom lignina, čak i u istoj biljci [60]. Lignin daje krutost ćelijskom zidu i služi kao „lepak“ koji drži pojedine ćelije zajedno.

Na Slici 2.2 prikazane su tri glavne organske komponente drveta- celuloza, hemiceluloza i lignin.



Slika 2.2 Glavne organske komponente drveta- celuloza, hemiceluloza i lignin [61]

Prirodna vlaknasta struktura drveta ima odlična mehanička svojstva, koje prati niska gustina. Na primer, izolovano vlakno omorike pokazuje konačni napon zatezanja od 530 MPa i modul elastičnosti od 10100 MPa [62]. Očigledno je da drvo u WPC nije prisutno u svojoj prirodnoj vlaknastoj strukturi. Pre nego što se može koristiti za WPC [63], čisto, neprerađeno drvo ili postindustrijski nusprodukti, kao što su ostaci prerađevina iz pilana, ostaci seče drveta, kao i piljevina moraju biti dodatno obrađeni. U tu svrhu, koriste se tehnologije mehaničkog razbijanja kao što su čekić, mlinovi za prerađu i rafinerijski agregati. Zbog mehaničkog i termičkog tretmana tokom obrade, struktura drveta je značajno izmenjena, a njegova svojstva su daleko od onih prisutnih u čistom, neprerađenom drvetu. U zavisnosti od korišćene tehnologije, rezultujuća geometrija drveta može se pojaviti u obliku čestica ili vlakana.

Međutim, zbunjujući, izraz „drveno vlakno“ se često koristi u bilo kom obliku drvene čestice. Definicija vlakana zavisi od tačke gledišta: biološki ili tehnički. Sa biološkog

aspekta, vlakna su tipovi ćelija, naznačeni kao traheidi mekog drveta, traheidi tvrdog drveta i libriform vlakna tvrdog drveta, koji obezbeđuju strukturnu stabilnost drveta [64]. Sa tehničke tačke gledišta, drvena vlakna mogu da sadrže pojedinačna anatomska vlakna ili snopove, cela vlakna ili fragmente vlakana i dobijaju se putem mehaničkih ili hemijskih procesa. U zavisnosti od procesa, dobija se različita geometrija vlakna. U ovoj doktorskoj tezi koristiće se tehnička definicija.

U WPC proizvodnji obično se koristi drveno brašno, zbog dobre dostupnosti i lakog unosa pri konvencionalnim procesima proizvodnje plastike [47, 31, 65]. Čestice drvnog brašna (veličine 100-500 μm) su dužinski kraće od 1 mm i imaju široku raspodelu odnosa dužine i prečnika (odnos proporcije ili odnos L/D) [63]. Drvena vlakna se razlikuju od čestica u tome što imaju veći odnos dužine i širine. Karakteristike veličine čestica, a posebno odnos proporcija značajno utiču na čvrstoću i krutost kompozita [65, 66]. Drveno brašno, nasuprot česticama, više deluju kao punilac, poboljšavajući krutost, ali ne i čvrstoću.

Prema teoriji o kompozitima ojačanje polimerne matrice se postiže, kada je rezultujuća čvrstoća i krutost kompozita veća u poređenju sa svojstvima polimerne matrice. Ako dodatni materijal poboljšava samo krutost, materijal deluje više kao punilac [67]. Da bi se postigli efekti ojačanja moraju se ispuniti sledeći uslovi [68]:

čvrstoća vlakna, $\sigma_f >$ čvrstoća matrice, σ_m ,

modul vlakna, $E_f >$ modul matrice, E_m ,

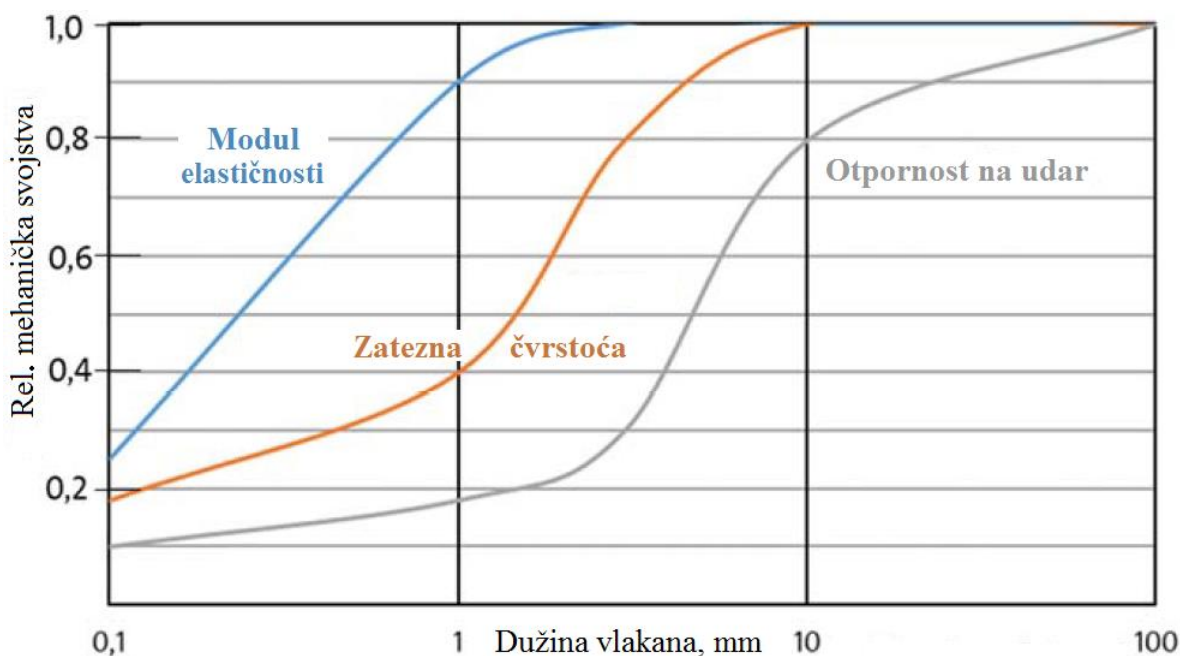
lom matrice, $\varepsilon_m >$ lom vlakna, ε_f .

Ako se, na primer, napon zatezanja primeni na kompozit, matrica se širi više od inkorporiranog vlakna, zbog različite krutosti komponenti. Stoga, napon smicanja se javlja na površini između vlakana i matrice i sile se konačno prenose na vlakno. Međutim, teorija zahteva dobru adheziju između površine vlakna i matrice. Sa povećanjem dužine vlakna postiže se efikasnija distribucija sile [68], koja konačno rezultira poboljšanjem čvrstoće kompozita. Minimalna dužina vlakna koja je potrebna za postizanje ojačanja je poznata kao kritična dužina vlakna (l_c). Kritična dužina vlakna se može izračunati korišćenjem sledeće jednačine, u kojoj figurira prečnik vlakna, zatezna čvrstoća vlakna i čvrstoća matrice pri smicanju.

$$l_c = \frac{\sigma_f d}{2\tau_c} \quad (2.1)$$

Jednačina ukazuje da što je manji prečnik vlakna, kraća je dužina vlakna i ojačanja su i dalje izvodljiva [69]. Kratka drvena vlakna sa visokim odnosima proporcija imaju potencijal da obezbede dobar prenos napona, kada se opterećenje primeni na matricu.

Možda je razumno klasifikovati vlakna po dužini. Drvena vlakna se klasifikuju kao kratka vlakna (1-5 mm) i obično su nasumično orijentisana unutar kompozita. Ostala prirodna vlakna useva, kao što su konoplja, lan ili juta, klasifikovana su kao duga vlakna (5-50 mm) i obično su poravnana i orijentisana unutar kompozita [70]. Efekti dužine vlakna i poravnanja na mehanička svojstva kompozita ojačanih vlaknima su prikazani na slici 2.3. Kompoziti sa kratkim vlaknima se prvenstveno obrađuju metodom injektovanja zbog brzih ciklusa obrade i jednostavnosti, a zatim i metodom ekstruzije. Kompoziti sa dugim vlaknima obično se proizvode putem procesa sa otvorenim kalupom i tehnikom autoklava [71].



Slika 2.3 Odnos između rel. mehaničkih svojstava, dužine vlakana i poravnanja vlakana, prema [72]

Pored geometrije čestica i odnosa proporcija, sadržaj drveta u kompozitu je ključni parametar koji utiče na mehanička svojstva. Utvrđeno je da se sa povećanjem sadržaja drveta povećava modul elastičnosti, dok se zatezna čvrstoća smanjuje. Pomoću vezujućih agensa, poboljšana svojstva čvrstoće mogu se postići za sadržaj drveta do 50 masenih % [73]. Međutim, utvrđeno je da se tokom procesa sjedinjavanja, visok sadržaj drveta doprinosi smanjenju dužine čestica [74, 75]. Ovo je rezultat jače interakcije čestica-čestica [74] i sve veće viskoznosti, praćene snažnim silama smicanja [69]. Osim toga, sa povećanjem sadržaja vlakana, distribucija i orijentacija vlakana unutar kompozita postaje sve manje usaglašena. Ovo povećava šanse za formiranje područja delimično prekrivena vlaknima, što dovodi do praznih formacija, što dalje može negativno da utiče na svojstva kompozita [76, 77].

Uprkos činjenici da drvena vlakna potencijalno mogu da pruže efekat ojačanja, njihova upotreba u WPC je otežana zbog tradicionalne opreme za procesiranje. Opšti nedostaci drvnih vlakana i drugih prirodnih vlakana su njihova niska zapreminska gustina i tendencija formiranja mostova prilikom unosa u kontinualne postupke sjedinjavanja [78]. Sa niskom zapreminskom gustom materijala, velika količina vazduha ulazi u proces i mora se ukloniti. Ako je vazduh zarobljen u procesu, kompozit može da sadrži šupljine što dovodi do smanjenja kompozitnih performansi.

Drvo i drugi prirodni materijali kao ojačanja kod plastomera privukli su pažnju svojom niskom cenom i ekološkom prihvatljivošću, ali postoje određena ograničenja. Prvo ograničenje se odnosi na niže temperature prerade. Granična temperatura razgradnje prirodnih vlakana kreće se oko 200 °C. Moguće je postići i više temperature, ali kroz kraće vreme. To je ujedno i ograničenje za moguće upotrebljive plastomere. Izbor je uglavnom sveden na PP, PVC, PE i PS [79]. Ovi plastomeri čine približno 70 % ukupne proizvodnje polimera, pa troše i značajne količine punilaca i ojačanja. Drugo ograničenje je upijanje vode prirodnih vlakana. Upijanje vode može uzrokovati bubrenje vlakana, što rezultuje slabom dimenzijskom stabilnošću. Kad je vlakno omotano polimerom upijanje vode je minimalno. Nemoguće je potpuno ukloniti upijanje vode bez primene skupe površinske zaštite kompozita, ali ga je moguće smanjiti hemijskom promenom hidroksilnih grupa prisutnih u vlaknu, što dovodi do povećanja cene kompozita. Dobro prianjanje vlakna sa

matricom takođe smanjuje upijanje vode. Ova ograničenja treba uzeti u obzir prilikom odabira i primene ovih kompozita.

2.4 Reciklaža i ponovna primena drvnog otpada i plastičnih materijala

Priprema drvenog otpadnog materijala se sastoji od usitnjavanja, sejanja i sušenja, kako bi postao pogodan za sjedinjavanje sa rastopom polimera. U drvenoj industriji tokom prerade drveta, ali i tokom obrade u šumi, nastaje drveni otpad “bez tehničke vrednosti”, koji je pogodan za recikliranje. Najčešće korišćeni materijal dolazi iz industrije nameštaja, strugara i slično i predstavlja strugotinu koja se usitnjava u mlinovima sa čekićima. Veličina čestice usitnjenog materijala nalazi se u opsegu 250-400 μm . U zavisnosti od tehnološkog postupka koji je primenjen, nekad sušenje prethodi usitnjavanju. Usitnjeni materijal se ponovo suši da dostigne sadržaj vlage u opsegu 0,5-8 %, obzirom na to da je sadržaj vlage od velikog značaja kako za kvalitet, tako i za namenu gotovog proizvoda. Drvo nakon procesa sušenja ima mnogo manje potencijala za ponovnu upotrebu, najpre zbog kontaminacije i lošeg odvajanja od ostalih građevinskih materijala. Iseckano na komadiće koristiti se za kompostiranje, za gorivo ili za reformisanje u nove materijale kao što su iverica ili drveni polimeri.

Plastični materijal takođe je pogodan za recikliranje [80]. Zbog velike primene, pojavljuju se problemi odlaganja velike količine otpada zbog dugog vremenskog razgrađivanja u prirodi. Briga oko zaštite prirode i očuvanja prirodnih resursa je stimulisala interesovanje za polimere koji se dobijaju iz obnovljivih sirovina. Oni imaju ekološku pogodnost jer mogu prirodno da se razgrade u organska jedinjenja, ne oslobađajući pritom nikakve toksične materije. Biorazgradivost je samo jedan od parametara koji utiče na prihvatljivost polimera dobijenih iz sirovina iz prirode. Održivost, obnovljivost, eko-efikasnost i principi „zelene hemije“ su koncepti koji podstiču razvoj procesa kod kojih se minimalno koriste i oslobađaju škodljive supstance i predstavljaju smernice u razvoju polimernih materijala. Plastični materijal, uz drvo, jedan je od vrlo vrednih sirovina za recikliranje, a time i proizvodnju drvo-plastičnih kompozita.

Zbog niske termičke stabilnosti drveta, procesne temperature moraju biti niže od temperature degradacije drveta koja je oko 200 °C. Ovo je jedan od razloga zašto se za

proizvodnju drvo-plastičnih kompozita od plastike gotovo isključivo koriste termoplasti čija je temperatura prerade do 200 °C i iz te grupe se uglavnom koriste polietilen, polipropilen i polivinilhlorida, dok se od duroplasta koriste poliestarske, epoksidne i fenolne smole [81, 47]. Osim navedenih, kao matrica za drvo-plastični kompozit može se upotrebiti i akrilonitril butadien stiren (ABS plastika) kao i poliamidi. Sa druge strane, svojstva i procesiranje ovih polimera je dobro poznato, uprkos činjenici da su oni jeftiniji od drugih tehničkih polimera.

2.5 Sirovine za proizvodnju drvo-plastičnih kompozita

2.5.1 Piljevina, drvno brašno i drvena vlakna

Osnovne obnovljive biljne sirovine koje se koriste za proizvodnju biorazgradivih polimernih materijala i aditiva za polimerne materijale su: drvo, vlaknaste biljke, škrob, šećeri, biljna ulja i masti. Postoji veliki broj biljnih kultura koje treba uzeti u obzir prilikom promišljanja o njihovom uzgoju jer svaka od njih ima određene prednosti nad drugom. Bitna je i potražnja za pojedinim vlaknima na tržištu. Najčešće se koriste drvena vlakna (bor, jasen, javor, hrast), vlakna agave, ljuske riže i kukuruz, konoplja, juta, slama (pšenica, ječam, zob, raž, lan), stabljike (sorgum, pamuk), šećerna trska, bambus. Najveći udeo u proizvodnji plastomera sa prirodnim vlaknima zauzima drvo, čija je prednost dostupnost i količina drveta kao prirodne sirovine. Kako bi se osiguralo da WPC zadovolji zahteve krajnjih korisnika, mora se obratiti pažnja pri odabiru i pripremi sirovina za izradu kompozita. Materijal koji će se koristiti za izradu WPC nije strogo definisan i zavisi od više faktora, kao što su dostupnost materijala, ekonomski faktori, mehaničke svojstva osnovnog materijala, a takođe i tržišna pozicija.

Drvni produkti koji su dostupni u obliku piljevine, drvnog brašna i drvnih vlakana su osnovne komponente drvo-plastičnih kompozita. Najčešći oblik drveta u drvoj plastici je piljevina. Piljevina je obično sušena i eventualno dodatno usitnjena, pri čemu je odnos dužina/prečnik od 2:1 do 4:1. Vlažnost (zbog procesa proizvodnje) ne sme biti veća od 8 %.



Slika 2.4 Mleveno drvo (piljevina) [82]

Za proizvodnju WPC upotrebljavaju se različite vrste drvnog brašna. Prednosti drvnog brašna u odnosu na drvena vlakna i druga prirodna vlakna je u relativno visokoj zapreminskoj gustini, „tečnoj“ osobini drvnog brašna kao i dostupnosti i niskoj tržišnoj ceni. Pri izboru drveta za proizvodnju drvnog brašna prednost imaju vrste sa manje akcesornih materija, posebno tanina (npr. jela, breza, javor). Razlog za to je velika podložnost toplotnoj degradaciji akcesornih materija pa pri njihovoj razgradnji dolazi do stvaranja mikrošupljina koje utiču na fizičko-mehanička svojstva kompozitnog materijala. Moguć je i napad gljivica koje uzrokuju promenu boje i stvaranje truleži. Dodatni razlog za to je činjenica što su određene akcesorne materije lako topljive u vodi, a samim tim i lako isperive, te se migracijskim i sorpcijskim procesima mogu izložiti na površinama kompozita, na kojima nakon evaporacije ostaju tamne mrlje. Sam postupak proizvodnje, koji se gotovo uvek odvija pri povišenom pritisku i/ili temperaturi, menja hemijska svojstva površine drveta, njegovu gustinu, kao i sadržaj vode. Drvno brašno se najčešće dobija dodatnim usitnjavanjem pilanskih ostataka, te iz piljevine, blanjevine i bruševine nastale kao nusprodukt pri obradi drveta. Iako ne postoji standardna metoda za proizvodnju drvnog brašna, osnovne faze njegove proizvodnje jesu (I) smanjenje dimenzija drveta korišćenjem različitih tipova mlinova i (II) klasifikacija dimenzija dobijenog brašna prosejavanjem ili zračna klasifikacija. Veličina zrnaca drvnog brašna definiše se otvorom oka sita i standardizovana je odrednicama normi u različitim zemljama sveta. Drvno brašno je dostupno u sledećim veličinama čestica: 50-150 μm , 100-200 μm , 200-450 μm i 250-700

μm sa sadržajem vlage manjim od 8 %. Proizvođači drvo-plastičnih kompozita drveno brašno nabavljaju iz različitih izvora- brašno koje nastaje kao nusproizvod pri preradi drveta, ili drveno brašno kupuju od proizvođača koji su specijalizovani za proizvodnju drvnog brašna [83].



Slika 2.5 Drveno brašno [84]

Drvena vlakna su drugi mogući oblik drveta u kompozitu. Do sada se drvena vlakna nisu često koristila, ali su najnovija istraživanja pokazala da elementi koji sadrže drvena vlakna imaju bolja mehanička svojstva. Smatra se da će ovi proizvodi, zbog svoje cene i relativno komplikovanog procesa proizvodnje, zauzeti svoje mesto samo u područjima gde je potrebna velika nosivost. Drvena vlakna se dobijaju hemijskom ili termomehaničkom obradom drveta. Vlakna imaju odnos dužina/prečnik od 10:1 do 20:1. Prednost vlakana su veća krutost, dok su nedostaci smanjena otpornost na udarce i teže vezivanje sa polimerom. Da bi se poboljšala mehanička svojstva, odnosno dobio WPC visokih performansi koriste se drvena vlakna, odnosno punioci sa većim odnosom dužina/debljina. Dužina drvnih vlakana varira u zavisnosti od vrste drveta i kod listopadnog drveća se kreće od oko 1 mm do 1,5 mm, a kod četinarskog od oko 3 mm do 3,5 mm. Dodavanje vlakana umesto drvnog brašna značajno se poboljšavaju mehanička svojstva kao što su zatezna čvrstoća i žilavost. Međutim, probleme izrade WPC primenom drvnih vlakana kao punioca predstavljaju otežano raspoređivanje vlakana u polimernoj matrici i smanjena mogućnost tečenja

vlaknima ispunjenog polimernog materijala pri daljoj preradi. Drvna vlakna najčešće se dobijaju nekom od metoda mehaničkog ili hemijskog razdvajanja drveta [83].



Slika 2.6 Drvna vlakna [85]

Prirodna vlakna imaju niz prednosti: dobijaju se iz obnovljivih izvora, niske su gustine, biorazgradiva su, nisu abrazivna, lako se obrađuju, imaju dobra akustička i izolacijska svojstva, mali je utrošak energije potreban za preradu, lako su dostupna u velikim količinama, niska im je cena. Kompoziti sa prirodnim vlaknima primenjuju se u automobilskoj industriji, brodogradnji, medicini, u izradi sportskih rekvizita, u građevinarstvu, kao i u izradi nameštaja.

2.5.2 Termoreaktivni polimeri kao matrice

Termoreaktivni polimeri su produkti kondenzacione polimerizacije. Sačinjeni su od oligomernih molekula, koji usled hemijskih reakcija obrazuju umrežene molekule. Nakon polimerizacije i umrežavanja oni se ne mogu ponovo omekšati, što ograničava njihovu primenu u odnosu na termoplastične materijale. Umrežavanje smanjuje slobodu pokreta polimernih lanaca pod opterećenjem što rezultuje povećanjem krutosti. Prednost termoreaktivnih polimera je mala temperatura i mali pritisak polimerizacije, mala viskoznost, širok dijapazon rastvora. Mogu se podeliti u pet grupa: poliestri, epoksidi, bismaleimidi, fenoli i poliamidi.

2.5.3 Termoplastični polimeri kao matrice

Do pre dve decenije, vlaknasto ojačani kompozitni materijali proizvodili su se korišćenjem samo termoreaktivne plastike, čija je upotreba vodila mnogim lošim karakteristikama kao što su krtost i nemogućnost naknadnog oblikovanja. Sve to je dovelo do upotrebe termoplasta koji imaju osobinu ponovnog oblikovanja pri dejstvu povišene temperature (iznad tačke ostakljivanja za amorfnu fazu ili temperature prelaska u rastop kristalne faze) koje može da se ponovi više puta.

U poređenju sa drvo-termoreaktivnim kompozitima, oni sa termoplastima imaju duže upotrebno vreme, veći otpor na lomljenje, mogućnost reparacije i naknadnog oblikovanja ukoliko je potrebno. Prerađuju se standardnom procesnom opremom. Inkapsulacijom vlakno postaje nedostupno za napad insekata i vlage, pa su materijali ove vrste dimenziono stabilniji.

Rastopi termoplasta su viskozni u poređenju sa termoreaktivnim plastikama, što može da dovede do ispadanja vlakana tokom prerade.

Uprkos gore navedenim prednostima, drvo-termoplast kompoziti imaju i nedostatke. Glavni nedostatak je niska kompatibilnost hidrofilnog drvenog vlakna i hidrofobnog polimera; posledica toga su smanjenje jačine i žilavosti. Adhezivnost se poboljšava korišćenjem različitih vezujućih agensa, kao što su silani, izocijanati, anhidridi maleinske kiseline i PE ili PP.

Iako je trajnost proizvoda u čiji sastav ulaze ovi kompoziti superiorna u poređenju sa čistim drvetom, to je još uvek problem. Izlaganje atmosferijama i UV zračenju dovodi do promene boje i pogoršanja mehaničkih svojstava. Shodno tome, postojeći proizvodi se uglavnom koriste u slučajevima gde ne predstavljaju kritične strukturne elemente. Izazovi ovih kompozita za strukturne aplikacije uključuju smanjene težine proizvoda i poboljšanje postojanosti. Gustina drvo-termoplastičnih kompozita je skoro dva puta veća od gustine drveta.

Termoplastični materijali imaju osobinu puzanja kada su izloženi konstantnom uticaju spoljne sile. Umrežavanje termoplastične matrice je jedan od načina redukcije puzanja drvo-termoplast kompozita.

Polietilen (PE) je najčešći materijal koji se koristi pri proizvodnji, bilo da se radi o čistom (eng. *virgin*) ili recikliranom obliku. PE je najjeftiniji, ima izuzetnu tvrdoću i žilavost, ali najnižu servisnu temperaturu proizvoda u čiji sastav ulazi. Danas se PE koristi kao polimerna matrica za fabrikovanje eksternih komponenata u građevinarstvu. Upotrebljavaju se svi tipovi polietilena nezavisno od gustine (polietilen male gustine- LDPE, polietilen srednje gustine- MDPE, polietilen velike gustine- HDPE).

Polivinilhlorid (PVC) je termoplastična smola sa najvišom temperaturom prerade; veoma je podložan lomu, tj. ima najmanje procentualno izduženje. Prednosti korišćenja PVC su velika krutost, mehanička snaga i otpornost na atmosferske prilike, pa se shodno tome najviše koristi za proizvodnju prozorskih okvira i brodskih paluba.

Polipropilen (PP) ima dobre temperaturne karakteristike i najnižu gustinu u poređenju sa PE i PVC. Drvo-termoplast kompoziti sa PP matricom se uglavnom koriste u auto industriji [79].

Poslednjih godina se beleži stalno povećanje udela ovih polimera pri proizvodnji drvo-plastike.

2.5.4 Aditivi

Pored prirodnih vlakana i polimerne matrice, drvo-plastični kompoziti sadrže i aditive koji se dodaju da bi olakšali preradu i poboljšali svojstva finalnog proizvoda. Vrsta i količina ovih supstanci se razlikuje, ali oni koji se uglavnom koriste su vezujući agens, toplotni, svetlosni i UV stabilizatori, pigment, lubrikant, antifungicid i penušavac [83]. Njihova uloga je da:

- a) poboljšaju mehanička svojstva,
- b) obezbede hemijsku stabilnost tokom prerade,
- c) poboljšaju umešavanje i tečljivost smeše sirovih materijala.

2.5.4.1 Lubrikanti

Dodatak lubrikanta drvo-plastičnim kompozitima pomaže povećanju tečljivosti smeše sirovih materijala, odvođenju toplote generisane tokom prerade; poboljšava disperziju vlakana u smolastu matricu i redukuje adheziju i frikciju između smole i puža ekstrudera.

Kod drvo-plastičnih kompozita se koriste standardni lubrikanti korišćeni i za poliolefine i polivinilhlorid, a to su: etilen bis stearamid (EBS), cink stearat, parafinski voskovi i oksidovani polietilen. Drvo-plastični kompoziti sadrže dva puta veću količinu lubrikanata u poređenju sa čistim termoplastičnim smolama [86].

2.5.4.2 Boje

Boje su čestice male veličine sa indeksom refrakcije bliskim plastici. Koriste se za bojenje drvo-plastičnih kompozita i UV otpornost. Ove supstance su uglavnom organskog porekla i boje polimer rastvarajući se u njemu, ali ne utiču na njegovu transparentnost. Udeo pigmenata u drvo-plastičnim kompozitima mora da bude za 1-3 % veći od količine korišćene u čistoj plastici i to zbog „prljanja“ drvetom. Koncentrati boje proizvedeni za drvo-plastične kompozite obilno sadrže i lubrikant, a postoje i multifunkcionalne varijante sa vezujućim agensom, antimikrobnim sredstvom i UV stabilizatorom [83].

2.5.4.3 Penušavci

Uloga ovih supstanci je da smanje masu i na taj način cenu drvo-plastičnih kompozita. Koriste se i egzotermni i endotermni penušavci. Procentualno, oko 20 % drvo-plastičnih kompozita, uglavnom drvo-PVC su penasti. PE i PP teže penušaju od PVC zato što su kristalne supstance.

Povećanjem udela drvenih vlakana u kompozitu, penušavost je otežana, što je i logično s obzirom da je na raspolaganju manje smole koja može da peni. Međutim, i to može da se postigne korišćenjem odgovarajućih materijala, aditiva i procesnih parametara. Kao primer, može da posluži novi 65 % drvo-PP kompozit, uz korišćenje penušavca i lubrikanta na dvopužnom ekstruderu. Rezultat je gustina od 0,788 g/cm³, što je 30-35 % niže od nepenušavog drvo-poliolefin kompozita.

2.5.4.4 Stabilizatori

Stabilizatori mogu biti:

- a) toplotni – sprečavaju oštećenja polimera tokom prerade, i
- b) UV – produžavaju vek trajanja proizvoda.

Atmosferalije i UV zračenje degradiraju površinu finalnih proizvoda sačinjenih od drvo-plastičnih kompozita nekoliko nedelja nakon upotrebe. U početku postaju svetliji zbog uklanjanja lignina kišom, kao i ekstrakta boja. Promena boje praćena je gubitkom drvenih vlakana i lomljenjem plastike.

2.5.4.5 Antimikrobni dodaci i fungicidi

Kompoziti koji sadrže PVC kao polimernu matricu su naročito podložni rastu mikroorganizama, pa se zbog toga dodaju koncentracije koji sadrže biocide. Upijanje vlage, pored slabljenja mehaničkih osobina, čini ih podložnim za rast gljivica [87].

2.5.5 Vezujući agensi

Glavni problem drvo-plastičnih kompozita je slaba adhezija hidrofilnog drvenog vlakna i hidrofobne polimerne matrice, usled čega kompozitima slabe mehanička svojstva i skraćuje se vek trajanja finalnih proizvoda [88, 89, 90]. Uloga vezujućeg agensa je smanjenje drvo-drvo a poboljšanje drvo-polimer interakcija. Vezujući agensi deluju kao most između drvenih vlakana i termoplastične matrice putem sledećih mehanizama: kovalentna veza, umrežavanje lanaca polimera i snažne sekundarne interakcije kao što je slučaj sa vodoničnom vezom.

Do sada je korišćeno oko 40 vezujućih agensa u proizvodnji drvo-plastičnih kompozita (WPC) [91, 92], a najčešće korišćeni su:

- anhidrid maleinske kiseline graftovan na PE/PP (Raj i Kokta [93], Ichazo [94]),
- silani (Beshay [95], Raj i Kokta [93], Joseph [96]),
- izocijanati (Raj i Kokta [93], Joseph [96]),
- anhidrid maleinske kiseline i stiren kopolimeri ili SBS blok kopolimer (Oksman i Lindberg [97], Simonsen [98]),
- anhidrid sirćetne kiseline,
- polimetakrilat (Razi [99]).

Kokta i *Raj* [93] su ispitivali upotrebu polimetilen-polifenol-izocijanata kao vezujućeg agensa. Pokazalo se da su mehanička svojstva

tretiranog kompozita poboljšana u odnosu na netretirani. Oni su, takođe, ispitivali i uticaj silana kao vezujućeg agensa u drvo-plastičnim kompozitima. Specijalnom metodom su obložili vlakno koristeći različite rastvore silana i aditiva (benzoil i dikumil peroksid). Ovi specijalni postupci bili su izvedeni da bi se poboljšala mehanička svojstva kompozita pravljenih korišćenjem polimetilen-polifenol-izocijanata.

Nekoliko radova je imalo za cilj poboljšanje duktilnosti i jačine na udar drvo-termoplastičnih kompozita. U radu *Oksmana* i *Clemonsa* [100] ispitivani su različiti modifikatori i kao jedan od najuspešnijih pokazao se maleat stiren-etilen-butadien stiren. Drugi način modifikacije, tj. ostvarivanja bolje veze drvenih vlakana i plastomera je umrežavanje. *Janigova* [101] je pokazala poboljšanu adheziju u peroksidom umreženim drveni prah-PENG kompozitima poredeći ih sa neumreženim. Ovo je objašnjeno formiranjem kovalentne veze između drveta i PENG matrice. Veza je formirana rekombinacijom radikala na površini vlakna (nakon napada oksi radikala peroksida) i PE makroradikala.

2.5.5.1 Klasifikacija i dejstvo vezujućih agensa

Vezujući agensi mogu da se klasifikuju u sledeće grupe:

- organski,
- neorganski,
- organsko-neorganski.

Organski vezujući agensi u drvo-polimer kompozitima u svojoj molekusknoj strukturi sadrže jednu ili više funkcionalnih grupa kao što su izocijanatna ($-N=C=O$), malonska anhidridna $[-(CO)_2O-]$ ili funkcionalana grupa dihlortriazin derivata ($-CI-$), koje reaguju sa polarnim grupama celuloze i lignina i formiraju kovalentne ili vodonične veze. Poznate su sledeće grupe organskih vezujućih agensa:

- akrilati – glicidil metakrilat (GMA), hidroksietil metakrilat (HEMA),
- amidi i imidi,

- anhidridi - kao što su MA (anhidrid maleinske kiseline), AA (anhidrid acetata), SA (anhidrid sukcinata) i PHA (anhidrid ftalne kiseline) su najzastupljeniji vezujući agensi za drvo-polimer kompozitne materijale,
- hlorotriazini i njihovi derivati,
- epoksidi – butilen oksid (BO) i propilen oksid (PO),
- izocijanati – etilizocijanat (EIC),
- organske kiseline - linoleinska kiselina (LAC),
- monomeri – akrilonitril (AN), epoksiopropil metakrilat (EPMA), metakrilna kiselina (MAA), metil metakrilat (MMA),
- polimeri i kopolimeri – etil/vinil acetat (E/VAC), maleat polietilen (MAPE), maleat polipropilen (MAPP) [102], polivinil acetat (PVAC), stiren-etilen-butilen-stiren/maleat anhidrid (SEBS-MA).

Neorganski vezujući agensi najverovatnije deluju kao antivezujući agensi koji uklanjaju površinsku polarnost drvenih vlakana i na taj način poboljšavaju kompatibilnost između drvenih vlakana i polimera. Poznat je natrijum silikat Na_2SiO_3 .

Organsko-neorganski vezujući agensi imaju složenu hibridu strukturu, a po funkciji su između organskih i neorganskih vezujućih agensa. Njihovu vezujuću aktivnost determiniše organski deo. Ovde spadaju sledeće grupe vezujućih agensa:

- silani,
- titani.

2.6 Postupci proizvodnje kompozita sa prirodnim vlaknima

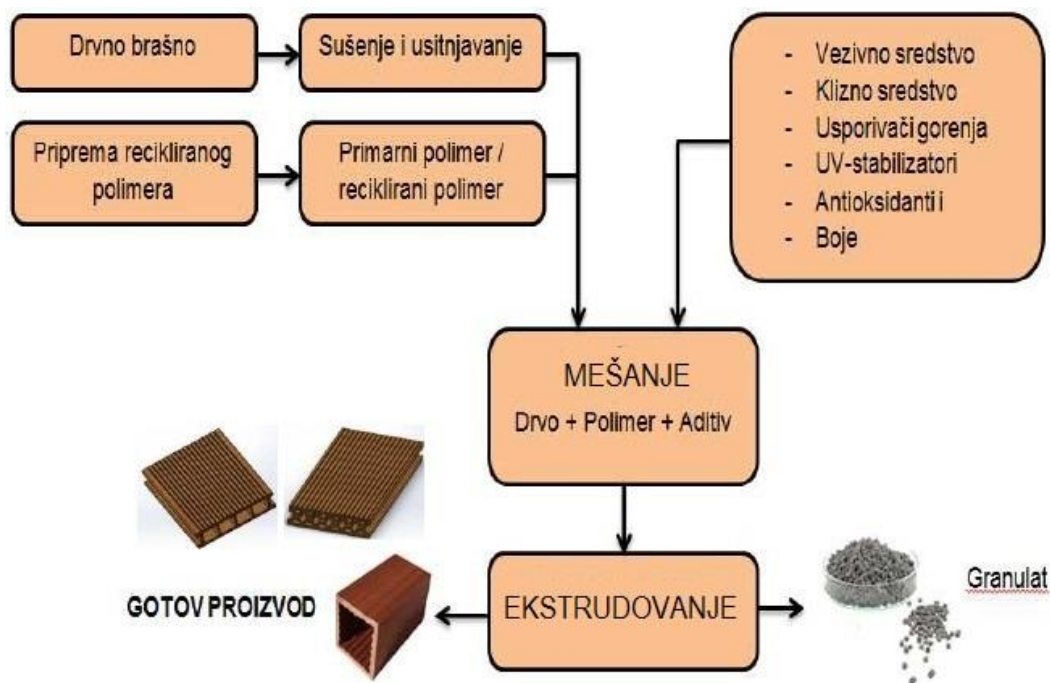
Proizvodnja WPC se zasniva na proizvodnim tehnologijama polimerne industrije [31, 103]. Nezavisno od procesne opreme, celokupni proces se može podeliti na seriju osnovnih koraka- unos, umešavanje, sjedinjavanje i formiranje. Pored toga, treba napraviti razliku između samostalnih (serijskih) i kontinuiranih operativnih tehnologija. Unošenje granulata polimera, čestica punioca i dodatnih aditiva mora biti precizno i odgovarajuće brzine. Ovo može predstavljati izazov ako se drvo koristi kao punilac. Ukupna gustina određenog drveta može se kretati od 70 do 350 kg/m³ [103]. Vlaknasti materijali pokrivaju čestice donjeg, i brašna na gornjoj strani ovog opsega. Umešavanje sastojaka može se izvršiti kao samostalni proces sa mešaćima za grejanje i hlađenje, često u procesu obrade polivinilhlorida, pri čemu temperature ostaju ispod tačke topljenja polimera i proizvodi se homogena granularna suva mešavina.

Drvo-plastični kompoziti se mogu dobiti jednim od sledećih procesa:

- ❖ ekstruzija (extrusion),
- ❖ injektovanje (injection molding),
- ❖ presovanje (compression molding),
- ❖ termičko oblikovanje (thermal forming).

2.6.1 Ekstruzija

Za proizvodnju profila drvo-plastičnih kompozita najviše se primenjuje ekstruzija [104, 105]. Za operacije izrade postoje različite vrste ekstrudera, npr. ekstruderi sa jednim pužnim vijkom ili ekstruderi sa dva pužna vijka, sa paralelnim osama pužnog vijka ili sa osama pod uglom. Postupak proizvodnje drvo-plastičnog kompozita šematski je prikazan na slici 2.7.



Slika 2.7 Šematski prikaz postupka proizvodnje profila iz drvo-plastičnih kompozita

Da bi se omogućilo efikasno mešanje sa polimerom i efikasna izlazna brzina ekstrudera, drveno brašno i vlakna treba da budu suvi i to sa manje od 1 % vlažnosti. Uklanjanje vlage iz drvnog brašna može se obavljati na nekoliko načina, uključujući korišćenje grejača pre unošenja u ekstruder, dok se češće koriste rotacione peći za sušenje, i to je potencijalno najodgovorniji deo operacije ekstrudiranja. Mnogi proizvođači drvo-plastičnih kompozita kupuju drveno brašno sa sadržajem vlage od 5-8 %, dok neki od proizvođača iz drvne industrije i preradom dobijaju svoje sopstveno drveno brašno. Vrste drveta koje se koriste variraju u zavisnosti od lokalnih izvora sirovina, međutim, ne smeju uticati na svojstva konačnog proizvoda. Određene vrste drveta mogu uticati na proces ekstrudiranja zbog isparavanja koja se oslobađaju tokom procesa proizvodnje.

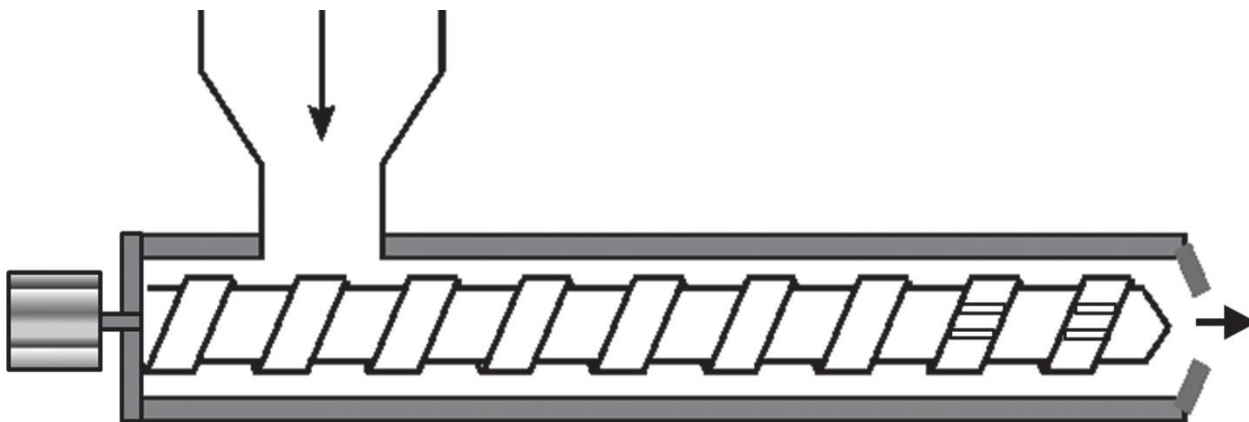
Ekstruder je mašina, odnosno, glavni element sistema, na kojoj se vrši prerada drveta, plastike i aditiva. Glavni zadatak ekstrudera je da topi polimer i da meša komponente drveta, plastike i aditiva u procesu mešanja. Takvu smesu materijala ekstruder istiska kroz mlaznicu. Tipični ekstruder sa pužnim vijkom sastoji se od priključaka, modularnih komora, vijka, menjača, jedinice za grejanje i hlađenje i centralizovane

upravljačke jedinice za podešavanje brzine ekstruzije, brzine punjenja, temperature i drugih parametara procesa. Sistem ekstrudera sa pužnim vijkom, uključujući vijke i cevi, ključna je komponenta ekstrudera, koja pomaže u mešanju, devolatilizaciji, u kojoj se odvijaju reakcije širokog spektra plastičnih aplikacija. Komore obezbeđuju pristup za unos, ventilaciju, sporedne produkte i dodavanje tečnosti. Svaka komora zagreva se sa pojedinačnom kontrolnom jedinicom za regulaciju temperature, i svaka, interno, ima skladište za hladjenja velike gustine. Rotirajući vijci prenose dovoljnu silu smicanja kao i energiju za mešanje komponenti i kontinualno proizvode blendu u komori [106].

Ekstruzionij vijak obično se sastoji od tri zone duž aksijalnog pravca: (1) zona skladištenja pred ekstruziju, (2) zona topljenja i (3) zona za ubrizgavanje [107]. U zoni skladištenja, pred ekstruziju, polimeri i punioci su obično u čvrstom stanju. U zoni topljenja većina polimera se topi, a punioci i deo polimera ostaju u čvrstom stanju. Punioci omekšavaju pri visokoj temperaturi, čime se formira plastični protok sa rastopljenim polimerom u komori za mešanje. Pod pumpnim delovanjem vijka, blende se komprimuju u svakoj vijčanoj komori. Na kraju, omekšani punioci su pojedinačno okruženi potpuno rastopljenim polimerom, čime se formira kontinualna blenda vlakno-matrica. Ova blenda se pumpa prema injekcionom kalupu, ekstruzionom kalupu, ili je povezana sa granulatorom nakon hlađenja vazduhom ili vodom [106].

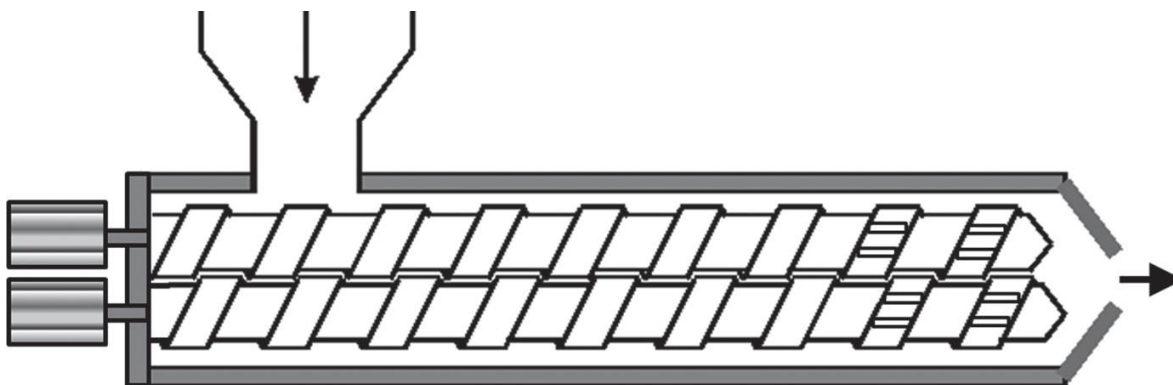
Ekstruderi se obično dele na one sa jednostrukim i dvostrukim vijkom. Oba sistema se dosta koriste za prerađivanje vlakana i polimernih kompozita. Ekstruder sa jednim pužnim vijkom je najjednostavniji i u njemu se samo jedan vijak koristi unutar cevi ekstrudera (slika 2.8). Cilj procesa ekstruzije sa jednim vijkom je proizvesti pritisak u polimernoj blendi tako da se može ekstrudovati kroz matricu ili injektovati u kalup. U njemu se odvijaju faze topljenja i doziranja materijala kao i strujanje i odvođenje isparavanja nastalih u obradi. Materijal koji se najčešće koristi za ovaj tip ekstrudera je pelet sastavljen od drvnih vlakana i polimera, a koji je prethodno osušen u peći. Materijal se obično dovodi gravitacionom silom iz spremnika materijala. Za ekstrudere sa jednim vijkom (SingleScrewExtr), odnos između dužine i prečnika (L/D) se kreće od 20 do 30 [6]. Prednosti ekstruzije sa jednim vijkom su visok pritisak prilikom ekstruzije i finansijski su pristupačniji u odnosu na ekstrudere sa dva vijka. Nedostaci ekstrudera sa jednim vijkom su

ograničena sposobnost samočišćenja i mešanja, niska fleksibilnost i selektivni unos materijala, niža produktivnost, potreba za sistemom za sušenje, mogućnost pregrejavanja pužnog vijka usled visokog broja obrtaja, otežano održavanje niske temperature topljenja i visokog pritiska na glavi ekstrudera.



Slika 2.8 Šema ekstrudera sa jednim vijkom u sistemu [79]

Ekstruderi sa dva pužna vijka dele se na one koji se kreću u istom smeru i suprotnom smeru u odnosu na pravac kretanja vijka.



Slika 2.9 Šema ekstrudera sa dva pužna vijka u sistemu [79]

Prema vrsti kontakta dvostruki pužni vijci se dele na tri tipa: razdvojene, tangencijalne i međusobno povezane. Pored toga, konfiguracije samih vijaka mogu se menjati pomoću naprednih prenosnih elemenata, obrnutih prenosnih elemenata, blokova za mešanje,

elemenata za mešanje i drugih promena elemenata, kako bi se postigle posebne karakteristike mešanja. Ekstruzija sa dvostrukim vijkom se obimno koristi za mešanje, sjedinjavanje ili reagovanje polimernih materijala. Odnos L/D može da varira od 39 do 48 u skladu sa modularnom konstrukcijom [108]. Prednosti ekstruzije sa dva vijka uključuju visoku mogućnost mešanja, veliku fleksibilnost, visoku propusnost i samočišćenje, a njegovi nedostaci su niski pritisak i visoki troškovi.

Ekstruder sa dva kontra-rotirajuća pužna vijka se najčešće koristi kada se kao materijal koriste toplotno osetljivi polimeri kao što je kruti PVC, kod niske temperature istiskivanja drvnih vlakana i polimera, kod odvojenog dovođenja drvnog brašna i polimera, kao i kod materijala kod kojih je otežano unošenje u ekstruder. Ekstruder sa dva kontra-rotirajuća pužna vijka može biti sa paralelnom i konusnom konfiguracijom vijaka. Priprema materijala uključuje sušenje drvnih vlakana i mešanje sa polimerom i aditivima. Priprema materijala uključuje sušenje drvnih vlakana i mešanje sa polimerom i aditivima. Topljenje i mešanje materijala se odvija u cevastoj komori za zagrevanje i pomoću pužnog vijka za mešanje, dok se odvođenje vlage izvodi preko otvora za ventilaciju. U nekim postupcima primenjuju se ekstruderi gde je prvi ekstruder za mešanje, a drugi za protiskivanje materijala.

Koekstruzija je postupak u kome se dva ili više polimerna materijala ekstruduju i umešavaju u jednom cilindričnom spremištu kako bi se formirala jedna višeslojna struktura koja može dati ravne, prstenaste ili jezgro-šuplje profile. Ekstruderi sa jednim i ekstruderi sa dva pužna vijka kao i njihova kombinacija mogu se koristiti u sistemu koekstruzije. Ona je postala jedna od najnaprednijih tehnologija obrade plastike u stvaranju višeslojnih kompozita sa različitim karakteristikama komplementarnih slojeva i stvaranjem izuzetno "podesivih" svojstava finalnih proizvoda. Na primer, ciljna kompozitna svojstva, kao što su blokiranje kiseonika i vlage, barijera i izolacija, kao i mehanička svojstva mogu biti postignute inkorporiranjem jednog ili više slojeva sa ciljnim svojstvima. Pored toga, koekstruzija može znatno smanjiti utrošak materijala i proizvodne troškove i pomoći u recikliranju korišćenog materijala. Zbog ovih prednosti, tehnologija koekstruzije se naveliko koristi prilikom pripreme plastičnih kompozitnih filmova i panela i oblaganja

raznih cevastih oblika. Ono što je nama najznačajnije jeste to da je koekstruzija prepoznata kao odlična metoda za procesiranje WPC [109].

2.6.2 Injektovanje

U postupku injektovanja za termoplastične materijale i njegove kompozite [110, 111], granulirana sirovina se tipično napaja kroz spremište u zagrejanu cev sa pužnim vijkom. Vijak potiskuje zagrejeni materijal sa smanjenim viskozitetom napred, umešava i homogenizuje toplotne i viskozne raspodele materijala. Kada se prikupi dovoljno materijala, sakupljeni materijal, poznat kao “punjenje”, ubrizgava se pod visokim pritiskom i brzinom u kalup. Materijal unutar kalupa se hladi, pod konstantnim pritiskom, upotrebom rashladnih linija kojim cirkuliše voda ili ulje iz termo-cirkulatora. Vijak se kreće napred/nazad i uzima materijal za sledeći ciklus. Kada se postigne potrebna temperatura, otvara se kalup, a deo se odbaci, zatim se kalup zatvara i proces se ponavlja.

2.6.3 Presovanje

Oblikovanje toplim presovanjem je proces u kom se zagrejeni polimer/kompozit komprimuje u predgrejanom kalupu, preuzimajući oblik kalupa. Do očvršćavanja dolazi zbog toplote i pritiska koji se primenjuje na materijal [111]. Tokom ovog procesa, prethodno pripremljena količina polimera pomešana sa aditivima i puniocima postavlja se u donju polovinu kalupa. Pripremljeni material za kalup može biti u obliku praha, peleta i formiranih ili neformiranih “pasta”. Materijal za presovanje se obično zagreva pre postavljanja u kalup.

Prethodno zagrejeni polimer postaje mekši što rezultuje skraćenim vremenom presovanja. Gornja polovina kalupa se pomera nadole, pritiskom na materijal koji se presuje, potiskujući ga da popuni kalup. Kalup, na koji deluje prethodno podešena temperatura, obezbeđuje unakrsno povezivanje polimera u kompozitu. Posle isteka zadatog vremena presovanja kalup se otvara i presovani uzorak se uklanja iz njega pomoću alata za vađenje uzorka u zavisnosti od modela i vrste kalupa. Ako se oblikuje termoreaktivni materijal, kalup se može otvoriti i pri dostignutoj temperaturi ostakljivanja, termoreaktivni uzorci održavaju svoj oblik i dimenzije pod ovim uslovima.

2.6.4 Termičko oblikovanje

Termičko oblikovanje je proces koji se koristi za oblikovanje termoplastičnih ploča u manje, termoformirane delove. Osnovne korake uključuju [112]:

- grejanje termoplastične folije dok ne omekša;
- kontrolisanje vrućeg i protopljenog materijala protiv kontura kalupa pomoću mehaničkog (mehaničko termoformiranje), vazdušnog (termoformiranje pritiskom) ili vakuumskog (vakuumskog termoformiranja) pritiska;
- držanje protiv kalupa i omogućavanje hlađenja, čime zadržava oblik plastike.

Termoformiranje tankih dimenzija primarno se koristi za proizvodnju čaša za jednokratnu upotrebu, činija, poklopaca, pločica, loptica, kutija za pakovanje hrane i drugih proizvoda za prehrambenu, medicinsku i opštu maloprodajnu industriju. Termoformiranje debljih ploča obuhvata različite delove kao što su vrata i paneli za vozila, frižideri, kreveti za komunalna vozila i plastične palete. Prednosti ovog procesa su niska cena mašine za proizvodnju, niske temperature rada, niska cena kalupa, nizak pritisak za oblikovanje, veliki delovi koji se lako formiraju i brzo sklapaju u kalupe. Nedostaci uključuju visoke troškove sirovine (forma termoplastičnih ploča), dosta otpada, ograničeni oblici dobijanja delova, nejednaka debljina zidova dobijenog proizvoda i visoki unutrašnji napon gotovih delova/proizvoda.

3. METODE KARAKTERIZACIJE DRVO-PLASTIČNIH KOMPOZITNIH MATERIJALA

Najčešće korišćene metode za ispitivanje efikasnosti procesuiranih drvo-plastičnih kompozitnih materijala, koje omogućavaju identifikaciju nastalih ključnih veza i mehanička svojstva materijala spadaju infracrvena spektroskopija, skenirajuća elektronska mikroskopija, mehanički testovi zatezanja, savijanja i udara, kao i testovi apsorpcije vode ispitivanih uzoraka.

3.1 Metode mikrostrukturne analize- Skenirajuća elektronska mikroskopija (SEM)

Mikroskopi kod kojih postoji mogućnost programiranog pomeranja elektronskog snopa (skeniranja) po površini posmatranog objekta i koji formiraju lik objekta na bazi reflektovanog snopa elektrona, nazivaju se skenirajući elektronski mikroskopi ili skraćeno SEM [113, 114]. Skenirajuća elektronska mikroskopija je postala nezamenljiva u proučavanju struktura materijala, dajući precizan uvid u njihovu morfologiju. Promene u morfologiji mogu ukazivati na hemijske promene u posmatranom uzorku, na vrstu interakcija između matrice i ojačanja, mehanizam ojačavanja matrice pri lomu, kao i na vrstu loma koji se odvija u kompozitu. Skenirajuća elektronska mikroskopija predstavlja osnovnu metodu za vizuelnu evaluaciju kvaliteta početnih i formiranih drvo-plastičnih materijala.

Zbog vrlo uskog elektronskog snopa, SEM mikrografije imaju vrlo veliku dubinu u polju što daje karakterističan trodimenzionalni prikaz koristan za razumevanje površinske strukture. Na skenirajućem elektronskom mikroskopu su moguća uvećanja od 10 do 500.000 puta, što je oko 250 puta više od najboljeg svetlosnog mikroskopa. Uočeni elementi na mikrografiji odgovaraju posmatranim detaljima do reda veličine 1 nm. U tipičnom SEM-u, elektronski snop se termojonski emituje sa katodnog filameta od tungstena. Elektronski zrak obično ima energiju od 0,5 do 40 keV. Prilikom interakcije primarnog elektronskog snopa sa uzorkom, elektroni gube svoju energiju u toku skeniranja, to jest, ponavljanog nasumičnog rasejanja elektrona i njihove apsorpcije u takozvanoj interakcionoj zapremini uzorka koja ima oblik kapi i koja seže u dubinu uzorka od 100 nm

do 5 μm . Veličina interakcione zapremine zavisi od energije elektrona, atomskog broja hemijskog elementa u uzorku, kao i gustine uzorka. Razmena energije između elektronskog snopa i uzorka ima za posledicu refleksiju elektrona visoke energije putem elastičnog rasejanja, emisiju sekundarnih elektrona putem neelastičnog rasejanja, kao i emisiju elektromagnetnog zračenja. Svaka od ove tri vrste zračenja može biti detektovana uz pomoću odgovarajućeg tipa detektora. Slika površine uzorka se kod modernih SEM instrumenata vidi na monitoru i može se sačuvati na hard disku računara [115]. Uzorci za SEM moraju obavezno da budu elektroprovodni, jer se neprovodni uzorci pod dejstvom snopa elektrona statički naelektrišu i pomeraju snop, pa izgleda kao da snop beži sa mesta koje se posmatra. Da bi mogli da se posmatraju neprovodni uzorci na njih je potrebno naporiti provodni sloj od ugljenika ili metala koji ne remeti topologiju uzorka.

3.2 Fazna analiza- Rendgensko-difraktometrijska analiza- XRD

XRD spada u nedestruktivne tehnike koje daju informacije o kristalografskoj strukturi, hemijskom sastavu i fizičkim svojstvima materijala i tankih filmova [116].

Metoda se zasniva na Bregovom zakonu iz koga proizilazi da se merenjem ugla sjaja θ pri poznatoj talasnoj dužini λ upadnog X-zraka koji pada na kristal može odrediti rastojanje d između ravni koje sadrže strukturne elemente kristala [117].

Do difrakcije dolazi samo za određene vrednosti reda refleksije n (1, 2, 3,...) i ugla sjaja θ . Zbog velikog broja mogućih položaja koje zrna u prahu materijala mogu da zauzmu može se očekivati da će samo izvestan broj atomskih ravni u tim zrnima biti paralelan sa površinom. Skeniranjem materijala pri promeni ugla θ od 0 do 90° za očekivati je da će se naći svi uglovi pri kojima dolazi do difrakcije, a svaki od ovih uglova je vezan za različito atomsko rastojanje d preko koga se konačno mogu dobiti podaci o kristalnoj strukturi i veličini elementarne ćelije.

Uređaj radi na Bragg-Braetano-vom principu i može biti izveden u geometriji $\theta - \theta$ ili 2θ . Sastoji se od rendgenske cevi kao izvora monohromatskog zračenja koja u zavisnosti od geometrije može da se rotira u opsegu od 0 do 90° . Uzorak se postavlja u poseban držač. Za detekciju difraktovanih X-zraka koristi se detektor koji takođe ima mogućnost rotacije u

istom opsegu kao i izvor zračenja. Sklop pomoću koga se rotiraju rendgenska cev i detektor naziva se goniometar. Goniometar registruje vrednosti ugla θ dok detektor meri intenzitet zračenja izražen u jedinicama (broj/sekund) dobijene informacije o vrednosti ugla θ i intenzitetu odbijenog zračenja prosleđuju se do sistema za akviziciju i obradu podataka - računara.

Nakon skeniranja ispitivanog materijala odnosno uzorka dobija se grafička zavisnost intenziteta zračenja u funkciji ugla θ ili 2θ što zavisi od geometrije uređaja. Za vrednost ugla 2θ svakog difrakcionog maksimuma pomoću Bregove jednačine moguće je izračunati vrednost rastojanja d .

Pošto svako jedinjenje sa istom kristalnom strukturom daje isti difrakcioni spektar ovi spektri služe kao sredstvo za identifikaciju prisutnih supstanci. Spektri organskih i neorganskih supstanci se čuvaju u bazama ICDD-a (International Center Diffraction Data) Internacionalnog centra difrakcionih podataka koji je ranije bio poznat kao JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standards). Poređenjem dobijenog spektra sa postojećim spektrima u bazi omogućena je relativno jednostavna identifikacija.

3.3 Infracrvena spektroskopija sa Furijeovom transformacijom (FTIR)

Kao osnovna metoda za identifikaciju stabilnosti polaznih komponenata i nastalih hemijskih veza koristi se infracrvena spektroskopija sa Furijeovom transformacijom [118]. Kada se kroz prostor ispunjen nekom supstancom (u bilo kom agregatnom stanju) propusti snop infracrvenog (IC) zračenja, koji se zatim optičkom prizmom (ili rešetkom) razloži na monohromatske komponente, primećuje se (pomoću odgovarajućeg detektora) da na pojedinim frekvencijama dolazi do većeg ili manjeg slabljenja jačine svetlosti zbog selektivne apsorpcije IC zračenja od strane molekula koji sa tim zračenjem dolaze u dodir. Izvor može biti ili infracrveni laser promenljive frekvencije ili izvor kontinualnog spektra. Nakon prolaska kroz uzorak, ako je korišćen kontinualni spektar, propušteni snop ulazi u monohromator. Njegova je uloga da rasipa svo zračenje, osim zračenja one frekvencije koja se istražuje. To zračenje fokusira se na detektor. Detekcija propušenog zračenja i merenje njegovog intenziteta obavlja se danas pomoću bolometra ili TGS-detektora (Triglycine

sulfate, TGS ili Deuterated triglycine sulfate, DTGS) i na njega priključenih elektronskih delova, uz korišćenje računara. Treba naglasiti da, za razliku od Ramanove metode, infracrvena spektroskopija registruje isključivo energetske razlike između molekulskih stanja. Infracrvena (IC) spektroskopija uveliko se upotrebljava u analitičkoj hemiji. Pomoću nje je moguće pouzdano odrediti molekule ili funkcionalne grupe. Infracrveni spektar svakog molekula je jednoznačan. Takođe, korišćenjem ove metode, može se iz malih pomaka traka u spektru zaključivati i o odvijanju hemijskih procesa.

3.4 Metode termijske analize

3.4.1 Diferencijalna skenirajuća kalorimetrija- DSC

Diferencijalna skenirajuća kalorimetrija (Differential Scanning Calorimetry) ili skraćeno DSC je metoda ispitivanja termijskih svojstava supstanci koja se bazira na merenju razlike toplotnog fluksa ka uzorku i ka termički inertnom etalonu pri njihovom istovremenom zagrevanju. Pomenute razlike toplotnih flukseva su posledica različitih fizičkih i hemijskih procesa koji su praćeni promenom entalpije, kao što su fazne transformacije (topljenje, ključanje, promena kristalne strukture), desorpcija gasova ili para, različite pirolitičke hemijske reakcije, itd. DSC kao metoda se prvi put pominje u literaturi 1964. godine [119], dok su teorijske osnove ove metode objavljene nešto kasnije [120, 121].

Uređaj poseduje grejač sa mogućnošću programiranog zagrevanja ćelije koji obezbeđuje vrlo homogenu temperaturu u toku eksperimenta po čitavoj zapremini, pri čemu se etalon i uzorak ravnomerno zagrevaju. Ispod mesta gde se postavljaju posudice sa uzorkom i etalom nalaze se dva termopara vezana diferencijalno, od kojih jedan meri temperaturu uzorka a drugi temperaturu etalona. Termopar ispod platforme sa etalom služi za kontrolu i programirano povećanje temperature ćelije. Kada u uzorku počne proces praćen promenom entalpije pojavljuje se temperaturna razlika između uzorka i etalona što izaziva pojavu EMS između dva termopara. U slučaju endotermnog procesa zaostajanje temperature uzorka u odnosu na etalon izaziva povećanje fluksa toplote ka uzorku, dok će egzotermni proces dovesti do smanjenja fluksa.

Konstruktivno rešenje uređaja može biti takvo da se svi faktori koji utiču na toplotni fluks, a koji se poklapaju sa faktorima koji utiču na DTA krivu učine konstantnim ili da on radi u uslovima konstantne nulte razlike temperatura uzorka i etalona. Prvim rešenjem se postiže da između temperaturne razlike uzorka i etalona i toplotnog fluksa između uzorka i etalona vlada proporcionalnost koja omogućuje da se na Y osi pisača uređaja prikazuje razlika temperatura uzorka i etalona u jedinicama toplotnog fluksa dQ/dt dok je X osa temperaturna ili vremenska. Drugo rešenje omogućuje da se meri brzina dovođenja toplote uzorku ili etalonu u zavisnosti od toga da li je proces endoterman ili egzoterman koja je potrebna za održavanje jednakosti temperature uzorka i etalona. Toplota se dovodi preko zasebnih grejača, a struja upotrebljena za dodatno grejanje izaziva otklon pisača po Y osi kalibrisanoj u jedinicama toplotnog fluksa dQ/dt dok je X osa i u ovom slučaju temperaturna ili vremenska.

Pored temperaturnih podataka o odigravanju reakcija i promena entalpija koje daje DSC kriva moguće je izvršiti i njenu kinetičku analizu odnosno ona sadrži podatke za određivanje konstante brzine posmatrane reakcije u funkciji temperature. Ako se u svrhe kinetičke analize DSC pik podeli vertikalama na odsečke jednake širine, pa se sukcesivno odrede ordinate i odgovarajući delovi površine pika prema jednačini:

$$k = \frac{\Delta Y}{S_0 - S} \quad (3.1)$$

moguće je odrediti konstante brzine za različite faze odigravanja reakcije, a odakle se prema Arenijusovoj $k = f(1/T)$ zavisnosti može odrediti i energija aktivacije reakcije. S_0 je ukupna površina pika DSC krive, S je deo površine pika koji odgovara posmatranom momentu odigravanja reakcije.

Energiju aktivacije moguće je odrediti i direktno iz DSC na osnovu jednačine Mejkoka [122]:

$$\frac{\ln a - \ln b}{\frac{1}{T_a} - \frac{1}{T_b}} = -\frac{E}{R} \quad (3.2)$$

gde su a i b ordinate DSC krive pri temperaturama T_a i T_b .

3.4.2 Termogravimetrijska analiza- TGA

Termogravimetrijska analiza se koristi za proveru termičke stabilnosti materijala. Ova metoda može pokazati kinetiku umrežavanja polimera, termooksidativnu stabilnost (starenje), kao i prirodu uticaja inkorporiranih ojačanja u matricu, detektovanjem promena stabilnosti u kompozitu u poređenju sa čistom matricom. Meri se promena mase uzorka sa temperaturom u kontrolisanim uslovima temperature i atmosfere [123, 124]. Temperature komercijalnih uređaja nalaze se u opsegu od sobne temperature do preko 1000 °C, što je i više nego dovoljno za ispitivanje stabilnosti polimernih materijala. Obično se zadaje definisana brzina zagrevanja prilagođena prirodi materijala (dinamičko merenje), mada je moguće raditi ispitivanja i na konstantnoj temperaturi (izotermno merenje). Gas koji se uvodi za održavanje željene atmosfere može biti inertan (azot, argon ili helijum), oksidujući (kiseonik, vazduh) ili redukujući (8–10% vodonika u azotu). Gubitak mase se može podeliti u tri kategorije:

- isparljive komponente, kao što su vlaga, rastvarači i ostali niskomolekulski dodaci – isparavaju u opsegu od sobne temperature do 300 °C,
- sporedni proizvodi reakcija umrežavanja, kao što su voda i formaldehid – isparavaju u opsegu od 100 °C do 250 °C,
- produkti degradacije nastali kidanjem lanaca – isparavaju u opsegu od 200 °C do 800 °C.

Rezultati merenja korišćenjem TGA se prikazuju krivama masa–temperatura/vreme i % mase–temperatura/vreme. Alternativni prikaz promene mase je korišćenjem izvoda promene mase sa temperaturom (diferencijalne termogravimetrijske krive – DTG krive), koje bolje prikazuju male promene mase tipične za polimerne materijale. Identifikacija se vrši promenama na DTG krivoj, poređenjem gotovog materijala sa kontrolnim uzorcima.

3.5 Mehanička ispitivanja materijala

3.5.1 Zatezna čvrstoća vlakana

Ovo je najvažnija i najčešće upotrebljavana metoda ispitivanja materijala [125]. Testom zatezanja merimo otpor materijala prema statičkim, konstantnim silama, koja

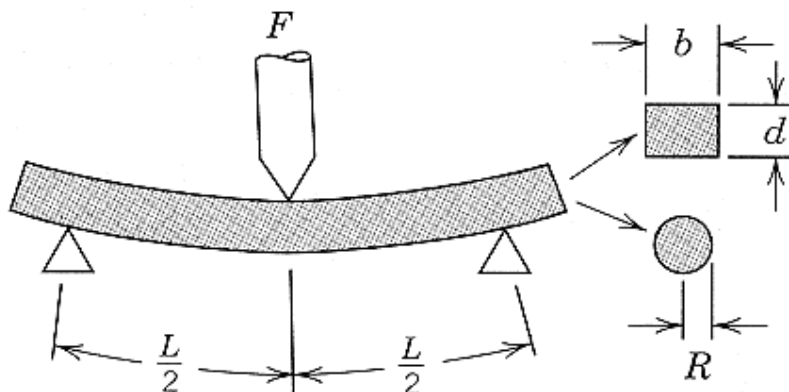
izazivaju zatezna naprezanja u materijalu. Princip se sastoji u tome da se optereti merni uzorak, koja se delovanjem sila razvlači sve do kidanja. Za vreme opterećenja konstantno se mere sile koje deluju na uzorak i njegovo izduženje. Ispitivanjem zatezne čvrstoće mogu se dobiti podaci o čvrstoći i savitljivosti materijala [125].

Vlakno se pričvrsti u čeljusti mašine koja uobičajeno ima hidraulički pogon, a naziva se kidalica zbog toga što se eksperiment završava prekidom vlakna. Kidalica ima poseban uređaj, koji automatski registruje podatke. Sila F se konstantno meri i posebnom napravom se iscertavaju izduženja Δl , koja zavise od veličine sile F . Deljenjem opterećenja F s presekom vlakna pre ispitivanja A_0 , dobijamo naprezanje u materijalu σ , koje odgovara opterećenju:

$$\sigma = \frac{F}{A_0} = \frac{4F}{\pi d^2} \quad (3.3)$$

3.5.2 Ispitivanje na savijanje

Mehanička svojstva keramike i stakla kao krutih materijala ispituju se uglavnom savijanjem i na pritisak, a veoma retko istezanjem. Probni uzorak za ispitivanje savijanjem je štap pravougaonog ili okruglog poprečnog preseka, postavljen na dva oslonca koja se nalaze na određenom međusobnom rastojanju i koji je na sredini opterećen silom (slika 3.1). Tipičan dijagram deformacije dobijen pri ovakvim ispitivanjima stakla i aluminijum-oksidge keramike dat je na slici 3.2 [126].



Slika 3.1 Ispitivanje na savijanje u tri tačke [126]

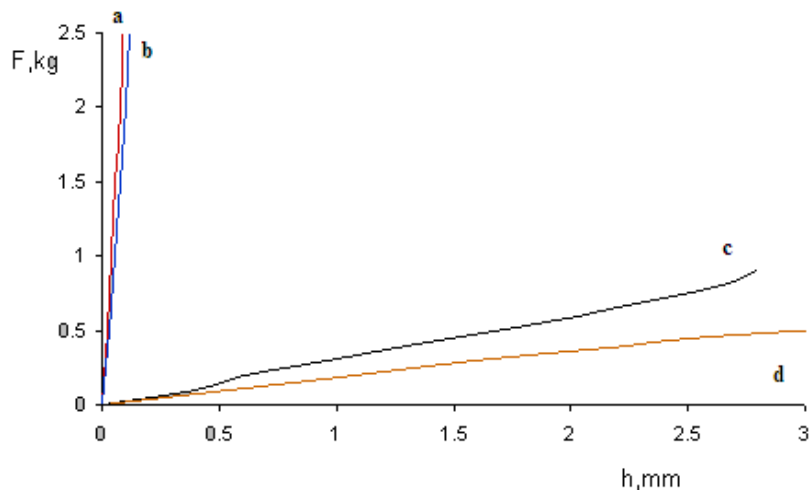
Savojna čvrstoća se izračunava prema sledećoj jednačini:

$$\sigma = \frac{M c}{I} \quad (3.4)$$

gde je M maksimalni moment savijanja, c rastojanje od ose uzorka, I moment inercije, F opterećenje. Za pojedine geometrije uzorka vrednosti pojedinih parametara dati su u tabeli 3.1.

Tabela 3.1 Vrednosti parametara za pojedine geometrije uzoraka

Poprečni presek epruvete	M	c	I	σ
Pravougaonik	$FL/4$	$d/2$	$bd^3/12$	$3FL/2bd^2$
Krug	$FL/4$	R	$\pi R^4/4$	$FL/\pi R^3$



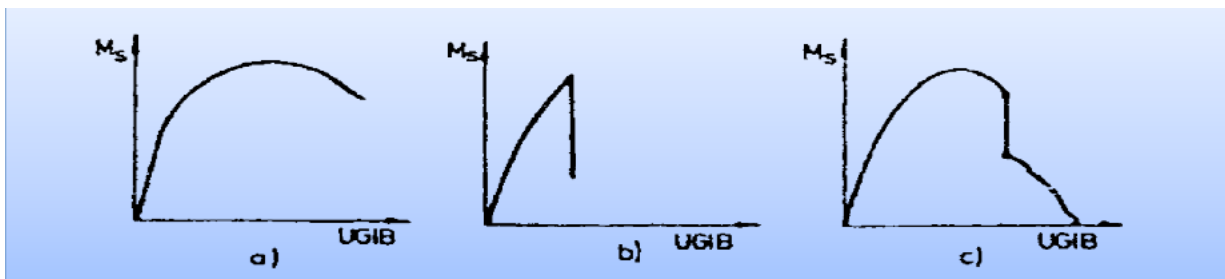
Slika 3.2 Dijagram savijanja u tri tačke za različite materijale iste geometrije: a) mesing; b) aluminijum; c) bukva; d) polietilen visoke gustine

Ispitivanje savijanjem izvodi se na krtnim materijalima obzirom na to da kod njih nastaje lom pri ispitivanju, pa je moguće odrediti savojnu čvrstoću. Ovo ispitivanje se izvodi vrlo često premda je veći broj mašinskih delova opterećen na savijanje. Pri savijanju, u različitim zonama ispitivane epruvete nastaju naponi, počev od jednoosnog zatezanja, do jednoosnog pritiska.

Ispitivanjem na savijanje krtnih materijala, kod kojih nastaje lom epruvete, određuje se: savojna čvrstoća, ugib pri prelomu, krutost i faktor savijanja. Savojna čvrstoća, predstavlja količnik maksimalnog momenta savijanja, i otpornog momenta koji karakteriše poprečni presek ispitivane epruvete.

Pri ispitivanju savijanjem plastičnih materijala neće nastati lom epruvete, tako da se ne može odrediti savojna čvrstoća, već se samo na osnovu dijagrama savijanja može odrediti tehnička granica tečenja pri savijanju na osnovu uslovno usvojene trajne deformacije od 0,2 %.

Na osnovu izgleda dijagrama moment savijanja – ugib, može se suditi o sklonosti materijala prema krtom lomu, što ilustruje Slika 3.3.



Slika 3.3 Dijagram zavisnosti moment savijanja-ugib

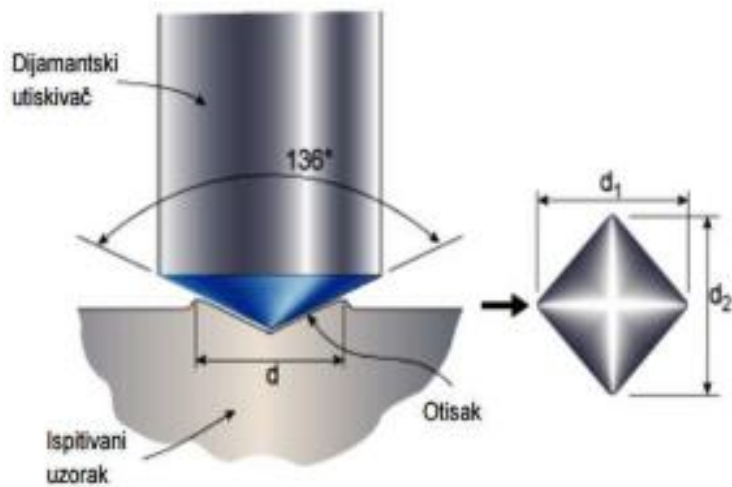
Kod ispitivanja krtnih materijala (Slika 3.3 b)), nastaje nagli pad momenta savijanja, odnosno spoljnog opterećenja, a prskotina se veoma brzo prostire kroz ceo poprečni presek. U slučaju ispitivanja žilavih materijala (Slika 3.3 a)), postepeni pad momenta, nastaje nakon postizanja maksimalnog momenta savijanja, obzirom na to da se stvorena prskotina postepeno (žilavo) širi, sve do potpunog razdvajanja delova epruvete. U slučaju ispitivanja materijala koji se ne mogu svrstati ni u žilave ni u krte materijale dijagram savijanja ima poseban izgled (Slika 3.3 c)). Tako, povećanjem momenta savijanja

postepeno raste ugib sve do postizanja ugiba pri kome se javlja centralna prskotina, što odgovara maksimalnom momentu savijanja. S obzirom da se stvorena prskotina postepeno širi, to kriva savijanja iza maksimalnog ugiba ima kontinualan oblik, odnosno moment savijanja postepeno opada. U jednom trenutku stvaraju se uslovi za razvoj krte prsline, odnosno prskotina se ne širi postepeno već veoma brzo, što odgovara lomu krskog materijala.

3.5.3 Vickersova metoda ispitivanja mikrotvrdoće drvo-plastičnog kompozita

Tvrdoća se definiše kao otpor koji materijal pruža prilikom prodora drugog, tvrdog materijala (utiskivača) u njegovu površinu [127, 128]. Ispitivanje tvrdoće materijala je jednostavna, brza i nedestruktivna tehnika, koja se dugo koristi za ispitivanje svih materijala i kontrolisanju njihovog kvaliteta. U zavisnosti od oblika utiskivača, materijala od kog je napravljen, opsega primenjene sile i vremenu i načina opterećenja postoji više metoda merenja tvrdoće. Ako posmatramo dimenziono, po skali primenjenog opterećenja može se govoriti o makro-, mikro- i nano-tvrdoći. Ispitivanje tvrdoće može biti statičko ili dinamičko. Statičke metode se najčešće koriste i to su ispitivanja tvrdoće: po Brinelu (Brinell), Vickersu (Vickers), Knupu (Knoop) i Rokvelu (Rockwell) i u zavisnosti od primenjene metode, tvrdoća se izražava kao HB, HV. U novijoj literaturi jedinica kojom se izražava tvrdoća je GPa ili N/m^2 . U ovoj doktorskoj disertaciji korišćenja je Vickersova metoda merenja tvrdoće, o kojoj će biti više reči u tekstu koji sledi.

Vickersov utiskivač ima oblik piramide, sa kvadratnom osnovom i uglom između naspramnih stranica od 136° . Na slici 3.4 je prikazana šema utiskivanja utiskivačem (a) i projekcije Vickersovog i Knupovog utiskivača (b).



Slika 3.4 a) šema utiskivanja utiskivačem; b) projekcija Vickersovog i Knupovog utiskivača [129]

Opseg primenjene sile kod Vickersovog utiskivača zavisi od vrste i dimenzije materijala. U zavisnosti od primenjenog opterećenja postupci utiskivanja se dele na makro ($F > 10 \text{ N}$), mikro ($F < 10 \text{ N}$; $h > 200 \text{ nm}$) i nanoutiskivanja ($F < 300 \text{ mN}$, $h < 200 \text{ nm}$). Pretpostavlja se da nakon prestanka dejstva opterećenja i uklanjanja utiskivača ne dolazi do elastične reakcije materijala u vidu oporavka/relaksacije, međutim to nije tačno, materijal daje elastični odziv i kao posledicu promenu izgleda otiska ili deformaciju utisnute dijagonale. Pomenuti efekat je vidljiv kod određivanja tvrdoće kompozita (film+podloga) gde se uočava elastično-plastični odgovor i filma i podloge. U idealnim slučajevima otisak ima kvadratni oblik sa identičnim vrednostima dijagonala, ali u realnosti kod mnogih materijala se javlja deformisani otisak sa nesimetričnim dijagonalama, što otežava merenje i određivanje tvrdoće. Ustaljeno pravilo je: Indentacija se nikada ne izvodi na krajevima uzoraka zbor efekta “ivice” i razmak između dva otiska mora biti veći od 3 veličine dijagonale otiska. Iz tog razloga test utiskivanja se ponavlja više puta i uzima se srednja vrednost izmerenih dijagonala, a površina otiska kao projektovana.

Tvrdoća se računa po sledećoj formuli:

$$H = 0.01854 * P * d^{-2} \quad (3.5)$$

gde je P je opterećenje u (N), a d srednja vrednost izmerene dijagonale otiska u (m). Koeficijent 0,01854 se odnosi na geometriju Vickersovog utiskivača.

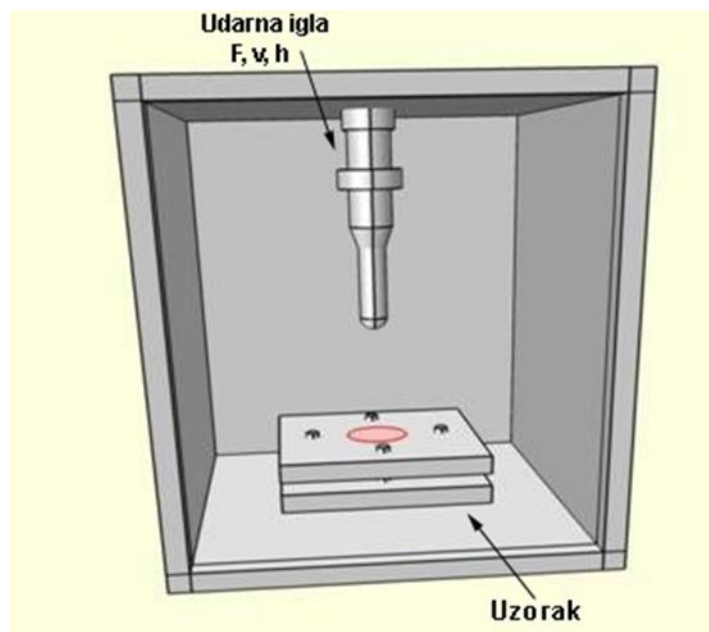
3.5.4 Ispitivanje na udar

Ispitivanje udarom je opšte poznata i široko korišćena tehnika za proučavanje udarne čvrstoće i žilavosti materijala. Na uzorak se primenjuje trenutno opterećenje, padom udarača ili udarom klatnom. Najpoznatiji testovi udarom su: Šarpijevo klatno, Izodovo klatno i teg koji slobodno pada. U novije vreme pojavili su se uređaji kod kojih je moguće kontrolisati brzinu udara i dubinu prodora u materijal korišćenjem računara. Na ovaj način se zapravo kontroliše energija udara. U pitanju je uređaj na kome je moguće podešavati brzinu udara najčešće u opsegu od 0,001 m/s (udari veoma niske brzine) do 20 m/s (udari visoke brzine), što omogućava preciznu kontrolu energije udara. Vrh udarača je polusferičan, definisanog prečnika i poseduje ugrađeni senzor sile. Uređaj istovremeno meri više različitih parametara: vreme, poziciju udarača, tj. posredno aksijalnu deformaciju uzorka, otpornu silu i temperaturu. Na osnovu izmerenih parametara, proračunava i beleži ukupnu apsorbovanu energiju udara, energiju apsorbovanu pri maksimalnoj sili i brzinu udarača. Uređaj je povezan sa računarom koji vrši kontrolu rada i koji ima svoju A/D karticu. Vreme uzorkovanja može se podesiti u opsegu od 500 ns do 500 s, a broj prikupljenih merenja na 4000, 8000 ili 12000 mernih tačaka. Standardizovane veličine uzorka koje se mogu testirati su ograničene na sledeće vrednosti: 60x60 mm, 100x100 mm i 140x140 mm, a debljina uzorka ne može biti veća od 8 mm, odnosno manja od 2 mm.

Pre ispitivanja, uzorak je neophodno postaviti na odgovarajući donji nosač i fiksirati ga pomičnim gornjim nosačem. Nosači vrše stalnu silu od približno 3,5 kN na ivice uzorka koje se nalaze ispod nosača. Na ovaj način, jedan deo uzorka postaje fiksiran (statičan), a samo jedan deo uzorka, onaj koji odgovara otvorenoj površini nosača, postaje zona

deformacije usled udara. Nosači takođe mogu imati različite unutrašnje prečnike. Za uzorak najmanjih dimenzija, prečnik slobodne površine nosača je 40 mm, dok je za uzorak najvećih dimenzija prečnik slobodne površine nosača moguće podesiti na najviše 100 mm. Uređaj za testiranje udarima opremljen je i termostatičkom komorom koja omogućava testiranje uzoraka na različitim konstantnim temperaturama u opsegu od $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ do $+150\text{ }^{\circ}\text{C}$, zahvaljujući ugrađenim grejačima i hladnjacima koji vrše postizanje željene temperature i njeno održavanje na toj vrednosti u dužem vremenskom intervalu. Tako je moguće testirati uticaj hlađenja i zagrevanja na udarna svojstva materijala.

Slika 3.5 ilustruje uređaj za udar kontrolisanom energijom sa pozicioniranom udarnom iglom i postavljenim uzorkom.



Slika 3.5 Šema uređaja za udar kontrolisanom energijom [130]

3.6 Merenje apsorpcije vode

Sadržaj vlage u drvetu je skoro bez izuzetka definisan na suvoj osnovi, kao što je prikazano u jednačini:

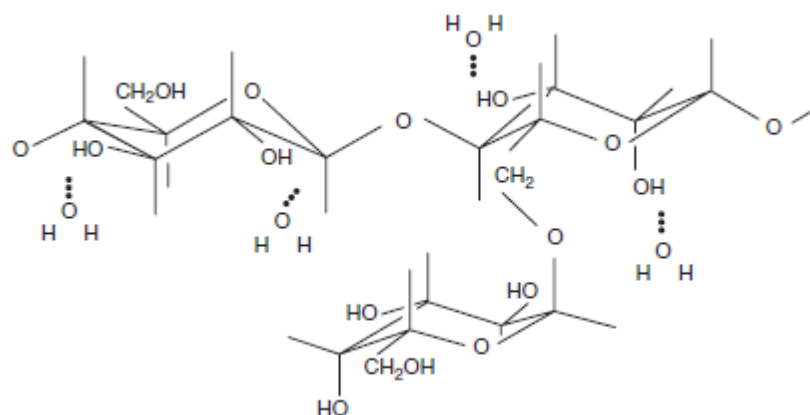
$$M = \left(\frac{W_M - W_0}{W_0} \right) 100 \quad (3.6)$$

gde je M - sadržaj vlage nakon starenja u vodi, W_M - masa uzorka posle starenja (masa vlažnog uzorka), i W_0 - masa početnog (sušenog) uzorka. Određivanje sadržaja vlage merenjem mase uzorka, zatim sušenjem u sušnici, pa ponovnim merenjem, poznato je kao gravimetrijska metoda. Sušenje se odvija na $103 \text{ }^\circ\text{C} \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$, kao što je propisano standardom ASTM D-4442 [131]. Masa sušenog uzorka se određuje kada uzorak dostigne približno konstantnu masu, odnosno kada nema primetne promene mase tokom interval od 2 sata sušenja [131].

Higroskopski materijal je materijal koji je sposoban da privuče vlagu iz okolne atmosfere. Ovo je reverzibilna interakcija koja zavisi od temperature, vlage u vazduhu (obično izražena kao relativna vlažnost) i stepena higroskopnosti (kapaciteta privlačenja vode) materijala. Higroskopska priroda drveta i drugih lignoceluloznih materijala prvenstveno se pripisuje prisustvu hidroksilnih ($-\text{OH}$) grupa koje su deo prirodnih organskih polimera koje sadrži ćelijski zid. Prvenstveno su hemiceluloze te koje diktiraju higroskopnost, zbog njihove kratke, razgranate, otvorene strukture i njihove lokacije na površini mikrofibrila, što dovodi do dostupnosti $-\text{OH}$ grupa za sorpciju vlage. Celuloza, iako bogata sadržajem $-\text{OH}$ grupa, manje je higroskopna nego što se može zaključiti iz njene hemijske strukture, zbog inter- i intra- molekularnog vezivanja unutar celuloznih mikrofibrila, što sprečava apsorpciju vlage u kristalne celulozne oblasti. Lignin se smatra nisko higroskopnim, ili hidrofobnim, tj. “odbija” vodu.

Upijanje i oslobađanje higroskopno vezane vode se odvija putem formiranja i raskidanja vodoničnih veza između polimera drveta i molekula vode. Vodu, u obliku pare, privlače i vezuju $-\text{OH}$ grupe drveta, poznatije kao sorpciona mesta (slika 3.6). Ovo je dinamičan proces koji zavisi od temperature i relativne vlažnosti okoline. Ovaj proces je

fundamentalno vođen gradijentom slobodne energije, i kao takav je proces koji traži ravnotežu. S obzirom na dovoljno vremena, dolazi do ravnoteže sadržaja vlage drveta sa okolnom atmosferom.



Slika 3.6 Apsorpcija vlage na fragmentu galaktoglukomanana hemiceluloze iz drveta (tačke predstavljaju vodonične veze između vode i -OH grupa hemiceluloze) [132]

EKSPERIMENTALNI DEO

4. UVOD U EKSPERIMENTALNI DEO

Eksperimentalni deo doktorske disertacije obuhvata ispitivanja u oblasti procesiranja hibridnih kompozitnih materijala, kao i uticaja procesnih parametara na dobijena mehanička, termijska i funkcionalna svojstva. Sinteza i karakterizacija kompozitnih materijala vršena je u Laboratoriji za Konstrukcije i specijalne materijale na Tehnološko-metalurškom fakultetu, Univerziteta u Beogradu, korišćenjem savremenih i viskorezolutivnih metoda.

Polimerni kompozitni materijali na bazi drveta definišu se kao kompozitni materijali koji se sastoje iz drveta (u bilo kom obliku) i termoplastičnog polimera ili termoreaktivnog polimera. Ovakvi kompozitni materijali, poznatiji kao drvoplastika, prvi put su se pojavili početkom 20. veka, a u proizvodnji su se upotrebljavali termoreaktivni polimeri, dok se danas najviše upotrebljavaju termoplastični polimeri. Ova grupa savremenih kompozitnih materijala može se dobiti različitim tehnološkim postupcima, kao što su: ekstruzija, injektovanje, presovanje, valjanje, termičko oblikovanje i dr. Treba napomenuti da izbor polimera i procesa sinteze zavisi od unapred definisanih finalnih svojstava hibridnih kompozitnih materijala.

Drvena vlakna i čestice su biološki razgradivi materijali koji se najčešće koriste u termoplastičnim polimernim matricama za pripremu kompozita. Hibridni kompoziti od drveta i plastike (WPC) sa biorazgradivim prirodnim vlaknima imaju mnoge prednosti, kao što su mala gustina, velika specifična čvrstoća, odlična otpornost na udar i značajna savojna čvrstoća [133]. Ovaj tip kompozitnih materijala veoma je značajan sa ekološkog aspekta zbog sastava i odlaganja, odnosno postupka reciklaže nakon eksploatacije. Pošto je vreme eksploatacije veoma dugo, ovi materijali su pronašli primenu u različitim industrijskim oblastima kao što su građevinarstvo, dizajn enterijera i eksterijera, te predstavljaju odlične alternative polimernim kompozitima sa neorganskim vlaknima. Jedan od nedostataka ovih kompozita je loša adhezija između hidrofилnih delova drveta i hidrofobne polimerne matrice, što indukuje svojstva puzanja i time dovodi do inferiornih performansi [134-142].

Izbor termoplastičnih matrica ključan je za termičku stabilnost hibridnog WPC i posledično termičku degradaciju lignoceluloze u drvetu [143]. Najpogodniji polimeri za

proizvodnju WPC su poli(etilen) (PE), poli(propilen) (PP), poli(stiren) (PS), poli(vinil hlorid) (PVC) i akrilonitril butadien stiren (ABS) [144-149]. U ovoj doktorskoj disertaciji kao polimerna matrica izabran je poli(metilmetakrilat) (PMMA) koji je, pored toga što poseduje odlična mehanička i hemijska svojstva, transparentan i ima veću vodootpornost u poređenju sa čistim drvetom [150-153]. Slabija kompatibilnost PMMA sa drvenim vlaknima može se pospešiti korišćenjem različitih vezujućih agensa [154-158]. U ovoj doktorskoj disertaciji korišćena su dva tipa vezujućih agensa: (3-merkaptopropil) trimetoksisilan (MPTMS) i 2,4-toluen diizocijanat (TDI). Analizom dobijenih rezultata zaključeno je da je došlo do formiranja kovalentnih veza između vezujućih agensa i celuloze što je povećalo hemijsku otpornost i mehanička svojstva WPC. MPTMS kompozitni materijal je izabran za poređenje sa biološki agresivnim TDI, zbog svoje ekološki prihvatljive prirode.

Za primenu hibridnih WPC veoma je važno uspostaviti ravnotežu između mehaničkih i ekoloških svojstava [159]. Da bi se dobio WPC materijal sa unapred zadatim mehaničkim svojstvima potrebno je primeniti odgovarajuće ojačanje, kao što su staklena vlakna, metalne žice ili rešetke [160-162]. Jedna vrsta ojačanja WPC koja je korišćena u ovoj doktorskoj disertaciji, a čime su poboljšana mehanička svojstva WPC na bazi PMMA, jeste upotreba termoplastičnih vlakana. PET ima široku komercijalnu upotrebu i poznat je kao jedan od najvažnijih polimernih termoplastičnih inženjerskih polimera u proizvodnji vlakana [163, 164]. Ojačavanjem WPC PET vlaknima dobija se novi hibridni kompozitni materijal sa unapređenim svojstvima otpornosti na udar i zatezanje. Iako PET ne predstavlja direktnu opasnost za životnu sredinu, nemoguće je biološki degradirati PET pomoću mikroorganizama. Uz porast svesti o zaštiti životne sredine i u skladu sa održivim razvojem, došlo je do stvaranja i razvoja industrijske reciklaže PET. To praktično znači da se PET ljuspice postkomponentata mogu ponovo koristiti u obliku vlakana [165-167]. U ovoj doktorskoj disertaciji predstavljen je novi način ponovnog korišćenja PET ljuspica u pripremi hibridnog kompozitnog materijala. Procesirani su i ispitani WPC kompoziti bazirani na PMMA, ojačani vlaknima komercijalno dostupnog PET i recikliranih PET ljuspica. Drugi vid ojačanja keramičkim materijalom jeste ojačanje česticama aluminijum oksida, dok mehanička svojstva kompozita mogu dalje biti određena sintezom čestica

aluminijum oksida koja omogućavaju dobijanje velikog broja različitih kristalnih struktura [168]. Upotreba keramičkih materijala u WPC baziranim na PMMA je poželjna zbog njihovih unapređenih svojstava, uključujući i hemijsku izdržljivost i unapređena mehanička svojstva dobijenih kompozita [169]. U cilju dobijanja hibridnog kompozitnog materijala od drveta i plastike (WPC) sa najboljim mehaničkim svojstvima, kompozit je ojačan i PET vlaknima i česticama Al_2O_3 .

U odeljku 4.1 je predstavljena karakterizacija polaznih materijala koji su korišćeni tokom procesiranja hibridnih polimernih kompozita na bazi drveta, a koji su predmet istraživanja ove doktorske disertacije. Modifikacija drvene pulpe, procesiranje PET vlakana, kao i dobijanje čestica aluminijuma dati su u odeljcima 4.2, 4.3 i 4.4, respektivno. U odeljku 4.5 opisan je postupak pripreme polimernog rastvora, kao i procesiranje kompozita metodom toplog presovanja. U odeljku 4.6 dat je uvid u optimizaciju procesnih parametara za dobijanje hibridnih kompozitnih materijala i metode karakterizacije polaznih materijala i dobijenih hibridnih kompozita.

4.1 Fizička svojstva polaznih materijala

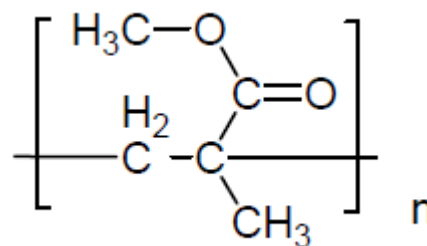
Poli(metilmetakrilat) (**PMMA**), dobavljača Chi-Mei, Kina, korišćen je kao polimerna matrica prilikom procesiranja kompozita. Na sobnoj temperaturi, PMMA ima sledeće karakteristike:

molekulska formula: $(C_5O_2H_8)_n$,

molarna masa: 100,12 g/mol,

gustina: 1,18: g/cm³,

temperatura topljenja: 160 °C.



Slika 4.1 Strukturna formula PMMA

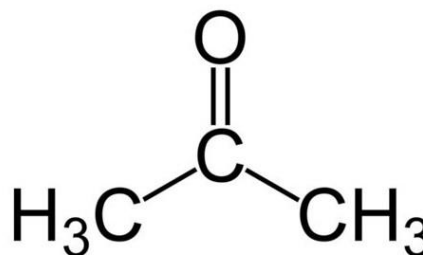
Kao organski rastvarač korišćen je **aceton**, proizvođača Zorka Pharma, Srbija. Na sobnoj temperaturi, aceton je tečna, bezbojna supstanca, sledećih karakteristika:

molekulska formula: $(\text{CH}_3)_2\text{CO}$,

molarna masa: 58,08 g/mol,

gustina: 0,7925 g/cm³,

temperatura ključanja: 5,653 °C.



Slika 4.2 Strukturna formula acetona

Vlaknasto ojačanje u PMMA matrici dobijeno je upotrebom mehanički samlevene drvene pulpe (**drvena vlakna**), koja je dobijena iz fabrike kartona Umka, Beograd. Mehanički mlevena drvenjača (RMP) proizvodi se po postupku firme Metso Paper Oy (bivši Sunds defibrator AB), kao nebeljena „Flash dry” (88 % suvoće), beline (R457) 40-50 % ISO. Suvoća se meri prema ISO 287 metodi. Sirovina ovog materijala jeste 100 % crnogorica, pretežno jela (*Abies alba*). Drvenjača ne sadrži hlorne derivate, pa je prema tome TCF (Total Chlorine Free).



Slika 4.3 Fotografija drvenih vlakana

Kao agensi za modifikaciju površine korišćeni su (3-merkaptopropil) trimetoksisilan (**MPTMS**) i 2,4-toluen diizocijanat (**TDI**), proizvođača Sigma-Aldrich. Karakteristike MPTMS i TDI, redom, su:

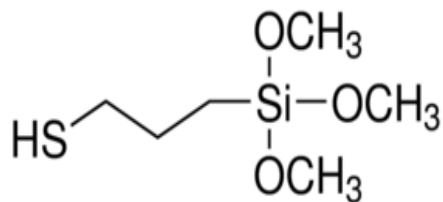
molekulska

formula: HS(CH₂)₃Si(OCH₃)₃,

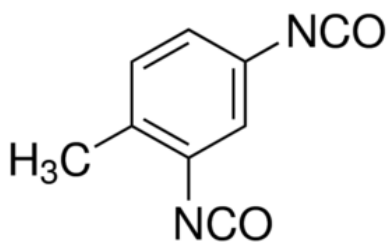
molarna masa: 196,34 g/mol,

gustina: 1,057 g/ml,

temperatura ključanja: 213-215 °C;



Slika 4.4 Strukturna formula MPTMS



molekulska formula: C₉H₆N₂O₂,

molarna masa: 174,2 g/mol,

gustina: 1,214 g/cm³,

temperatura ključanja: 251 °C.

Slika 4.5 Strukturna formula TDI

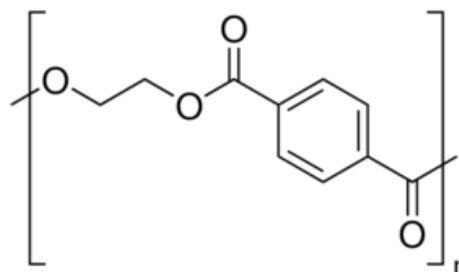
Polietilen teraftalat (**PET**) je u obliku vlakana korišćen kao ojačanje kompozitnog materijala na bazi drveta i plastike (WPC). Neke od karakteristika PET su sledeće:

molekulska formula: (C₁₀H₈O₄)_n,

molarna masa: promenljiva,

gustina: 1,38 g/cm³ (20 °C),

temperatura ključanja: > 350 °C.



Slika 4.6 Strukturna formula PET

PET vlakna su u ovoj doktorskoj disertaciji korišćena u tri oblika i to:

- čista PET vlakna (**VPET**), komercijalno dostupnog PET, proizvođača PET DRAGON TLE-101, Pacific Rim Pet (Traders) SAD,
- otpadne ljuspice PET (**WPET**) nabavljenog iz reciklažnog centra Brzanplast, Srbija,
- mešavina ove dve vrste PET vlakana odnosa 1:1 (**MPET**).

Proces proizvodnje PET vlakana biće detaljnije opisan u tački 4.3 ovog poglavlja.

Aluminijum hidroksid hlorid (Locron L; Clariant kompanija) je korišćen za pripremu aluminijumskih čestica. Proces sintetisanja Al_2O_3 čestica biće opisan u tački 4.4 ovog poglavlja.

Navedene hemikalije su upotrebljene u obliku dobijenom od proizvođača, bez dodatnog prečišćavanja.

4.2 Modifikacija drvnih vlakana

4.2.1 Modifikacija 2,4-toluen diizocijanatom

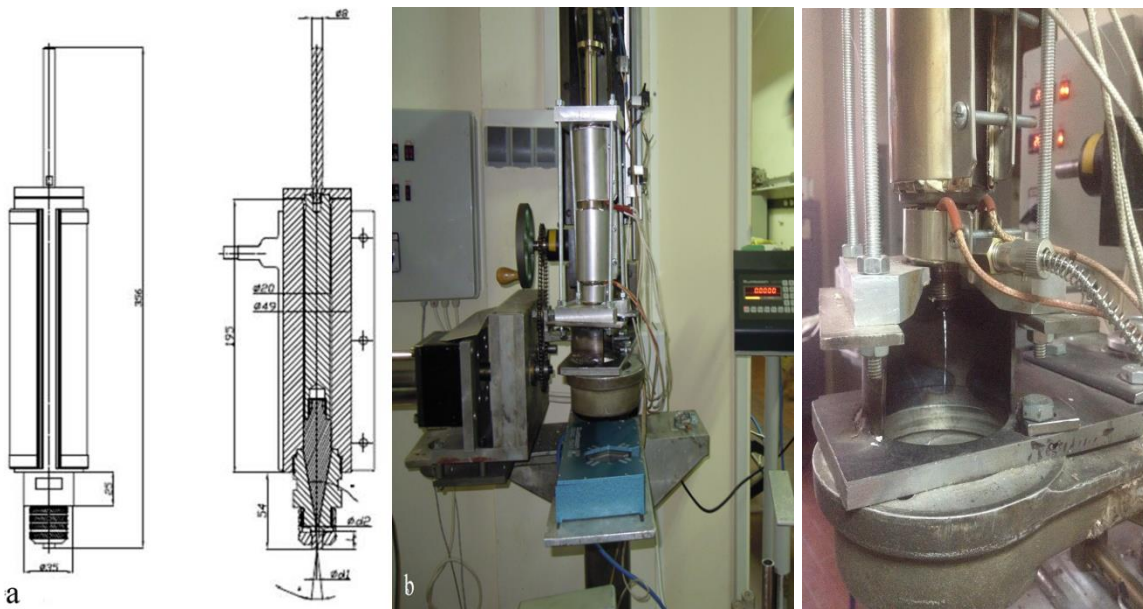
Drvena vlakna su stavljena u sušnicu 3 sata na 90 °C, kako bi se uklonila postojeća vlaga. Nakon sušenja, drvena vlakna (20 g) su uronjena u aceton na sobnoj temperaturi radi rastvaranja, a odmah zatim je dodat i vezujući agens (TDI) uz snažno mešanje. Smeša je mešana na 50 °C sve dok se dovoljna količina rastvarača nije uparila, a zatim je ostavljena u pećnici na istoj temperaturi 30 minuta. Posle toga, temperatura je povišena na 80 °C, radi dodatnog sušenja još 1 sat.

4.2.2 Modifikacija (3-merkaptopropil) trimetoksisilanom

Rastvor za modifikaciju je dobijen mešanjem 0,8 ml vezujućeg agensa (MPTMS), 0,9 ml etanola, 0,14 ml vode, 0,1 ml rastvora 1M hlorovodonične kiseline (HCl) i 150 ml acetona. Drvena vlakna (20 g) uronjena su u rastvor i intenzivno mešana 30 minuta na sobnoj temperaturi [170].

4.3 Procesiranje PET vlakana

PET vlakna su dobijena na vertikalno postavljenom laboratorijskom mešaču konstruisanom u laboratoriji za Konstrukcije i specijalne materijale na Tehnološko-metalurškom fakultetu, Univerziteta u Beogradu (slika 4.7). Procesiranje vlakana vršeno je na temperaturi od 265 °C korišćenjem samo efekta gravitacione sile (pritisak) kroz podesivu diznu, prečnika 2 mm. Obradene su tri serije vlakana: čista PET vlakna (VPET), reciklirana PET vlakna (WPET) i smeša čistih i recikliranih PET vlakana odnosa 1:1 (MPET). Kritična dužina vlakana za inkorporaciju u kompozit je određena na osnovu dobijenog prečnika i kritičnog odnosa l/d prema jednačini za kompozite koje ojačavaju kratka vlakna [171].



Slika 4.7 a) Šema; b) fotografija laboratorijski izrađenog vertikalnog mešača; c) procesiranja vlakana na vertikalnom mešaču

4.4 Procesiranje čestica aluminijum oksida

Čestice aluminijum oksida su sintetizovane sol-gel tehnikom. Polazne komponente su aluminijum hlorohidrat ($\text{Al}_2\text{Cl}(\text{OH})_5 \times 2,5 \text{ H}_2\text{O}$) i demineralizovana voda. Aluminijum hlorohidrat (Locron L; $\text{Al}_2\text{Cl}(\text{OH})_5 \times 2,5 \text{ H}_2\text{O}$) je obezbeđen u kristalnom stanju od kompanije Clariant. Aluminijum hlorohidrat ($\text{Al}_2\text{Cl}(\text{OH})_5 \times 2,5 \text{ H}_2\text{O}$) i demineralizovana voda su mešani pomoću magnetne mešalice sve dok se aluminijum hlorohidrat nije potpuno rastvorio, a potom je smeša izlivena u Petrijevu posudu i ostavljena da se osuši. Dobijeni gel je usitnjen u laboratorijskom avanu i prah je kalcinisan na $900 \text{ }^\circ\text{C}$, 2 sata. Srednji prečnik sintetisanih čestica je oko $2 \text{ }\mu\text{m}$ [169].

Da bi se poboljšala veza između ojačanja i matrice, izvršena je modifikacija čestica Al_2O_3 pre pripreme kompozita. Za modifikaciju je korišćen MPTMS, koji sadrži epoksidnu i silanol grupu na krajevima lanca [172]. Kraj lanca silanola može da formira vezu sa neorganskom fazom dok epoksidni kraj može da učestvuje u unakrsnom povezivanju. U smešu rastvarača apsolutnog etanola (95 %) i dejonizovane vode (5 %) koji je postavljen u ultrazvučno kupatilo dodata je određena količina MPTMS, kap po kap. Korišćenjem sirćetne kiseline, pH vrednost rastvarača je prvobitno podešena na 4,5. MPTMS i mešavina rastvarača su tretirani u ultrazvučnom kupatilu 15-20 minuta, kako bi se postigla potpuna hidroliza MPTMS. Zatim je u smešu dodata potrebna količina čestica aluminijum oksida. Mešavina je tretirana još jedan sat u ultrazvučnom kupatilu. Da bi se izbegao porast temperature tokom sonifikacije, posuda za mešanje bila je postavljena u smeši leda i vode. Temperatura smeše nije prelazila $50 \text{ }^\circ\text{C}$. Posle sonifikacije, smeša je držana u vakuumu 45 minuta kako bi se uklonili vazdušni mehurići zarobljeni tokom postupka mehaničkog mešanja i sonifikacije. Posle potpunog isparavanja rastvarača modifikovane čestice su isprane pomoću heksana kako bi se uklonio višak silana [172].

4.5 Priprema i procesiranje kompozita

PMMA je sušen u sušnici 12 sati na 40 °C, a zatim rastvoren u acetonu (10 mas% PMMA u acetonu) u cilju dobijanja polimernog rastvora koji ima ulogu matrice za procesiranje kompozita. Ovako dobijen rastvor je sušen 24 sata na 40 °C radi isparavanja acetona, nakon čega je uzorak prebačen u demontažni kalup i presovan. Ovaj uzorak je korišćen kao kontrolni (slika 4.8).



Slika 4.8 Kontrolni uzorak čist PMMA

Nemodifikovana i modifikovana drvena vlakna je uronjena u pripremljeni rastvor PMMA/aceton na sobnoj temperaturi uz neprekidno mešanje. Ovako dobijena smeša je sušena 24 sata na 40 °C radi isparavanja acetona, nakon čega je prebačena u demontažni kalup i presovana. Odnos PMMA i drvnih vlakana bio je 2:1 mas%. Ovi uzorci su korišćeni kao polazni kompozitni materijali (slika 4.9) koje su se u narednim eksperimentima modifikovali dodavanjem ojačanja radi poboljšanja mehaničkih svojstava.



Slika 4.9 Početni kompozit PMMA/drvena vlakna

U cilju dobijanja finalnog kompozita, u prvoj seriji uzoraka su u početni kompozitni materijal PMMA/modifikovana drvena vlakna dodata PET vlakna kao tip ojačanja. Procesirana čista PET vlakna (VPET), reciklirana PET vlakna (WPET) i smeša čistih i recikliranih PET vlakana odnosa 1:1 (MPET) i njihov sadržaj u kompozitu je iznosio 3 mas% (Tabela 1).

U drugoj seriji uzoraka, početni kompozit je ojačan nemodifikovanim i modifikovanim česticama aluminijum oksida, sadržaja 3 mas% i 5 mas%.

Treća serija uzoraka je podrazumevala hibridni materijal, gde je početni kompozit PMMA/modifikovana drvena vlakna (MPTMS) ojačan MPET vlaknima, kao i 3 mas% modifikovanim česticama aluminijum oksida (MPTMS). Parametri procesiranja uzoraka dati su u tabeli 4.1.

Tabela 4.1. Procesni parametri dobijanja uzoraka na $T=180\text{ }^{\circ}\text{C}$ i $t=60\text{ min}$: 1) čist PMMA, 2) PMMA/drvena vlakna, 3) PMMA/drvena vlakna sa vezujućim agensom, 4) PMMA/drvena vlakna sa vezujućim agensom+VPET, 5) PMMA/drvena vlakna sa vezujućim agensom+WPET 6) PMMA/drvena vlakna sa vezujućim agensom+MPET; (a) MPTMS i (b) TDI; 3) PMMA/drvena vlakna/MPTMS sa 3 mas% Al_2O_3 ; 5) PMMA/drvena vlakna/MPTMS sa 5 mas% Al_2O_3 ; (N-nemodifikovane, M-modifikovane čestice Al_2O_3 sa MPTMS); hibrid

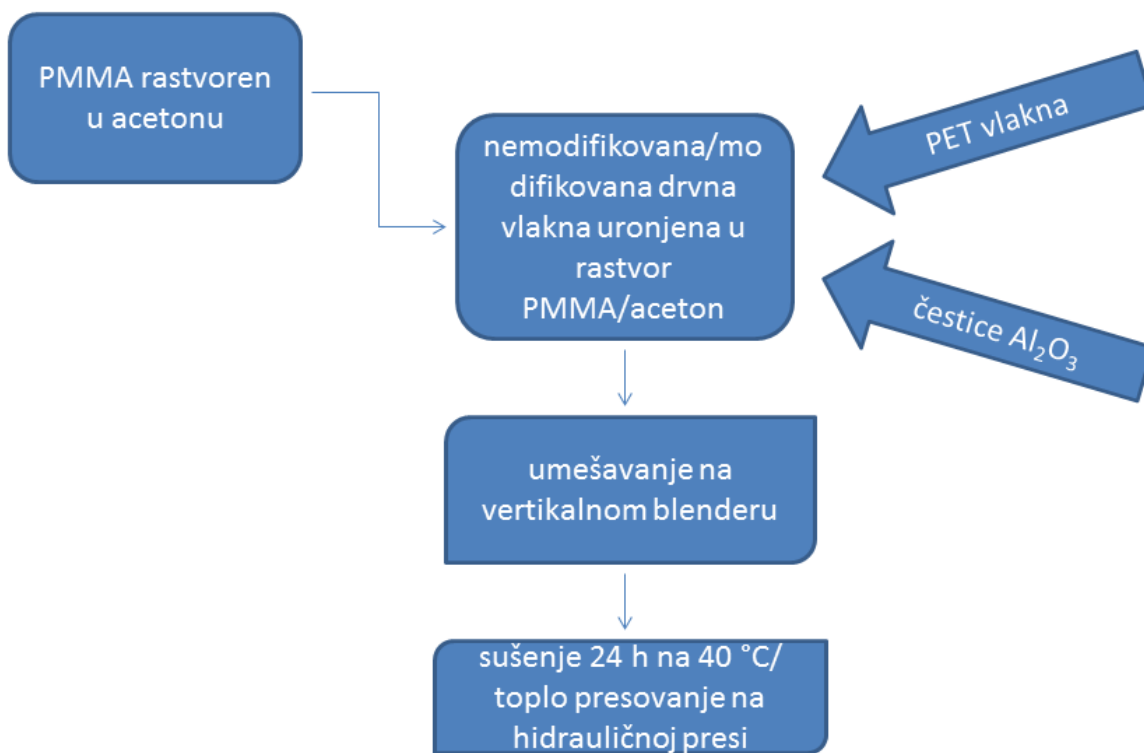
uzorak	PMMA, mas%	drvena vlakna, mas%	vezujući agensi		PET, mas%	Al_2O_3 , mas%
			MPTMS (a)	TDI (b)		
1	100	0	-	-	-	-
2	65	35	-	-	-	-
3 _{a,b}	65	35	+	+	-	-
4 _{a,b}	65	32	+	+	3	-
5 _{a,b}	65	32	+	+	3	-
6 _{a,b}	65	32	+	+	3	-
3N	65	32	+	-	-	3
5N	65	30	+	-	-	5
3M	65	32	+	-	-	3
5M	65	30	+	-	-	5
HIBRID	65	29	+	-	3	3

Svi uzorci su umešavani vertikalnim blenderom tipa „IKA RV 20 digital” sa podešenom brzinom od 350 rpm (slika 4.10). U cilju dodatnog uklanjanja zaostale vlage, uzorci su sušeni 24 sata na $40\text{ }^{\circ}\text{C}$. Nakon toga, izvršeno je toplo presovanje uzoraka na hidrauličnoj presi (Sojuzzagranpribor P-125, Moskva). Odgovarajuće količine WPC postavljene su u demontažni čelični kalup (100 x 100 mm), sa primenjenim mehaničkim pritiskom prese i temperaturom. Kako bi se sprečilo lepljenje uzorka u kalupu, kalup je prethodno tretiran „MS 122 suvim mazivom” u spreju, na bazi politetrafluoretilena (teflon). Debljina uzoraka pre testiranja iznosila je $5 \pm 0,1\text{ mm}$.



Slika 4.10 Fotografija vertikalnog blendera „IKA RV 20 digital”

Veliki značaj ove doktorske disertacije je što se procesiranje kompozitnog materijala na bazi drveta vršilo iz (polimernog) rastvora, metodom toplog presovanja, za razliku od standardnih metoda (ekstruzija, injektovanje, pultruzija). Na slici 4.11 šematski je prikazano procesiranje kompozitnih materijala na bazi drveta.



Slika 4.11 Šema procesiranja kompozita

4.6 Metode karakterizacije polaznih i dobijenih hibridnih kompozita

4.6.1 Skenirajuća elektronska mikroskopija

Strukturalna i morfološka svojstva vlakana, čestica i kompozita ispitivana su skenirajućom elektronskom mikroskopijom na uređaju tipa Field Emission Scanning Electron Microscope - FESEM, TESCAN MIRA 3. Za potrebe analize, površina uzoraka je tretirana zlatom, dok je napon podešen na 5-10 kV, a uvećanje od 500x i 1 kx.

4.6.2 Optički mikroskop

Za povećanje slika, malih, golim okom nevidljivih objekata, kao i za razdvajanje bliskih tačaka na njima korišćen je optički mikroskop Carl Zeiss – Jena, NU.

4.6.3 Fazna analiza sintetisanih čestica aluminijum oksida

Kristalna faza sintetisanih čestica Al_2O_3 određena je rendgensko difraktometrijskom analizom (XRD). XRD kriva je dobijena Ital Structure APD2000 difraktometrijskom rendgenskom analizom (X-zraci) u Bragg-Brentano geometriji, korišćenjem $\text{CuK}\alpha$ radijacije ($\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$) i skeniranjem korak po korak (u opsegu $20\text{-}75^\circ 2\theta$, u vremenskom razmaku 0.50 s, širine koraka 0.02°). Čvrsta zrnasta struktura čestica aluminijum oksida potvrđena je poređenjem dobijenih podataka XRD analizom sa standardnom etalon karticom 93096-ICSD.

4.6.4 Infracrvena spektroskopija sa Furijeovom transformacijom

Za identifikaciju ključnih veza u kontrolnim uzorcima i kompozitima korišćena je infracrvena spektroskopija sa Furijeovom transformacijom (Fourier transform infrared-FTIR) (Hartmann & Braun, MB-series). Sprašeni uzorci su pomešani sa kalijum bromidom (KBr, Sigma-Aldrich, Nemačka) u odnosu 1:100, a potom komprimovani sa ciljem dobijanja KBr pločice potrebne za snimanje spektara Bomem MB 100 FTIR spektrofotometrom. Obrada i dalja analiza spektara izvedena je u softverskom paketu Origin Lab 9.0. Infracrveni spektri uzoraka predstavljeni su u transmissionom obliku i snimani su između 4000 i 400 cm^{-1} , sa rezolucijom od 4 cm^{-1} .

4.6.5 Termijska analiza (DSC, TGA)

Simultana termijska analiza (Simultaneous Thermal Analysis – STA) predstavlja istovremenu primenu termogravimetrijske analize (Thermogravimetric Analysis – TGA) i diferencijalne skenirajuće kalorimetrije (Differential Scanning Calorimetry – DSC) na ispitivanom uzorku. Na taj način, greška uporednog merenja svedena je na minimum zato što ispitni uslovi prema kojima se beleže TGA i DSC signali u potpunosti identični, što rezultate čini tačnijim, a vreme ispitivanja je prepolovljeno u odnosu na pojedinačna merenja.

Promene u termičkoj stabilnosti prve serije uzoraka (WPC ojačani PET vlaknima, poglavlje 5.1), praćene su termogravimetrijskom analizom na uređaju za simultano

izvođenje termogravimetrijske analize (TGA) i diferencijalne skenirajuće kalorimetrije (DSC) (SDT Q600, TA Instruments). Temperaturni opseg merenja iznosio je od 24 °C do 600 °C, u atmosferi azota čija je brzina protoka 100 ml/min, sa stopom zagrevanja od 10 °C/min. Uzorci za merenje su dobijeni struganjem sa mesta loma kompozita.

Termijska analiza druge i treće serije uzoraka (WPC ojačani česticama Al₂O₃ i hibridni WPC, poglavlja 5.2 i 5.3) vršena je na uređaju STA 449F5 Jupiter, proizvođača NETZSCH. U cilju održavanja procesa pirolize, inertna atmosfera je obezbeđena unutar električne peći koristeći argon visoke čistoće (Argon 5.0 Linde gas) kao noseći gas, pri protoku od 50 ml/min. Uzorak mase 9,5 ± 0,5 mg zagrevan je unutar peći od sobne temperature do 600 °C brzinom od 10 K/min. Integrisana vaga u uređaju, osetljivosti 10⁻⁷ g, korišćena je za određivanje mase uzorka, pri čemu je kao zaštitni gas za vagu takođe korišćen argon, protoka 20 ml/min. Uzimajući u obzir brzinu zagrevanja i krajnju temperaturu, proces se vodio prema temperaturi unutar peći, a ne prema temperaturi uzorka (kontrola temperature uzorka bila je isključena (STC – sample temperature controller)) kako bi se postigao što linearniji porast temperature. Tokom merenja, prikupljeni podaci beleženi su pomoću pripadajućeg Proteus® softvera, pri čemu je DSC signal, krajnje izražen u mW/mg dobijen konvertovanjem izvornog signala koji je dat u μV/mg, pomoću odgovarajuće kalibracije osetljivosti. Pri svim merenjima, posude korišćene za ispitivanje uzorka (tiglići) izrađene su od aluminijum oksida koji kao materijal ne reaguje sa ispitivanim uzorkom na zadatoj temperaturi.

4.6.6 Zatezna čvrstoća vlakana

Ispitivanja na zateznu čvrstoću vlakana vršena su korišćenjem mašine za testiranje na zatezanje uzoraka AG-Xplus Universal Testing Machine (Shimadzu, Japan), pri čemu je dužina vlakana iznosila 150 mm, dok je brzina testiranja bila podešena na 3 mm/min, u skladu sa ASTM D1037-99 standardom [173]. Kritična dužina vlakana određena je korišćenjem rezultata dobijenih zatezanjem [171].

4.6.7 Ispitivanje na savijanje

Ispitivanja na savijanje (ili savojne čvrstoće) vršeni su na sobnoj temperaturi metodom opterećenja u tri tačke pomoću uređaja tipa “INSTRON” Fast Track 8800. Brzina klipa za potiskivanje podešena je na 2,0 cm/min. Postavljen uzorak na uređaju prikazan je na slici 4.12.



Slika 4.12 Uređaj za savijanje u tri tačke sa postavljenim uzorkom

4.6.8 Mikrotvrdoća

Mikrotvrdoća WPC uzoraka je karakterisana na mikro Vickers (HV) uređaju tester Leitz, Kleinhartepuffer DURIMETI. Za svaki uzorak, utisnuta su tri otiska na sobnoj temperaturi. Primenjena sila od 500 g u trajanju od 25 s po propisanom standardu [174]. Uzorci su snimani optičkim mikroskopom Carl Zeiss – Jena, NU. Dijagonale otiska (oblika dijamant/romb) su merene u programu za analizu slike *Image-Pro Plus*.

Mikrotvrdoća (HV) je proračunata korišćenjem sledeće jednačine:

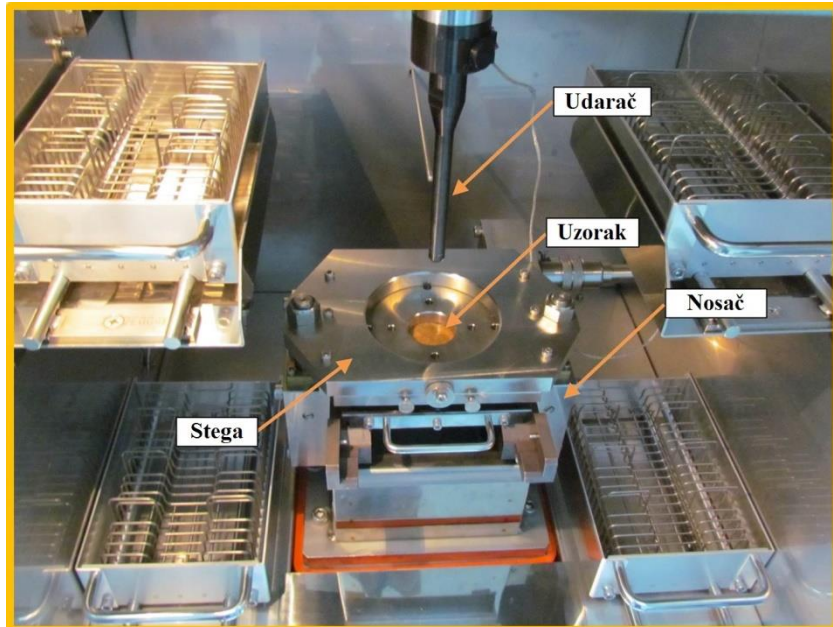
$$VHN = 2 \cos \frac{22^\circ P}{d^2} = \frac{1.8544P}{d^2} \quad (4.1)$$

gde je P (kgf) primenjen napon i d (mm) srednja vrednost dužine utisnute dijagonale [175].

4.6.9 Udar kontrolisanom energijom

Ispitivanje udarom kontrolisane energije vršeno je korišćenjem uređaja Shimadzu Hydroshot HITS-P10. Na slici 4.13 prikazan je uređaj za ispitivanje udara kontrolisanom energijom, sa postavljenim uzorkom unutar komore.

Poređenjem apsorbovanih energija tokom udara, utvrđen je njihov odnos pre i posle starenja, koji je uzet kao glavni parametar efikasnosti kompozita pri udaru. Uzorci dimenzija 100 x 100 x 5 mm su fiksirani stezaljkama sa pritiskom za stezanje 0.55 MPa i udarani u centar. Polusferični vrh udarača prečnika 12,7 mm je programiran na tačno određenu brzinu udara i visinu kako bi došlo do potpunog proboja uzorka. Brzina udara i sila su podešeni na 2 m/s i 10 kN, respektivno. Vreme udara je podešeno na 100 μ s. Na ovaj način je moguće kontrolisati energiju pri udaru. Za svako ispitivanje je korišćeno po 3 uzorka i krajnji rezultat je predstavljen kao aritmetička sredina sa odstupanjima.



Slika 4.13 Uređaj za ispitivanje udara kontrolisanom energijom sa postavljenim uzorkom

[176]

4.6.10 Apsorpcija vode

Sadržaj vlage u kompozitima određen je korišćenjem jednačine date u tački 3.6, gravimetrijskom metodom- merenjem mase uzorka, zatim sušenjem u sušnici, pa ponovnim merenjem. Uzorak je sušen u sušnici pri konstantnoj temperaturi od 60 °C, sve do dobijanja konstantne mase, koja je postignuta nakon 24 sata. Masa sušenog uzorka određena je kada je uzorak dostigao približno konstantnu masu (0,01 %), odnosno kada nije bilo primetne promene mase tokom intervala od 2 sata sušenja [177].

5. REZULTATI I DISKUSIJA

U ovom odeljku su predstavljeni rezultati i diskusija dobijenih rezultata koji su podeljeni u tri poglavlja na osnovu istraživanih kompozitnih materijala:

- WPC ojačani PET vlaknima,
- WPC ojačani česticama aluminijum oksida,
- WPC ojačani PET vlaknima i česticama aluminijum oksida.

Poglavlje 5.1 obuhvata rezultate eksperimenata vezanih za procesiranje i karakterizaciju drvo-plastičnih kompozita na bazi PMMA ojačanih PET vlaknima. U poglavlju 5.2 su predstavljeni drvo-plastični kompoziti na bazi PMMA ojačani česticama aluminijum oksida. U poglavlju 5.3 su diskutovani rezultati dobijeni karakterizacijom hibridnog WPC, ojačanog PET vlaknima i česticama aluminijum oksida. Poglavlje 5.4 obuhvata poređenje dobijenih rezultata iz poglavlja 5.1-5.3, uz objašnjenje uticaja ojačanja na konačna svojstva kompozita.

5.1 WPC ojačani PET vlaknima

5.1.1 Karakterizacija PET vlakana

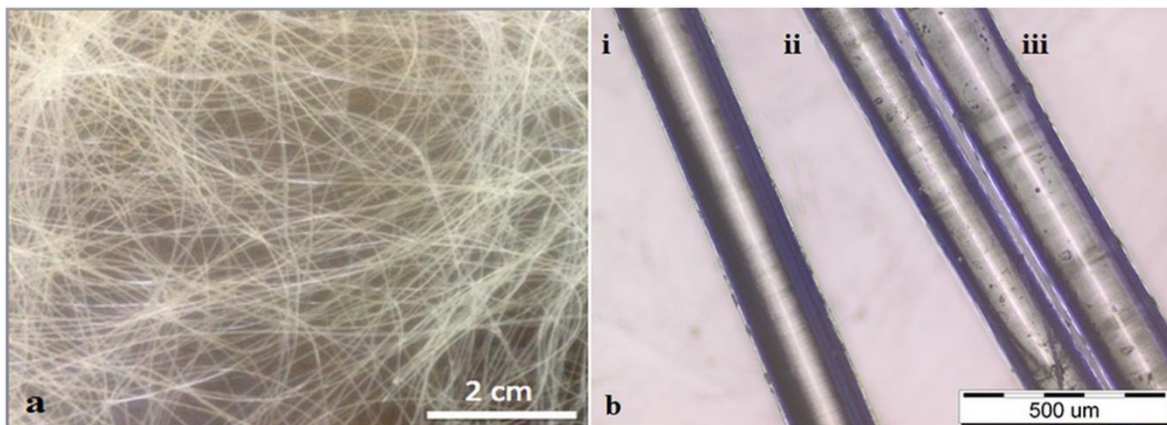
Karakterizacija PET vlakana obuhvata tri vrste procesiranih vlakana pri čemu je njihov sadržaj u svakom kompozitu iznosio 3 mas%:

- čista PET vlakna (**VPET**),
- reciklirana PET vlakna (**WPET**),
- smeša čistih i recikliranih PET vlakana odnosa 1:1 (**MPET**).

5.1.1.1 Analiza optičkim mikroskopom

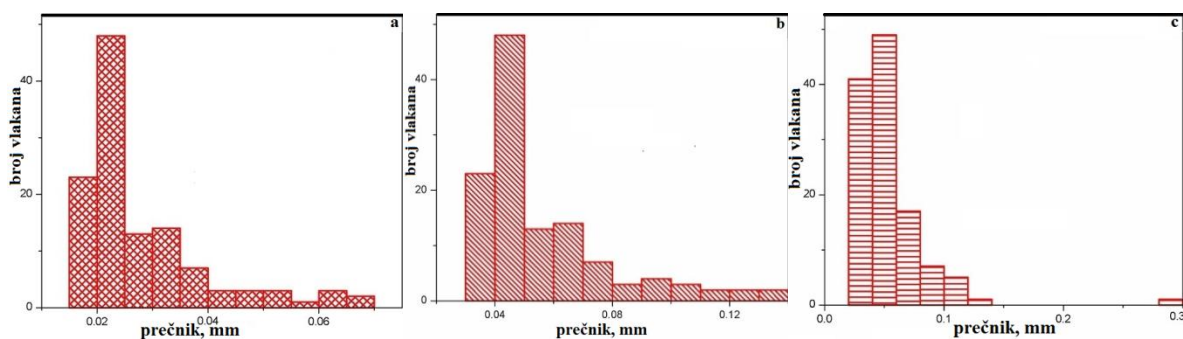
Korišćenjem optičkog mikroskopa (poglavlje 4.6.2) dobijene su mikrofotografije istraživanih PET vlakana kao što je prikazano na slici 5.1. Na slici 5.1 b) jasno je prikazana razlika u transparentnosti između VPET (iii), MPET (ii) i WPET (i) vlakana. VPET je mnogo transparentniji u poređenju sa delimično transparentnim MPET i netransparentnim WPET zbog različitih komponenata od kojih je sačinjen WPET. Na mikrofotografiji 5.1 a) i

b) se može uočiti neporozna i glatka površina vlakana, kao i dobra uniformnost prečnika vlakana koja je potvrđena proračunima korišćenjem *Image-Pro Plus* programskog paketa.



Slika 5.1 a) fotografija recikliranih PET vlakana u prirodnoj veličini; b) mikrofotografija PET vlakana: i) WPET, ii) MPET, iii) VPET [178]

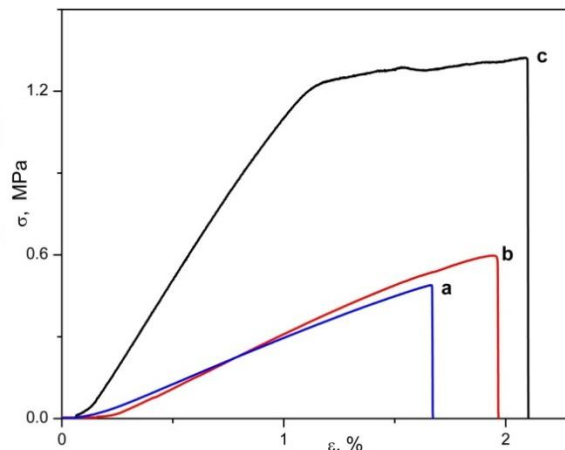
Analiza slika vlakana vršena je na pet različitih mikrofotografija. Analizom slika vlakana uočena je široka raspodela prečnika. Oko 75 % VPET vlakana imala su prečnike od 0,030-0,065 mm, 85 % prečnika WPET je bilo između 0,04-0,06 mm, dok je za MPET oko 80 % prečnika u opsegu 0,015-0,035 mm. Srednje vrednosti prečnika uzoraka prikazane su histogramima, na slici 5.2.



Slika 5.2 Histogram raspodele prečnika: a) VPET; b) WPET; c) MPET

5.1.1.2 Ispitivanje na zatezanje

Dijagram ispitivanja zatezanjem PET vlakana prikazan je na slici 5.3.



Slika 5.3 Dijagram napon-deformacija: a) WPET; b) VPET; c) MPET

Tabela 5.1 Rezultati ispitivanja zatezanjem PET vlakana

Uzorci	d [mm]	F_{\max} [N]	σ , [MPa]	ε [%]	E [GPa]
VPET	0.054	1.37	0.60	1.97	0.37
WPET	0.053	1.07	0.49	1.67	0.30
MPET	0.028	0.80	1.32	2.10	0.60

Analizom prikazanih rezultata u tabeli 5.1, može se zaključiti da MPET vlakna imaju najveće vrednosti zatezne čvrstoće i modula elastičnosti. Jungov modul elastičnosti izračunat je iz linearnog dela krive u dijagramu napon-deformacija (slika 5.3). Iz nagiba pomenutih krivih može se zaključiti da vlakna MPET imaju najveće vrednosti modula elastičnosti, a odgovaraju im prečnici vlakana sa dva puta nižim vrednostima u odnosu na vlakna VPET i WPET. Ovi rezultati ukazuju na činjenicu da je tokom procesa reciklaže došlo do strukturnih dislokacija na molekularnom nivou, te da su molekuli u WPET ukršteni između VPET što rezultuje boljim mehaničkim svojstvima MPET.

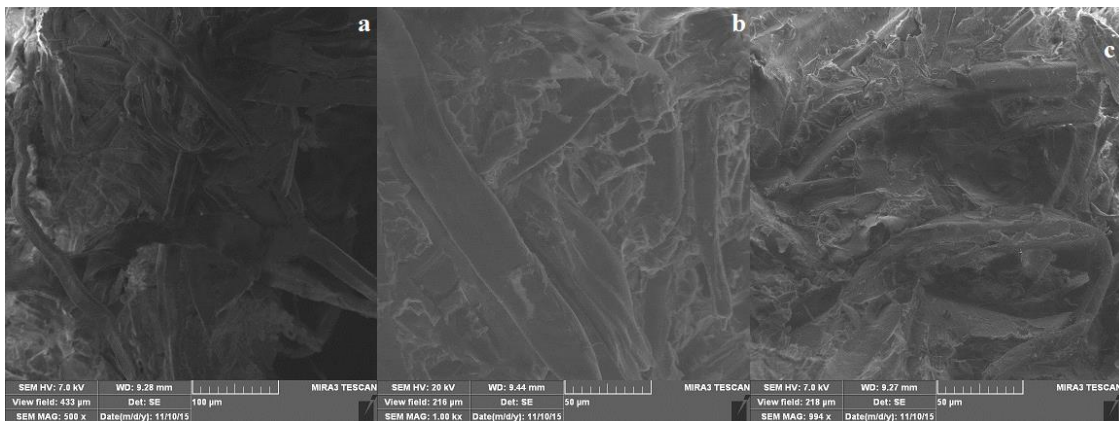
5.1.2 Karakterizacija WPC ojačanih PET vlaknima

Metodom toplog presovanja procesirani su drvo-plastični kompoziti sa i bez ojačanja PET vlaknima. U cilju dobijanja što većeg raspona ojačanja za različite primene, procesirano je 10 serija različitih tipova uzoraka:

- čist PMMA (kontrolni uzorak) (1)
- PMMA/drvo (2)
- PMMA/drvo (MPTMS) (3a)
- PMMA/drvo (TDI) (3b)
- PMMA/drvo (MPTMS)-VPET (4a)
- PMMA/drvo (TDI)-VPET (4b)
- PMMA/drvo (MPTMS)-WPET (5a)
- PMMA/drvo (TDI)-WPET (5b)
- PMMA/drvo (MPTMS)-MPET (6a)
- PMMA/drvo (TDI)-MPET (6b).

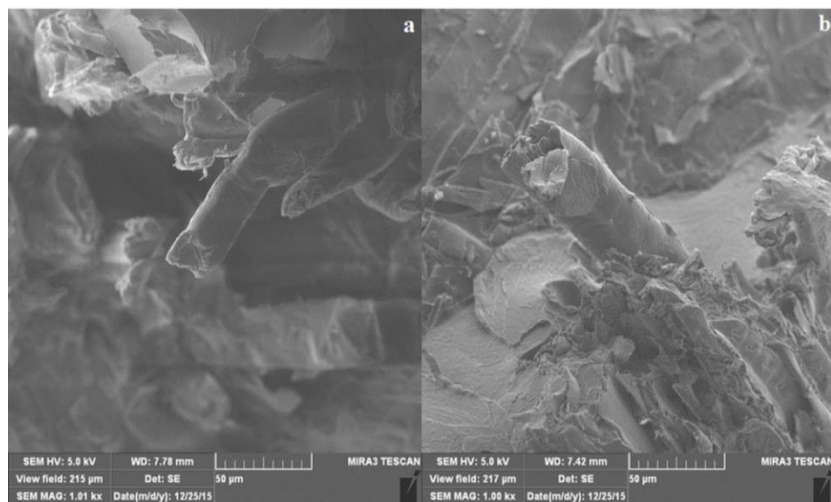
5.1.2.1 FESEM analiza WPC ojačanih PET vlaknima

FESEM slike površina preloma početnog kompozita PMMA/drvo i uzoraka sa dva vezujuća agensa su prikazane na slici 5.4. Dodavanjem vezujućeg agensa, polimerna faza mnogo bolje pokriva drvena vlakna nego u uzorku bez vezujućeg agensa, i tako doprinosi kompatibilnosti između PMMA i drveta. Sa druge strane, jačina kompozita zavisi uglavnom od jačine veze na površini, što omogućava prenos napona između matrice i punioca. Može se videti da je uzorak sa MPTMS (slika 5.4c) kompaktna mešavina vlakana i matrice, što nije slučaj sa uzorkom bez MPTMS (slika 5.4a). Uzorak sa TDI (slika 5.4b) pokazao je bolju vezu između vlakana i PMMA od uzorka bez vezujućeg agensa, ali u ovom slučaju pokrivenost vlakana je nešto slabija u odnosu na uzorak sa MPTMS.



Slika 5.4 FESEM slike WPC uzoraka: a) PMMA/drvo; b) PMMA/drvo (TDI); c) PMMA/drvo (MPTMS) [178]

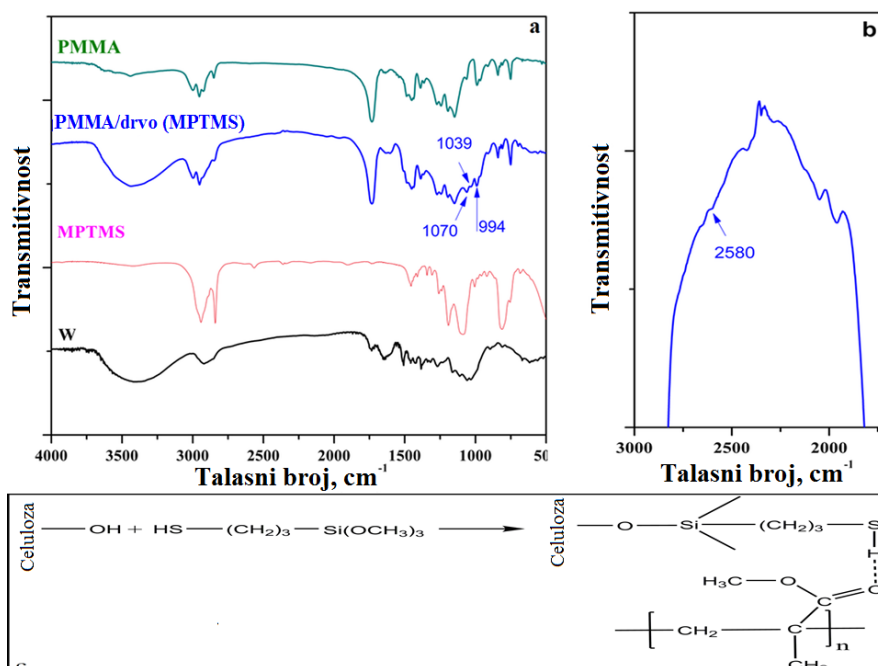
Slika 5.5 prikazuje FESEM uzoraka WPC sa PET vlaknima na mestu loma. PET vlakna su zadržala oblik i postojanost tokom procesa presovanja pri izradi kompozita. Na prikazanim FESEM slikama vidi se da je ostvarena vrlo dobra kompatibilnost kompozita i vlakana, pa se stoga u uzorcima očekuje koristan uticaj PET vlakana u pogledu duktilnosti, savijanja i čvrstoće pri udaru uzoraka.



Slika 5.5 FESEM slike WPC uzoraka: a) PMMA/drvo (TDI)-MPET; b) PMMA/drvo (MPTMS)-MPET [178]

5.1.2.2 FTIR analiza WPC (izbor odgovarajućeg vezujućeg agensa)

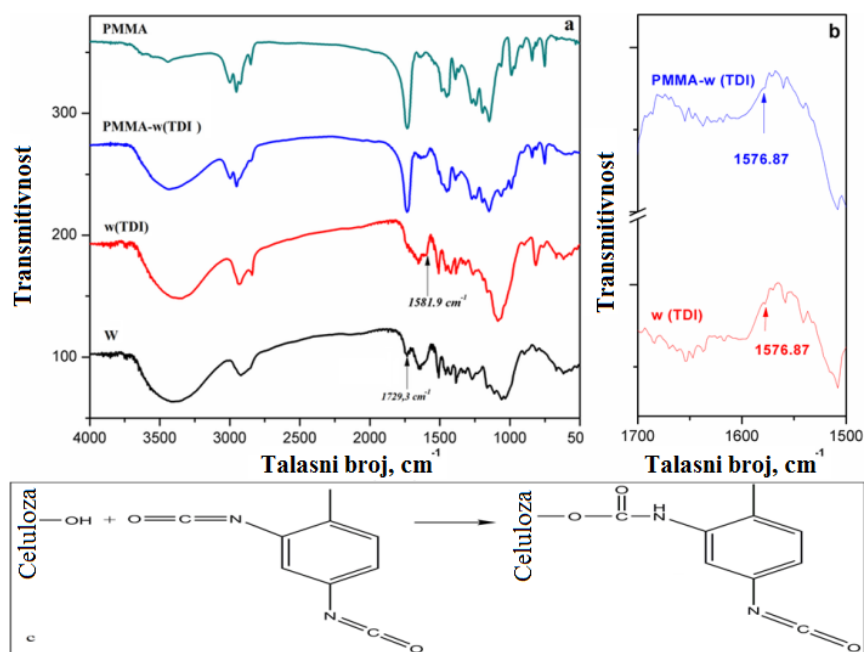
Slika 5.6 prikazuje FTIR spektre čistog PMMA, MPTMS, drvnih vlakana, kao i spektar kompozita PMMA/drvo modifikovanog sa MPTMS. Spektar pokazuje pik u opsegu oko 3400 cm^{-1} , koji potiče od hidroksilne grupe i oko 1040 cm^{-1} , koji se pripisuje C-O vibracijama u celulozi. Spektri kompozita PMMA/drvo (MPTMS) pokazuju pikove na 1070 , 1039 i 994 cm^{-1} koji su dodeljeni Si-O-H i Si-O-Si grupama. Apsorpciona traka na 2580 cm^{-1} može se pripisati S-H istežanju MPTMS. Isti pik se pojavljuje na spektru čistog MPTMS na $2431,4\text{ cm}^{-1}$, što ukazuje da aceton nije uticao na MPTMS. Pošto nisu utvrđeni pikovi koji odgovaraju simetričnom istežanju -Si-C (S-C), vidi se da ne dolazi do hemijske reakcije između MPTMS i celuloze. Prikazani rezultati su ukazali i na činjenicu da su vodonične veze postignute između S-H grupe silana i karbonilnih grupa polimerne matrice.



Slika 5.6 FTIR spektri: a) PMMA, PMMA/drvo (MPTMS), MPTMS i drvo; b) uvećani deo spektra PMMA/drvo (MPTMS); c) mehanizam reakcije MPTMS sa drvetom i PMMA

[178]

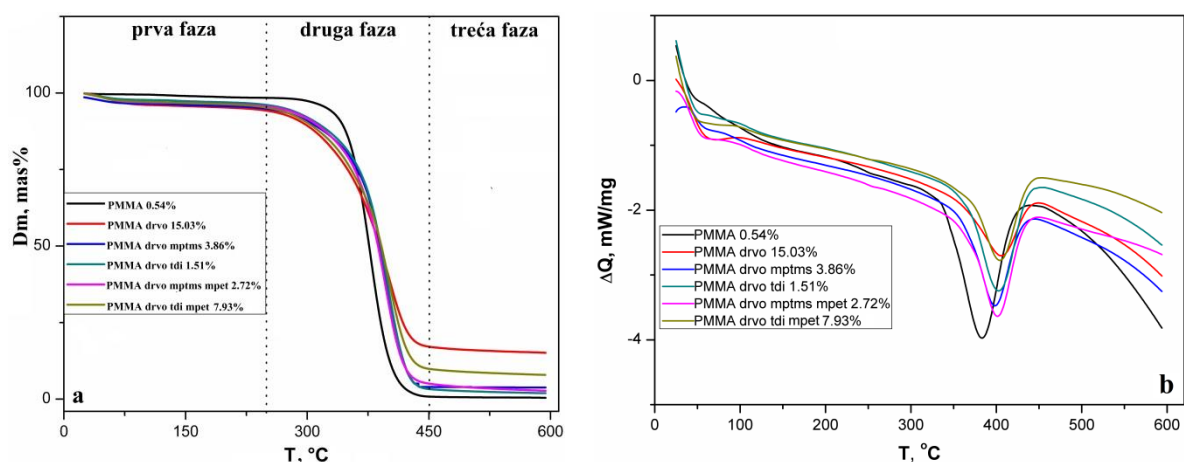
Slika 5.7 prikazuje FTIR spektre čistog PMMA, drvnih vlakana, drvnih vlakana tretiranih sa TDI i kompozita PMMA/drvo modifikovanih sa TDI. Spektar pokazuje pik u području oko 3400 cm^{-1} koji potiče od hidrofilnih -OH grupa. Na spektru PMMA pomešanim sa drvetom i tretiranim sa TDI identifikovano je nekoliko bitnih pikova (kriva b). Pik na $1730,4\text{ cm}^{-1}$ potiče iz karbonilne grupe i ne pojavljuje se samo u spektru drveta tretiranog TDI. Međutim, slab karbonilni pik se javlja na $1678,9\text{ cm}^{-1}$ na spektru drveta tretiranog sa TDI i na spektru PMMA/drvo (TDI), koji potiču iz amidne grupe novoformirane uretanske veze. Očekivano je da drvo i TDI formiraju uretansku vezu, reakcijom između celuloznih -OH grupa i N=C=O grupa iz TDI kao što se vidi na slici 5.7. Pik povezan sa N-H savijanjem iz uretana na $1576,87\text{ cm}^{-1}$ takođe se pojavljuje u spektru drveta tretiranog sa TDI i PMMA/drvo (TDI). Odsustvo jakog N=C=O pika na području oko 2250 cm^{-1} , karakterističnog za izocijanat, takođe potvrđuje reakciju TDI sa celulozom u drvetu. Drugi pikovi koji su posledica aromatičnog odgovora, lignina, celuloze i PMMA pojavljuju se na sva četiri spektra.



Slika 5.7 FTIR spektri: a) PMMA, PMMA/drvo (TDI), drvo(TDI), drvo; b) uvećani deo spektra PMMA/drvo (TDI); c) mehanizam reakcije TDI sa drvetom i PMMA [178]

5.1.2.3 Termijska analiza WPC ojačanih PET vlaknima

TGA i DSC krive dobijene termijskom analizom uzoraka prikazane su na slici 5.8. Kao što je pokazano, proces pirolize može se podeliti u tri glavne faze: prva faza od sobne temperature do 250 °C, druga faza od 250 °C do 450 °C, a treća od 450 °C do 600 °C. U prvoj fazi TGA analiza pokazuje da je došlo do malog gubitka mase zbog isparavanja vezane vode (desorpcija voda koja je fizički vezana za polimer/kompozit i dehidrataciju) [179], što se uglavnom može pripisati hidroskopnoj vodi i hemijskoj vodi u čvrstom drvetu. Najznačajnija faza degradacije je druga faza, sa gubitkom mase od skoro 85 %. Tokom ove faze dešava se čitav proces degradacije hemiceluloze, celuloze i lignina. Takođe, u ovoj fazi termička degradacija PMMA se dešava na 300-400 °C zbog lančane radikalne reakcije depolimerizacije [180, 181]. Kod treće faze potpuna degradacija kompozita WPC i WPC ojačanog PET vlaknima pojavljuje se na oko 450 °C. Maseni ostatak za PMMA, PMMA/drvo i uzorke sa vezujućim agensima su bili 0,54, 15,03 i približno 2 %, respektivno (Slika 5.8a).



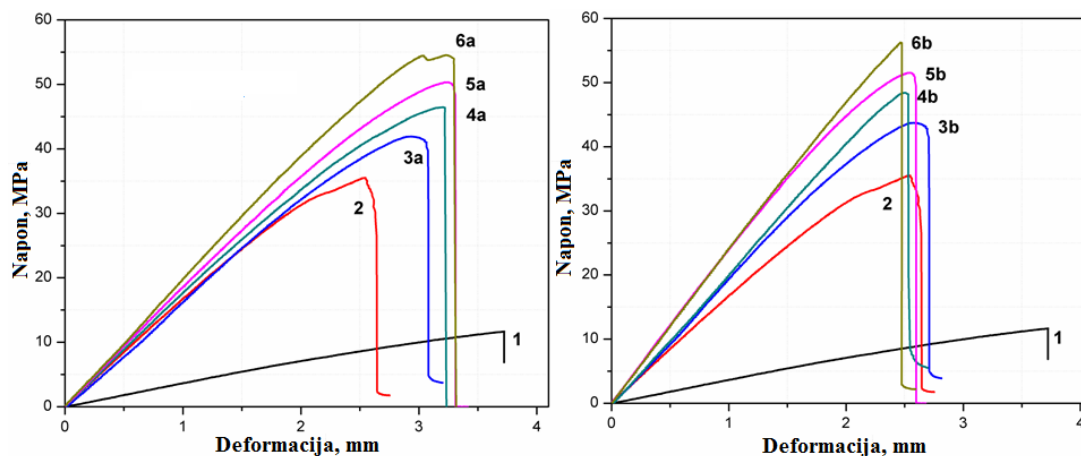
Slika 5.8 a) TGA WPC ojačanog PET vlaknima; b) DSC WPC ojačanog PET vlaknima
[178]

Endotermni pik zabeležen oko 52 °C na DSC krivama (slika 5.8a) potvrđuje komentar smanjenja sadržaja –OH grupe sa TGA krive [182]. U drugoj fazi se na DSC

krivama može uočiti da su svi vrhovi pomereni ka višim temperaturama degradacije u poređenju sa čistim PMMA, što dovodi do boljih termijskih svojstava uzoraka sa vezujućim agensima. Ovo je dokaz da pomenuti pikovi takođe govore o dekompoziciji hemiceluloze, celuloze ili lignina, ali njihov pomak ka višoj temperaturi pokazuje da intermolekularne sile između molekula hemiceluloze i molekula matrice postoje i jače su kod hemiceluloze prisutne u drvetu nego kod samih molekula hemiceluloze. Uvođenje drugih komponenti u WPC (PET vlakana) može podržati ovo vezivanje i povećati vrednost T_g . Promena kristaliničnosti i molekulskog uređenja uzrokovana je smanjenjem površine pikova [183]. Na slici 5.8b, glavni endotermni vrhovi su primećeni između 350 °C i 400 °C, što odgovara temperaturi razlaganja ispitivanih kompozita.

5.1.2.4 Ispitivanje na savijanje WPC ojačanih PET vlaknima

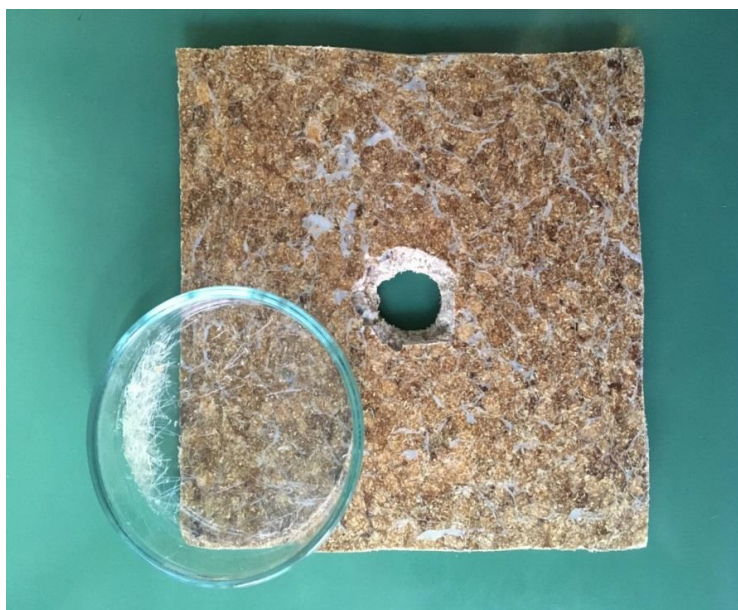
Savojna čvrstoća WPC ojačanih PET vlaknima pokazuje značajno poboljšanje mehaničkih svojstava u odnosu na početni kompozit. Kao što se vidi iz slike 5.9, savojna čvrstoća se linearno povećava površinskom modifikacijom drvenih vlakana, ali i sa dodatkom PET vlakana. Uzorak bez vezujućeg agensa i PET (kriva 2) ima oko 60 % manju savojnu čvrstoću od uzoraka sa vezujućim agensom i PET (krive 4, 5, 6). Upotreba vezujućeg agensa poboljšava interakciju i adheziju između drveta i matrice što dovodi do boljeg prenosa napona sa matrice na vlakna. Isti efekat je primećen pri dodavanju PET vlakana što dovodi do viših vrednosti savojne čvrstoće kod tretiranih i netretiranih uzoraka. Poboljšana mehanička svojstva pokazuju da su MPTSM i TDI kao vezujući agensi imali dobru efikasnost.



Slika 5.9 Dijagram napon-deformacija uzoraka: 1) čist PMMA; 2) PMMA/drvo; 3) PMMA, drvo i vezujući agens; 4) PMMA, drvo, vezujući agens i VPET; 5) PMMA, drvo, vezujući agens i WPET; 6) PMMA, drvo, vezujući agens i MPET; (a) MPTMS, (b) TDI [178]

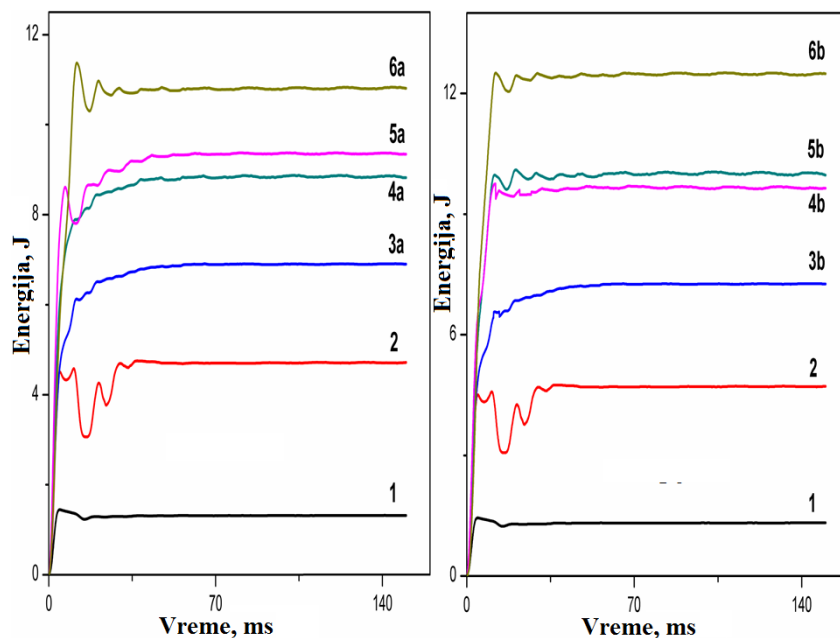
5.1.2.5 Ispitivanje na udar WPC ojačanih PET vlaknima

Na slici 5.10 prikazan je uzorak WPC ojačan PET vlaknima, nakon udara, dok su u Petri šolji prikazana procesirana PET vlakna.



Slika 5.10 Uzorak WPC ojačan PET vlaknima nakon udara

Slika 5.11 prikazuje uporedne krive energija-vreme uzoraka dobijenih tokom ispitivanja na udar. Krive pokazuju da se dodavanjem čestica drveta povećava maksimalna apsorbovana energija u uzorku, dok vezujući agens deluje kao veza između PMMA i drveta utičući na još bolja mehanička svojstva kompozita. Na osnovu krivih, donosi se zaključak da uzorak tretiran sa TDI daje kompozit sa nešto većom sposobnošću apsorpcije energije tokom udara nego uzorak sa MPTMS (~7 %). Razlog za ovakvo ponašanje može biti kovalentno spajanje drveta sa TDI nasuprot vodoničnih veza drveta sa MPTMS. Ukupna apsorbovana energija za uzorke sa TDI povećana je za oko 65 %, u poređenju sa uzorkom PMMA/drvo. Krive energija-vreme za uzorke sa vlaknima VPET pokazuju očekivano značajno povećanje apsorbovane energije. Uzorak sa TDI kao vezujućim agensom apsorbovao je najveću količinu energije tokom udara, a zatim uzorak sa MPTMS. Najmanja apsorbovana energija bila je kod uzoraka PMMA sa netretiranim drvetom.

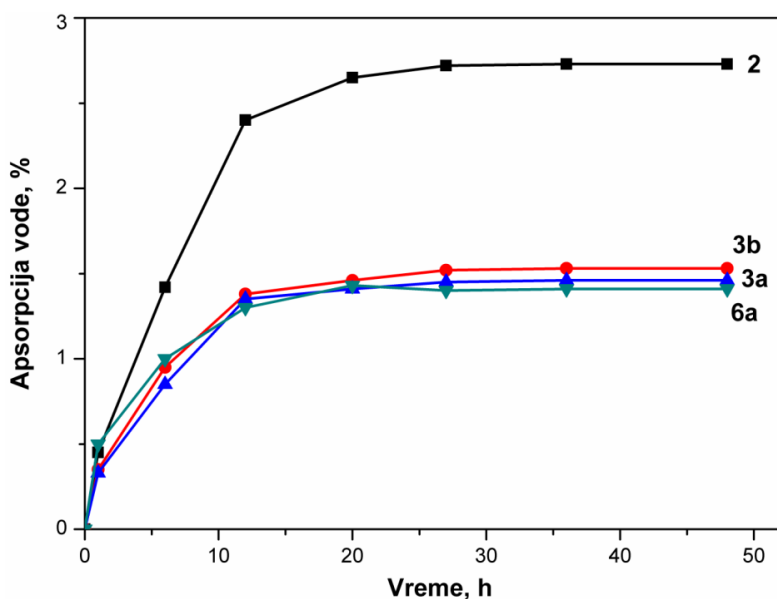


Slika 5.11 Dijagram energija-vreme za uzorke: 1) čist PMMA; 2) PMMA/drvo; 3) PMMA, drvo i vezujući agens; 4) PMMA, drvo, vezujući agens i VPET; 5) PMMA, drvo, vezujući agens i WPET; 6) PMMA, drvo, vezujući agens i MPET; (a) MPTMS, (b) TDI [178]

Povećanje maksimalne apsorbovane energije primećeno je u uzorcima sa otpadnim vlaknima. U poređenju sa VPET, uzorci sa vezujućim agensima pokazali su značajnu razliku u poređenju sa uzorcima bez PET vlakana ili sa čistom uzorcima PMMA/drvo. Dodavanje MPET vlakana u kompozit dobija se najveća čvrstoća uzoraka na udar u poređenju sa uzorcima sa komercijalno dostupnim i otpadnim PET. WPC sa TDI i MPET (kriva 6b) apsorbovao je 8,5 % više energije nego uzorak sa MPTMS (kriva 6a), dok je razlika između uzorka sa TDI koji sadrži MPET (kriva 6b) i uzorka bez PET vlakana (kriva 2) 70 %. Ukupni rezultati dobijeni testom na udar pokazali su da je dodavanje PET vlakana u WPC poboljšalo apsorbovanje energije udara WPC uzoraka. Može se uočiti da tretman i dužina vlakana imaju veliki uticaj na mehaniku loma i stanje ravne deformacije pri udarnoj žilavosti.

5.1.2.6 ApSORPCIJA vode WPC ojačanih PET vlaknima

Na slici 5.12 prikazani su rezultati apsorpcije vode za uzorke sa i bez vezujućih agensa, kao i WPC ojačanog PET vlaknima. Otpornost na vodu koju su uzorci sa vezujućim agensima pokazali nakon potapanja tokom 48 sati je znatno veća u poređenju sa početnim kompozitom PMMA/drvo.



Slika 5.12 Rezultati apsorpcije vode za uzorke: 2) PMMA/drvo; 3a) PMMA/drvo (MPTMS); 3b) PMMA/drvo (TDI); 6a) WPC ojačan PET vlaknima [178]

Smanjenje upijanja vode određeno je za sva tri uzorka tretirana sa vezujućim agensom (slika 5.12). Na krivoj apsorpcija vode-vreme mogu se uočiti dva dobro izdvojena područja. U vremenu od oko 12 sati, kinetika upijanja vode bila je vrlo brza do jednog trenutka, a nakon toga postaje sporija, što je dovelo do skoro potpune zasićenosti uzoraka. Razlog smanjenog upijanja vode u WPC uzorcima sa vezujućim agensima jeste činjenica da je PMMA pokrivaio sva drvena vlakna unutar WPC. Neophodno je minimizirati šupljine u procesiranju kompozita jer visok procenat praznina može uzrokovati loša mehanička svojstva i otpornost na zamor usled apsorpcije vode. Praznine su minimizovane modifikovanjem površine matrica/vlakno i utvrđeno je da postoji niža poroznost i veća sposobnost prenosa sile na površini matrica/vlakno u kompozitima sa vlaknima tretiranim pre-impregnacijom i silanom kao vezujućim agensom. Kao što je prikazano na slici 5.12 malo bolju otpornost na upijanje vode ima uzorak sa MPTMS vezujućim agensom. Takođe, uzorci sa vezujućim agensom su više homogeni od uzorka PMMA/drvo. Kod uzorka sa PET vlaknima uočeno je neznatno smanjenje apsorpcije vode u odnosu na isti uzorak bez ojačanja (3a), što znači da PET vlakna nisu uticala na kinetiku apsorpcije sem svojom hidrofobnošću.

5.2 WPC ojačani česticama Al_2O_3

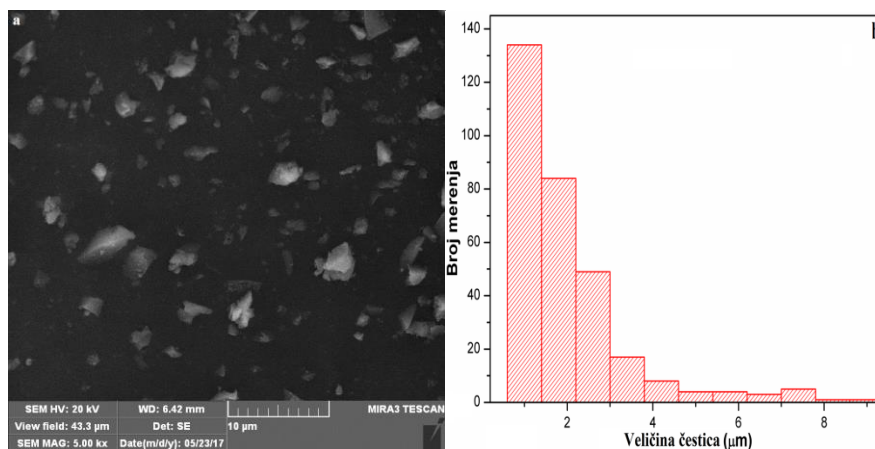
5.2.1 Karakterizacija čestica Al_2O_3

Karakterizacija sintetisanih čestica Al_2O_3 nakon toplotne obrade na $900\text{ }^\circ\text{C}$, obuhvata četiri vrste procesiranih čestica, u zavisnosti od udela i modifikacije:

- nemodifikovane čestice Al_2O_3 sa sadržajem od 3 mas%,
- nemodifikovane čestice Al_2O_3 sa sadržajem od 5 mas%,
- modifikovane čestice Al_2O_3 pomoću MPTMS sa sadržajem od 3 mas%,
- modifikovane čestice Al_2O_3 pomoću MPTMS sa sadržajem od 5 mas%.

5.2.1.1 FESEM analiza čestica Al_2O_3

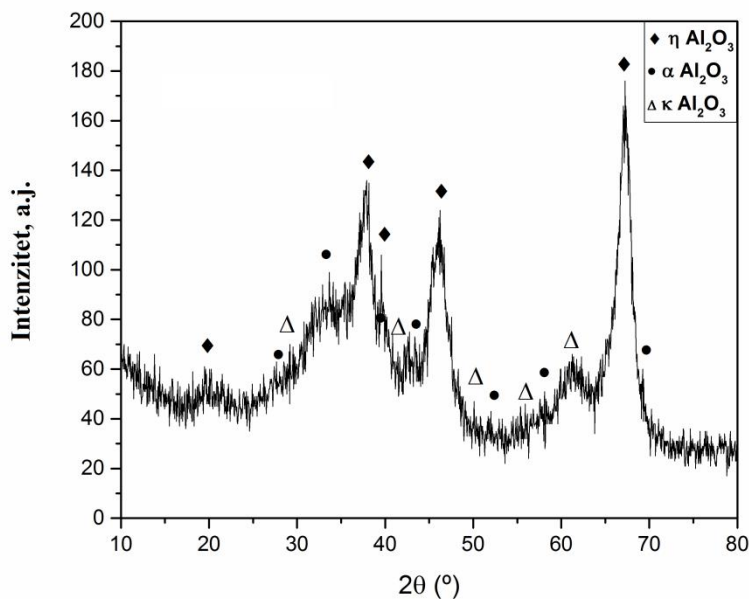
FESEM slika sintetizovanih čestica aluminijum oksida, kao i raspodela prečnika čestica bazirana na FESEM slikama prikazani su na slici 5.13 a) i b), redom. Analiza slika čestica Al_2O_3 vršena je na pet različitih FESEM fotografija, pri čemu je na histogramu (slika 5.13b) uočena široka raspodela prečnika. Oko 75 % čestica Al_2O_3 su prečnika od 1-2 μm , dok je 25 % prečnika čestica između 2 i 4 μm .



Slika 5.13 a) FESEM slika aglomerata sintetisanih čestica Al_2O_3 ; b) raspodela prečnika čestica Al_2O_3 [184]

5.2.1.2 XRD analiza čestica Al_2O_3

XRD sintetisanih čestica aluminijum oksida nakon toplotne obrade na $900\text{ }^\circ\text{C}$ sa identifikovanim fazama prikazan je na slici 5.14. Dominantna struktura u sintetizovanim česticama aluminijum oksida sinterovanim na $900\text{ }^\circ\text{C}$ je $\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$ (PDF-2 77-0396).



Slika 5.14 XRD sintetisanih čestica aluminijum oksida posle toplotne obrade na $900\text{ }^\circ\text{C}$
[184]

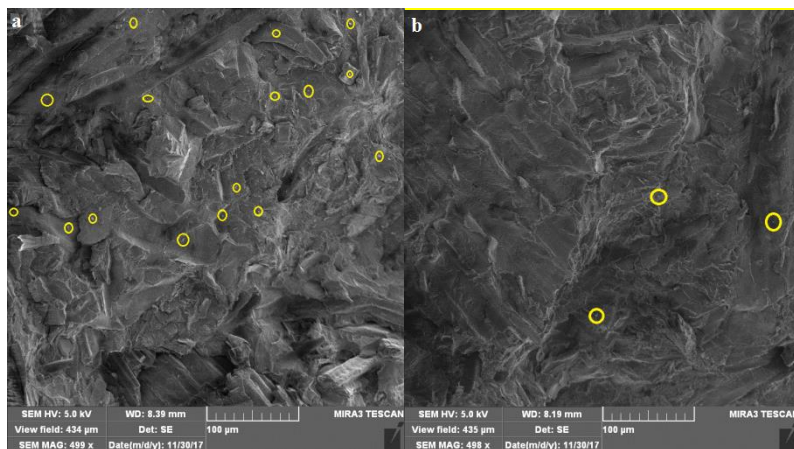
5.2.2 Karakterizacija WPC ojačanih česticama Al_2O_3

Metodom toplog presovanja procesirani su kompoziti na bazi WPC ojačani česticama aluminijum oksida. U cilju dobijanja različitih ojačanja, napravljene su serije uzoraka sa različitim udelima čestica Al_2O_3 , nemodifikovane i modifikovane pomoću MPTMS:

- PMMA/drvo (MPTMS)- Al_2O_3 (3 mas%) (3N)
- PMMA/drvo (MPTMS)- Al_2O_3 (5 mas%) (5N)
- PMMA/drvo (MPTMS)- Al_2O_3 (3 mas%)-MPTMS (3M)
- PMMA/drvo (MPTMS)- Al_2O_3 (5 mas%)-MPTMS (5M)

5.2.2.1 FESEM analiza WPC ojačanih česticama Al_2O_3

Na slici 5.15 prikazani su FESEM mikrografovi površina preloma WPC uzoraka sa i bez modifikacije.



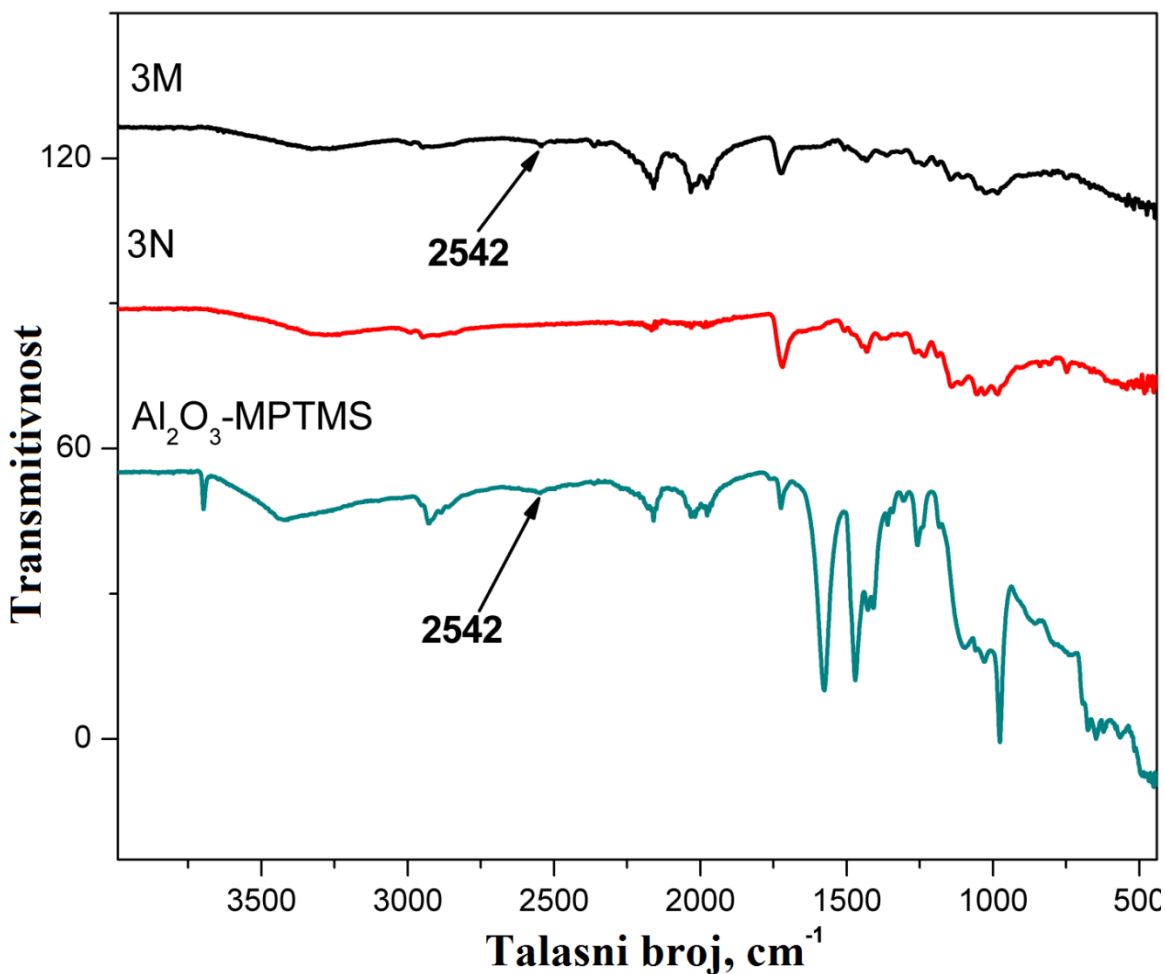
Slika 5.15 FESEM slike: a) PMMA/drvo sa nemodifikovanim česticama aluminijum oksida; b) PMMA/drvo sa modifikovanim česticama aluminijum oksida [184]

Dodavanjem modifikovanih čestica Al_2O_3 (MPTMS) utvrđeno je da su čestice ravnomerno raspoređene u uzorku (slika 5.1b) i vezane sa celokupnom zapreminom kompozita, nasuprot uzorku bez MPTMS (slika 5.15a). Čestice Al_2O_3 okružene su polimernom fazom mnogo bolje nego u uzorku bez vezujućeg agensa, čime doprinose kompatibilnosti između modifikovanog aluminijum oksida i ostatka uzorka. Mehanička svojstva kompozita su u direktnoj zavisnosti od istezanja i jačine veze na površini čestica/kompozit, što omogućava prenos napona od matrice do ojačanja i obrnuto.

5.2.2.2 FTIR analiza WPC ojačanih česticama Al_2O_3

Na slici 5.16 prikazan je FTIR spektar modifikovanog Al_2O_3 sa MPTMS, kao i WPC (PMMA/drvo-MPTMS) sa nemodifikovanim i modifikovanim aluminijum oksidom. Spektri pokazuju pik u opsegu oko 3400 cm^{-1} , koji potiču od hidroksilne grupe i oko 1040 cm^{-1} , koji se dodeljuje C-O vibracijama u celulozi. Spektar PMMA/drvo-MPTMS pokazuje pikove na 1070 , 1039 i 994 cm^{-1} koji potiču od Si-O-H i Si-O-Si grupa. Pikovi na 822 , 763

i 628 cm^{-1} se pripisuju Al-O vezama koje proizilaze iz pseudo-bohemijske strukture. Frekvencije koje su prisutne na 630 cm^{-1} i na 763 cm^{-1} odgovaraju istežanju Al-O i torzionom modu, respektivno. Pik na 2542 cm^{-1} na spektru Al_2O_3 -MPTMS pripada -SH vezi, što pokazuje uspešnu modifikaciju aluminijum oksida (Al_2O_3 -SH). Isti vrh je prisutan na spektru WPC sa modifikovanim Al_2O_3 .



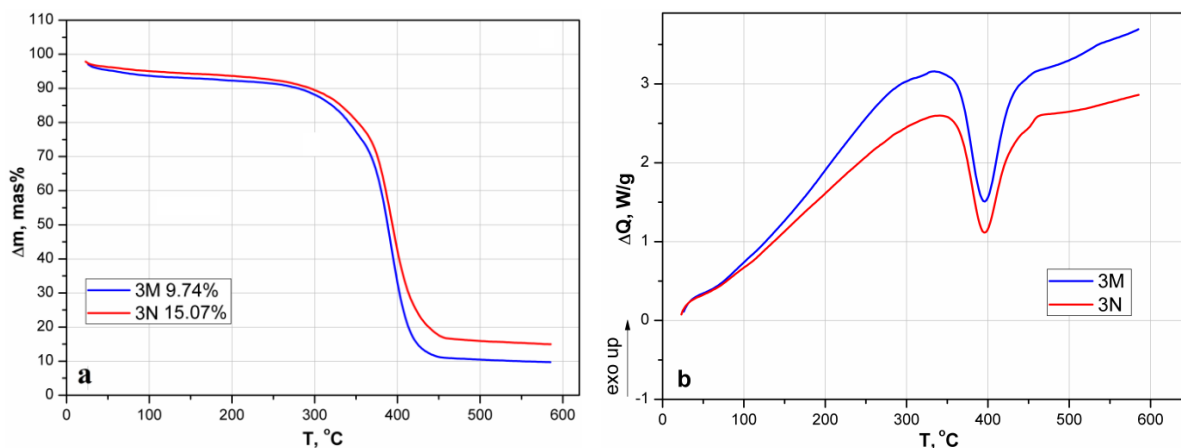
Slika 5.16 FTIR spektri: Al_2O_3 -MPTMS; 3N) WPC sa 3 mas% nemodifikovanih čestica Al_2O_3 ; 3M) WPC sa 3 mas% modifikovanih čestica Al_2O_3 [184]

5.2.2.3 Termijska analiza WPC ojačanih česticama Al_2O_3

TGA krive WPC kompozita ojačanog nemodifikovanim (3N) i modifikovanim (3M) aluminijum oksidom prikazani su na Slici 5.17a. Sa slike se jasno vidi da krive pokazuju tri koraka gubitka mase.

Gubitak mase u prvom koraku odgovara isparavanju vezane vode (desorpcija vode koja je fizički vezana za polimer/kompozit i dehidracija). Ovo stvara širok, slabo primetan, endotermni vrh koji se završava na oko 100 °C. Dakle, početna težina nastala usled odlaska vlage se pojavila počev od sobne temperature do oko 100 °C. Poznato je da se temperatura topljenja polimera smanjuje sa povećanjem sadržaja vlage [179]. Niže vrednosti % gubitka mase u prvom koraku potvrđuju prisustvo toplotnog procesa zbog isparavanja vlage iz uzoraka, a takođe može biti zbog razdvajanja ili isparavanja malih molekula i/ili monomera u kojima gubitak mase varira između 0,36% i 6,396 % i počinje na blizu 40 °C. Ova niža vrednost gubitka ukazuje da tranzicije koje se posmatraju u odgovarajućem temperaturnom opsegu navedenih DSC krivih (slika 5.17b) objašnjavaju postojanje fizičke tranzicije [182].

Drugi korak gubitka mase, koji počinje preko 200 °C (slika 5.17a), pripisuje se kristalnom rascepu u čistom PMMA i može se pripisati topljenju i degradaciji različitih morfoloških komponenata koje formiraju vrlo kompleksnu strukturu PMMA, a takođe dolazi i do procesa degradacije hemiceluloze, celuloze i lignina u drvetu. Karakteriše ga prisustvo tipične toplotne endoterme (pad) na 270 °C. Ovaj drugi korak odgovara gubitku mase uzrokovanom strukturnom dekompozicijom kako PMMA, tako i drveta [185]. Usled prekida vodonične veze metil grupe uređeni regioni PMMA prelaze iz čvrste u tečnu fazu. Početna temperatura termičke dekompozicije se obično koristi za poređenje termičke stabilnosti uzoraka koji su u skladu sa prethodnim istraživanjima [180, 181].



Slika 5.17 a) TGA WPC ojačanog česticama Al_2O_3 ; b) DSC WPC ojačanog česticama Al_2O_3 [184]

Primetno je da je druga fazna temperatura kod WPC ojačanog nemodifikovanim česticama Al_2O_3 (3N) (slika 5.17a), niža od početne temperature gubitka mase čistog PMMA, gde je na 300 °C doslo do 10 mas% gubitka mase uzorka 3N. U slučaju WPC ojačanog modifikovanim česticama Al_2O_3 (3M) (slika 5.17a) taj gubitak je neznatno veći i iznosi 12 mas% gubitka od ukupne mase uzorka na istoj temperaturi.

Kod trećeg koraka potpuna degradacija WPC ojačanog česticama Al_2O_3 pojavljuje se na oko 410-430 °C. Kompozit u kom nisu modifikovane čestice (3N) ima gubitak mase oko 84 mas%, a kompozit sa modifikovanim česticama Al_2O_3 (3M) je imao gubitak mase od 90 %, što je manje od čistog PMMA (100 mas%, slika 5.8a) kao i ostalih kompozita koji se kreću oko 97 mas% gubitka mase.

Na kraju termičke degradacije WPC ojačanog česticama Al_2O_3 , ukupni gubitak mase smanjuje se u odnosu na uzorke WPC ojačane PET vlaknima (poglavlje 5.1, slika 5.8a). Kada temperatura dostiže maksimalne zadate vrednosti, blizu 600 °C dolazi do blagog završnog gubitka, što uzrokuju hemijske grupe u kristalnim oblastima polimera koji je osnovni konstituent u kompozitu.

Termička svojstva WPC ojačanog nemodifikovanim (3N) i modifikovanim (3M) aluminijum oksidom ispituje se DSC analizom, kako bi se utvrdio uticaj ojačanja na toplotne tranzicije pripremljenih kompozita (slika 5.17b). Endotermni pik zabeležen oko 50 °C označava smanjenje sadržaja –OH grupe. Hidroksilne grupe su visoko međusobno

povezane vodikovim vezama, što vodi do veće temperature ostakljivanja (T_g). Uvođenje drugih komponenti u kompozit (čestica Al_2O_3) može podržati ovo vezivanje i povećati vrednost T_g . Usled dodavanja ojačanja u vidu čestica Al_2O_3 i masenom ostatku koji ga prati, znači da je toplotna stabilnost ovog uzorka poboljšana i da je otpornija na opasnosti od požara. Takođe, smanjenje površine pikova pokazuje promenu u kristaliničnosti ili molekulskom uređenju [183]. Promena kristalne strukture može biti rezultat interakcija amorfne faze PMMA i molekula metala. Dakle, stvara se poremećaj u kristalima, smanjujući entalpiju promene faze [186, 187]. Na slici 5.17b, glavni endotermni vrhovi su primećeni oko 400 °C, što odgovara temperaturi razlaganja ispitivanog uzorka. Temperatura pika pomera se prema višim vrednostima u odnosu na čist PMMA, a u odnosu na uzorke ojačane PET vlaknima je u ravnoteži (slika 5.8b). Dobijene promene u toploti fuzije (J/g) i povećanje tačka temperature topljenja (T_m) sugerišu da se kristalnost i perfektnost kristalne strukture smanjuju povećanjem unakrsnog povezivanja. Kao što je poznato [188], promena kristalne strukture može rezultovati interakcijama kompozitnih punioca/ojačanja u amorfnoj fazi, stoga se stvara poremećaj u kristalima, smanjivanje entalpije promene faze.

5.2.2.4 Ispitivanje na savijanje i mikrotvrdoća WPC ojačanih česticama Al_2O_3

Dobijene vrednosti savojne čvrstoće, modula elastičnosti i mikrotvrdoće po Vikersu za uzorke sa različitim ojačanjima pre i posle starenja u vodi prikazane su u tabeli 5.2.

Tabela 5.2 Savojna čvrstoća (Rb), modul elastičnosti (E) i mikrotvrdoća po Vikersu procesiranih WPC ojačanih česticama Al_2O_3

Uzorci	Rb , MPa		E , MPa		HV , GPa	
	pre	posle	pre	posle	pre	posle
3a	43,43	39,85	405	389	0,141	0,118
3N	44,28	42,89	424	399	0,186	0,179
5N	45,70	44,59	432	408	0,218	0,204
3M	53,47	51,32	482	475	0,193	0,190
5M	50,65	49,12	435	420	0,223	0,218

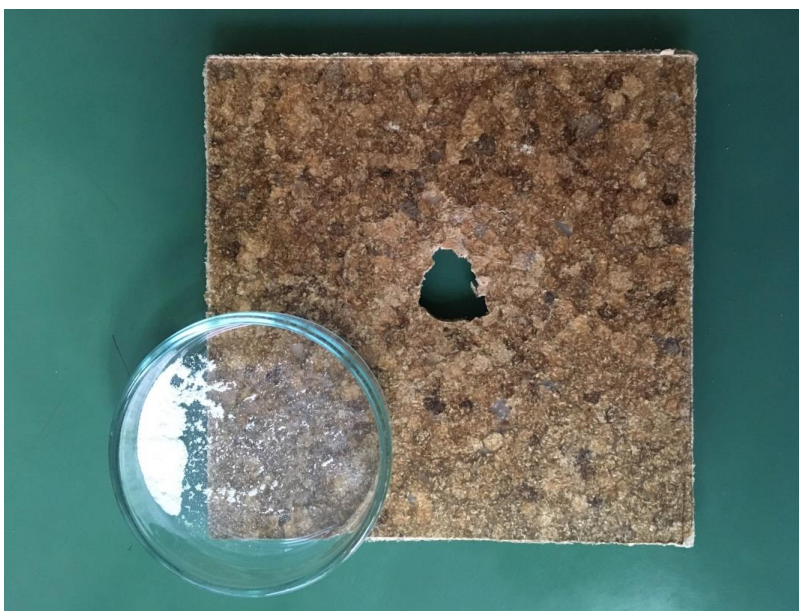
Analizirajući rezultate prikazane u tabeli 5.2, očigledno je da svi parametri (Rb , E i HV) imaju veće vrednosti pre starenja nego nakon starenja u vodi. Razlika između Rb za uzorak

3a pre i posle starenja je 3,58 MPa, dok je za uzorak ojačan sa 3 i 5 mas% Al_2O_3 (modifikovan i nemodifikovan) mnogo niža. Ovo se javlja zbog smanjene masene frakcije drveta i veće količine Al_2O_3 . Dobijeni moduli savijanja su veoma slični. Vrednosti R_b i E su najviši kod modifikovanog 3M uzorka sa 3 mas% aluminijum oksida pre starenja u vodi. WPC kompoziti sa višom masenom frakcijom aluminijum oksida pokazuju nešto lošija svojstva u poređenju sa 3M zbog strukturnih svojstava kao što su formiranje slabih veza između polimerne matrice i ojačanja, interakcije između čestica ojačanja i zaostalih šupljina u uzorku.

Merenja mikrotvrdoće po Vickersu su pretežno orijentisana na površinska svojstva WPC, uključujući homogenost, raspodelu punioca i završni tretman površine. Čvrstoća se povećava sa većim sadržajem ojačanja aluminijum oksidom u oba slučaja, modifikovanim i nemodifikovanim. Kao što je i očekivano, vrednosti HV nakon starenja u vodi su niže.

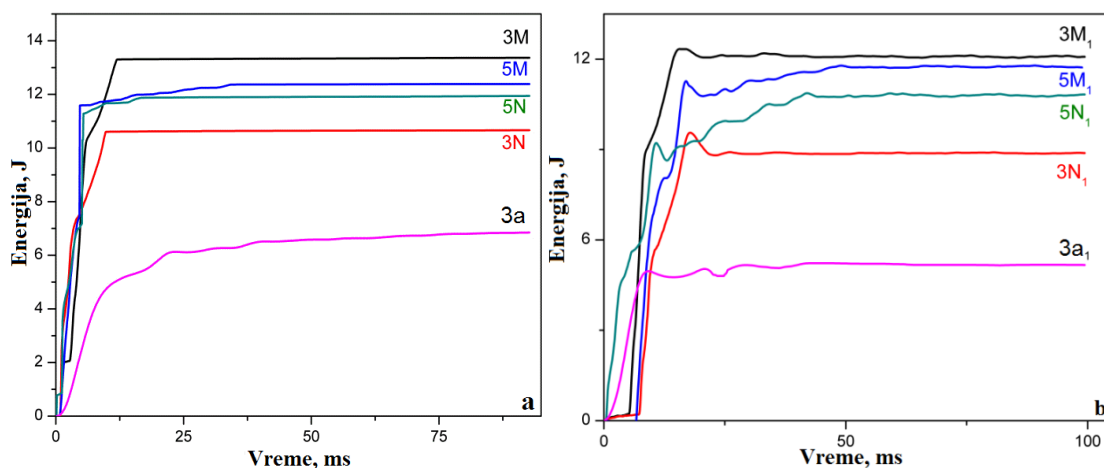
5.2.2.5 Ispitivanje na udar WPC ojačanih česticama Al_2O_3

Na slici 5.18 prikazan je uzorak WPC ojačan česticama Al_2O_3 , nakon udara, dok su u Petri šolji prikazane procesirane čestice aluminijum oksida.



Slika 5.18 Uzorak WPC ojačan česticama Al_2O_3 nakon udara

Da bi se ispitalo ponašanje kompozitnih materijala na udar, testirana je otpornost materijala na udar pri velikim brzinama. Dobijeni rezultati dali su informacije o ponašanju WPC kompozita pri naglom udaru i njegovoj žilavosti (slika 5.19).



Slika 5.19 Dijagram energija-vreme za uzorke: (a) pre, (b) posle starenja u vodi; 3a) PMMA/drvo-MPTMS; 3N) WPC sa 3 mas% nemodifikovanih čestica Al_2O_3 ; 3M) WPC sa 3 mas% modifikovanih čestica Al_2O_3 ; 5N) WPC sa 5 mas% nemodifikovanih čestica Al_2O_3 ; 5M) WPC sa 5 mas% modifikovanih čestica Al_2O_3 [184]

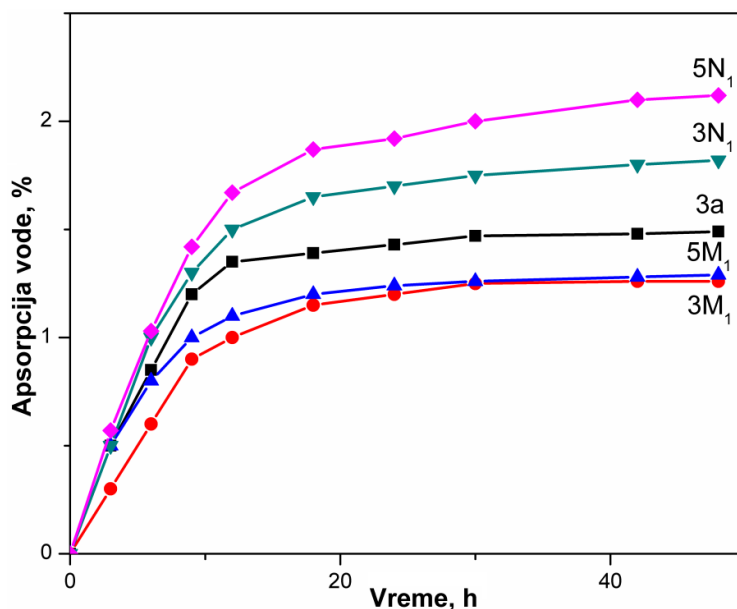
Krive energija-vreme za uzorke sa česticama Al_2O_3 pokazuju očekivano značajno povećanje apsorbovane energije (60-100 %), u odnosu na WPC uzorak bez Al_2O_3 čestica (slika 5.19, kriva 1). Uzorak sa 3 mas% modifikovanim aluminijum oksidom apsorbuje najvišu količinu energije tokom udara, a zatim uzorak sa 5 mas% modifikovanog aluminijum oksida. Najmanja apsorbovana energija zabeležena je za uzorke sa 3 mas% nemodifikovanih čestica aluminijum oksida. Povećaje maksimalne apsorbovane energije je primećena u uzorcima sa modifikovanim aluminijum oksidom. Kao posledica dodavanja modifikovanih čestica Al_2O_3 kompozitu javlja se veća jačina uzoraka na udar u poređenju sa uzorcima sa nemodifikovanim česticama. WPC sa 3 mas% modifikovanog aluminijum oksida (kriva 3M) apsorbovao je oko 20 % više energije nego uzorak sa 5 mas% modifikovanog aluminijum oksida (kriva 5M), a razlika između uzorka 3M i 3N je 30 %. Ukupni rezultati dobijeni na osnovu ispitivanja na udar pokazali su da dodavanje čestica

Al_2O_3 u WPC poboljšava energiju udara WPC uzoraka. Rezultati pokazuju da modifikacija ojačanja, veličina čestica i udeo čestica imaju veliki uticaj na mehaniku loma i stanje ravne deformacije pri udarnoj žilavosti. Prikazani rezultati testa udara WPC sa aluminijum oksidom ukazuju na to da veći mas% aluminijum oksida dovode do formiranja uzoraka lošijih svojstava pri udaru. Ovo je posledica aglomeracije čestica Al_2O_3 što dovodi do formiranja slabih tačaka u strukturi uzorka.

Na slici 5.19 je očigledno da apsorpcija vode ima manje uticaja na uzorke sa modifikovanim nego nemodifikovanim česticama Al_2O_3 . WPC nakon starenja u vodi apsorbovali su 20 % manje udarne energije nego uzorci koji nisu bili tretirani.

5.2.2.6 Apsorpcija vode WPC ojačanih česticama Al_2O_3

Sa stanovišta primene, kao važne informacije o materijalu mogu poslužiti ponašanje materijala u vlažnom i vodenom okruženju. U tom smislu je izvršen test ispitivanja WPC uzoraka na apsorpciju vode. Rezultati za WPC uzorke sa i bez ojačanja česticama aluminijum oksida prikazani su na slici 5.20. Otpornost na vodu koju su pokazali uzorci sa modifikovanim Al_2O_3 nakon starenja u trajanju od 48 sati je znatno veća u odnosu na polazni modifikovan WPC uzorak (3a). Smanjenje upijanja vode je uočeno za oba uzorka sa modifikovanim česticama aluminijum oksida, dok su uzorci koji nisu tretirani apsorbovali veću količinu vode (slika 5.20). Uzrok tome su stvoreni aglomerati nemodifikovanih čestica koji su doveli do povećanja šupljina u uzorcima, što rezultuje povećanom apsorpcijom vode ovih uzoraka.



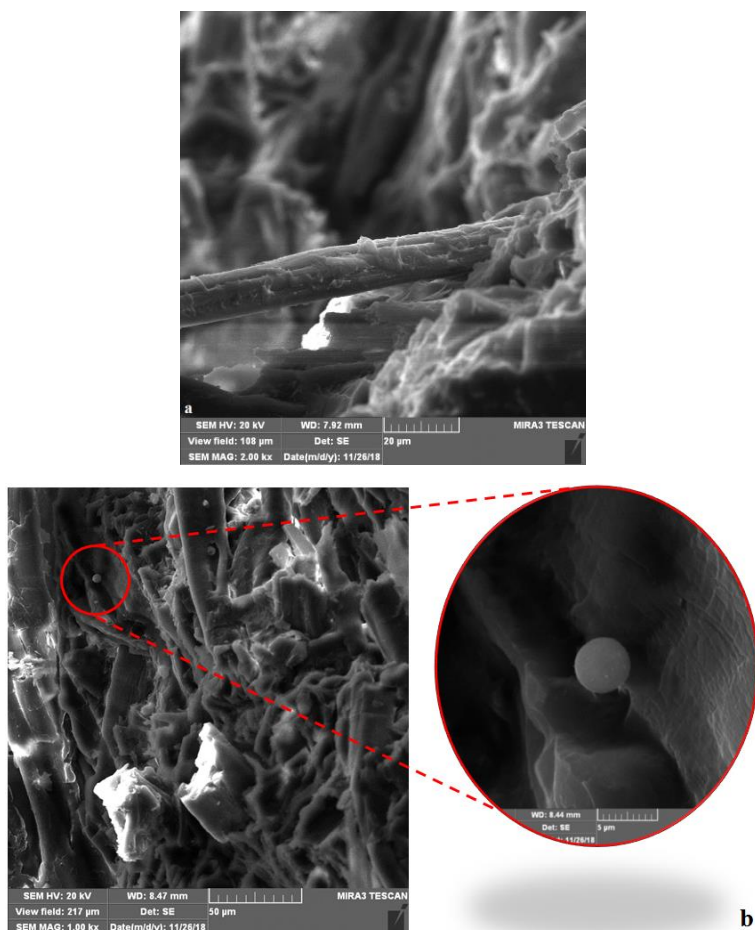
Slika 5.20 Rezultati apsorpcije vode za uzorke: 3a) PMMA/drvo-MPTMS; 3N₁) WPC sa 3 mas% nemodifikovanih čestica Al₂O₃; 3M₁) WPC sa 3 mas% modifikovanih čestica Al₂O₃; 5N₁) WPC sa 5 mas% nemodifikovanih čestica Al₂O₃; 5M₁) WPC sa 5 mas% modifikovanih čestica Al₂O₃ [184]

Krive apsorpcija vode-vreme prikazuju dva dobro podeljena regiona. Na početku procesa, do 10-12 sati, kinetika apsorpcije vode bila je vrlo brza, dok je vremenom postajala sve sporija, što je dovelo do skoro potpune zasićenosti uzoraka. Hidrofobni PMMA je bio razlog za smanjenje upijanja vode u uzorcima sa vezujućim agensima. Uzrok tome je to što je polimer homogeno rasprostranjen na sva drvena vlakna unutar kompozita. Potrebno je maksimalno smanjiti šupljine u procesiranju kompozita jer visok procenat šupljina može uticati na loša mehanička svojstva i otpornost na zamor usled apsorpcije vode. Šupljine su smanjene modifikovanjem površine matrica/čestica, a utvrđeno je da postoji niža poroznost i veća mogućnost prenosa napona na površini matrica/čestica u kompozitima sa Al₂O₃ tretiranim silanom kao vezujućim agensom. Kao što je prikazano na slici 5.20, nešto bolju otpornost na upijanje vode ima modifikovan uzorak sa 3 mas% Al₂O₃ nego uzorak sa 5 mas%. Uzorci sa vezujućim agensom (3M i 5M) imaju veću homogenost od uzorka PMMA/drvo-MPTMS (3a) i tako apsorbuju manje vode u odnosu na druge uzorke.

5.3 Karakterizacija hibridnog WPC ojačanog PET vlaknima i česticama Al_2O_3

5.3.1 FESEM analiza hibridnog WPC

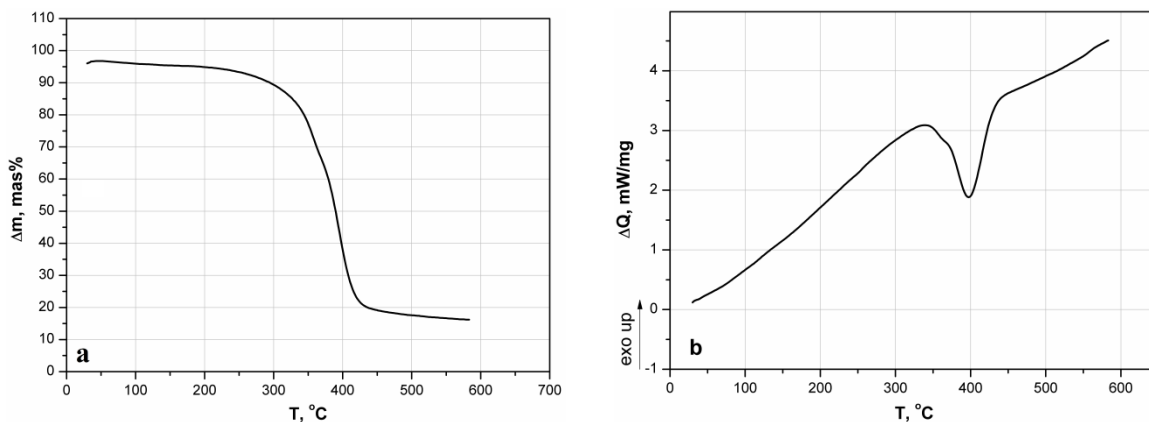
Na slici 5.21 prikazani su FESEM mikrofotografije površina preloma WPC uzorka ojačanog PET vlaknima i česticama Al_2O_3 . Može se zaključiti da je ostvarena vrlo dobra kompatibilnost kompozita i ojačanja. Dodavanjem PET vlakana i modifikovanih čestica aluminijum oksida (MPTMS), utvrđeno je da su PET vlakna zadržala oblik i postojanost, a čestice su ravnomerno raspoređene u uzorku i vezane sa celokupnom zapreminom kompozita.



Slika 5.21 FESEM slika WPC ojačanog PET vlaknima i česticama Al_2O_3

5.3.2 Termijska analiza hibridnog WPC

Na slici 5.22 prikazan je rezultat TGA analize hibridnog kompozita (a) i DSC analize hibridnog kompozita (b). Kao što je opisano u ranijim poglavljima uočeni su gubici mase u tri glavna koraka, pri čemu u prvom dolazi do desorpcije vode i dehidratacije na oko 90 °C, u drugom koraku koji je u opsegu 250-450 °C dolazi do najvećeg gubitka mase od 80 %, dok je u trećem koraku zabeležen maseni ostatak hibridnog WPC oko 16 %. Veći maseni ostatak hibridnog kompozita koji je u skaldu sa masenim ostatkom WPC ojačanog modifikovanim česticama Al_2O_3 (slika 5.17a) ukazuje na to da su čestice aluminijum oksida dobro dispergovane u celom uzorku i ostvarile dobre veze sa kompozitom, zbog čega nije došlo do potpunog sagorevanja uzorka.



Slika 5.22 a) TGA hibridnog WPC; b) DSC hibridnog WPC

Termijskom analizom DSC (slika 5.22b) potvrđuje se da se vrh endotermne krive pomerio ka višim temperaturama degradacije u odnosu na čist PMMA. Na slici 5.22b, glavni endotermni vrh je zabeležen na 400 °C, što odgovara temperaturi razlaganja ispitivanog uzorka. Temperatura pika pomera se prema višim vrednostima u odnosu na čist PMMA, a u odnosu na uzorke ojačane PET vlaknima, kao i uzorke ojačane česticama Al_2O_3 je u ravnoteži.

5.3.3 Ispitivanje na savijanje hibridnog WPC

Savojna čvrstoća hibridnog kompozita pokazuje poboljšanje mehaničkih svojstava u odnosu na prethodno ispitane WPC uzorke. Analizirajući rezultate dobijene nakon ispitivanja hibridnog kompozita na savijanje vidi se da savojna čvrstoća ($Rb = 58,25$ MPa), kao i modul elastičnosti ($E = 487$ MPa) imaju veće vrednosti pre starenja nego nakon starenja u vodi ($Rb = 56,14$ Mpa, $E = 477$ MPa). Razlika u savojnoj čvrstoći i modulu elastičnosti za hibridni kompozit pre i posle starenja je 2,11 MPa i 10 Mpa, respektivno.

Analizom rezultata u poglavljima za različite sastave i strukture kompozita može se uočiti da se savojna čvrstoća linearno povećava kako površinskom modifikacijom drvenih vlakana, tako i pojedinačnim dodatkom ojačanja (PET vlakana i čestica Al_2O_3). Hibridni kompozit prati trend rasta savojne čvrstoće, čija je vrednost oko 2,5 % veća nego kod WPC uzorka ojačanog MPET vlaknima (6a) i oko 3,5 % u odnosu na WPC uzorak ojačan modifikovanim česticama Al_2O_3 .

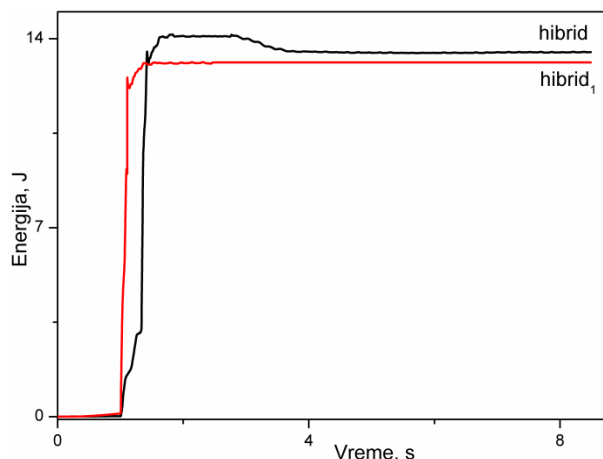
5.3.4 Ispitivanje na udar hibridnog WPC

Na slici 5.23 prikazan je hibridni WPC uzorak, ojačan PET vlaknima i česticama Al_2O_3 , nakon udara, procesirana PET vlakna i čestice Al_2O_3 prikazani su u petri šolji.



Slika 5.23 Hibridni WPC uzorak ojačan PET vlaknima i česticama Al_2O_3 nakon udara

Krive energija-vreme za hibridni kompozit (uzorak sa PET vlaknima i česticama aluminijum oksida) pre (hibrid) i posle (hibrid₁) starenja u vodi (slika 5.24) pokazuju očekivano povećanje apsorbovane energije u odnosu na prethodne serije uzoraka WPC ojačanih PET vlaknima (poglavlje 5.1.2.5) i WPC ojačanih česticama aluminijum oksida (poglavlje 5.2.2.5). Povećanje apsorbovane energije u odnosu na polazni WPC uzorak bez ojačanja (slika 5.11 kriva 3a) iznosi približno 120 %. Povećanje apsorbovane energije u odnosu na uzorke sa najvećom apsorbovanom energijom iz serije uzoraka WPC ojačanih MPET vlaknima je približno 25 % (slika 5.11 kriva 6a), a razlika u apsorbovanoj energiji između uzoraka hibridnog kompozita i uzoraka sa najvećom apsorbovanom energijom iz serije uzoraka WPC ojačanih 3 mas% modifikovanim česticama Al_2O_3 je oko 10 %.

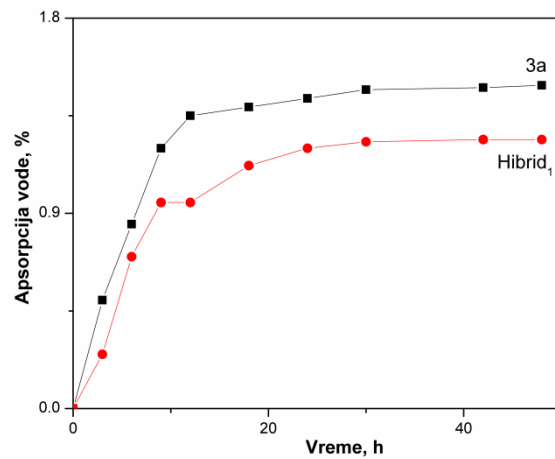


Slika 5.24 Dijagram energija-vreme za hibridni uzorak pre i posle starenja u vodi

Prikazani rezultati na slici 5.24, dobijeni na osnovu ispitivanja na udar kontrolisanom energijom pokazuju da dodavanje MPET vlakana i 3mas% modifikovanih čestica Al_2O_3 dodatno poboljšava otpornost na udar WPC kompozita. Kombinacija ojačanja, modifikacija ojačanja, dužina vlakana i veličina čestica kao i udeo ojačanja imaju veliki uticaj na mehaniku loma i stanje ravne deformacije pri udarnoj žilavosti. Prikazani rezultati testa na udar za WPC hibrid ukazuju da mešanje tipa ojačanja, čestica i vlakana, vodi do znatno boljih fizičko-mehaničkih svojstava. Apsorpcija vode je takođe redukovana i ima manje uticaja na hibridni kompozit nego na ranije ispitivane uzorke. Kod uzoraka izloženih starenju mogućnost apsorbovanja energije je smanjena za 8 %.

5.3.5 Apsorpcija vode hibridnog WPC

Na slici 5.25 prikazani su rezultati apsorpcije vode za polazni modifikovan (MPTMS) kompozit i hibridni kompozit. Otpornost na apsorpciju koju su hibridni uzorci pokazali nakon starenja u vodi tokom 48 sati je znatno veća u poređenju sa polaznim uzorkom PMMA/drvo. Kao što je već opisano u poglavljima 5.1.2.6 i 5.2.2.6 uočena su dva izdvojena područja u vremenu od 12 sati i ostatku vremena do 48. sata i zasićenja uzoraka vodom. Vrlo brza kinetika upijanja prati trend iz ispitivanja prethodnih kompozita sa pojedinačnim ojačanjima.



Slika 5.25 Rezultati apsorpcije vode polaznog i hibridnog uzorka

Hibridni uzorak pokazuje smanjenu sposobnost (oko 1 mas%) apsorpcije vode u odnosu na WPC uzorke u prethodnim ispitivanjima. Modifikacijom i drvenih vlakana i čestica Al_2O_3 kao i dodavanje MPET vlakana, doveli su do značajnog smanjenja šupljina u uzorku, što utiče na poboljšanu otpornost hibridnog kompozitnog uzorka na apsorpciju vode.

5.4 Uporedna analiza poglavlja 5.1, 5.2 i 5.3

Na osnovu analize, obrade i korelacije eksperimentalnih ispitivanja u poglavlju 5.4 data je uporedna tabela svih rezultata dobijenih prilikom izrade ove doktorske disertacije.

- Starenje u vodi hibridnog uzorka, nakon 48h, pokazuje znatno smanjenu apsorpciju (1 mas%) u odnosu na uzorke WPC kako ojačanim PET tako i aluminijum oksidom.
- Termijskom analizom utvrđeno je da se dodavanjem vezujućeg agensa u WPC, takodje i modifikacijom ojačanja (Al_2O_3) vrh endoterme pomera ka višim temperaturama u odnosu na čist PMMA.
- Analizirajući rezultate savijanja na sobnoj temperaturi uočeno je da sa modifikacijom WPC i dodatkom ojačanja dolazi do rasta vrednosti savojne čvrstoće (R_b) kao i modula elastičnosti (E). Posle starenja u vodi sve vrednosti prate isti trend kao i pre starenja samo sa nižim vrednostima.
- Ispitivanja na udar kontrolisanom energijom pokazuju da kombinacija ojačanja, modifikacija ojačanja, dužina vlakana i veličina čestica kao i udeo ojačanja imaju veliki uticaj na mehaniku loma i stanje ravne deformacije pri udarnoj žilavosti. WPC hibrid pokazuje da mešanje tipa ojačanja, čestica i vlakana, vodi do boljih fizičko-mehaničkih svojstava u odnosu na prethodno ispitivane uzorke. Apsorpcija vode je takođe redukovana i ima manje uticaja na hibridni kompozit nego na ranije ispitivane uzorke.

Tabela 5.3 Uporedna svojstva procesiranih kompozita: 1) čist PMMA; 2) PMMA/drvena vlakna; 3) PMMA/drvena vlakna sa vezujućim agensom; 4) PMMA/drvena vlakna sa vezujućim agensom+VPET; 5) PMMA/drvena vlakna sa vezujućim agensom+WPET; 6) PMMA/drvena vlakna sa vezujućim agensom+MPET; (a) MPTMS i (b) TDI; 3) PMMA/drvena vlakna/MPTMS sa 3 mas% Al₂O₃; 5) PMMA/drvena vlakna/MPTMS sa 5 mas% Al₂O₃; (N-nemodifikovane, M-modifikovane čestice Al₂O₃ sa MPTMS); hibrid

Uzorci	Apsorpcija	Termijska analiza		Svojna čvrstoća		Ispitivanje na udar	
	vode mas%	TGA, mas%	DSC, °C	<i>R_b</i> , Mpa Pre/posle	<i>E</i> , Mpa Pre/posl	pre starenja, J	posle starenja, J
1		0,5	381	7		1,8	
2	2,7	15,0	412	35		4,3	
3a	1,4	3,9	392	43,4/39,8	405/389	6,5	4,8
3b	1,5	1,5	402	43,9		6,8	
4a				46,0		8,9	
4b				47,2		9,4	
5a				50		9,2	
5b				51		9,6	
6a	1,3	2,7	410	54,9		11,3	
6b		7,9	407	59,9		12,3	
3N	1,7	15	398		405/389	10,5	9,0
5N	2,1				432/408	11,6	9,5
3M	1,1	10	399	53,5/51,3	482/475	13,2	12,4
5M	1,2				435/420	12,0	11,5
hibrid	1	14,5	400	58,3/56,1	487/477	14,2	13,1

6. Zaključak

Predmet ove doktorske disertacije obuhvata istraživanja u oblasti procesiranja i karakterizacije ekološki prihvatljivih hibridnih kompozitnih materijala. Naučni cilj istraživanja bio je proučavanje procesa sinteze hibridnih kompozitnih materijala i odabir optimalnog procesa kao i ispitivanje uticaja procesnih parametara na dobijena mehanička, termijska i funkcionalna svojstva. Još jedna od važnih odlika ove doktorske disertacije jeste dobijanje hibridnih polimernih kompozita iz rastvora i formiranja finalnog kompozita naknadnom nekonvencionalnom metodom termičke obrade- presovanjem.

Eksperimentalna studija i uporedna analiza predstavljena u ovoj doktorskoj disertaciji doveli su do zaključka da uzorci PMMA/drvo ojačani obrađenim vlaknima komercijalno dostupnog PET i recikliranog PET imaju veliki uticaj na poboljšanje termičke otpornosti i mehaničkih svojstava (apsorbovana energija, savojna čvrstoća i duktilnost) kompozitnih materijala drvo-polimer. Za proizvodnju jačih WPC, površina drveta modifikovana je različitim vezujućim agensima. Površinska modifikacija drveta sa TDI pokazala je nešto veću sposobnost apsorpcije energije tokom testa na udar od MPTMS, ali nešto nižu sposobnost apsorpcije napona zbog različitog vezivanja matrice i vlakana. Apsorpcija vode je bila viša prilikom površinske modifikacije TDI, u odnosu na MPTMS. Mehanički testovi WPC ojačanih PET vlaknima pokazali su očekivano značajno poboljšanje mehaničkih svojstava. Uzorci ojačani vlaknima proizvedenim iz mešavine komercijalno dostupnog i recikliranog PET (MPET) pokazali su najveću vrednost apsorbovane energije i savojne čvrstoće u odnosu na druge serije. Karakterizacijom procesiranog WPC pokazano je da kombinacija modifikacije površine drveta i ojačanje MPET vlaknima koja su se koristila u ovoj doktorskoj disertaciji rezultuju kompozitom sa poboljšanim mehaničkim svojstvima i nude nov način za upotrebu recikliranih PET ljuspica.

Drugom komparativnom analizom prezentovanom u ovoj disertaciji zaključuje se da WPC ojačan česticama aluminijum oksida, prečnika približno 2 μm , ima veliki uticaj na otpornost na vodu i bolja mehanička svojstva. U cilju još boljeg uticaja na čvrstoću

kompozita, površina čestica aluminijum oksida je dodatno modifikovana korišćenjem vezujućeg agensa MPTMS. Apsorpcija vode bila je niža u uzorcima sa modifikovanim nego nemodifikovanim česticama Al_2O_3 . Mehanički testovi WPC ojačanih česticama aluminijum oksida pokazali su očekivano vidno povećanje mehaničkih svojstava. Uzorci ojačani sa 3 mas% modifikovanim aluminijum oksidom (3M) pokazali su najveću vrednost apsorbovane energije i savojne čvrstoće u odnosu na druge serije. Kombinacija modifikacije površine PMMA/drvo i dodavanje modifikovanih čestica aluminijum oksida u malom masenom procentu (do 3 mas%) rezultuje kompozitima sa naprednim mehaničkim svojstvima i svojstvima upijanja vode i daje mogućnost daljim razvojem inkorporiranja česticama aluminijum oksida.

U trećoj komparativnoj analizi predstavljenoj u ovoj doktorskoj disertaciji zaključuje se da je procesirani hibridni kompozit ojačan MPET vlaknima i modifikovanim česticama Al_2O_3 pokazao očekivano poboljšanje mehaničkih svojstava. Ovo je rezultat ostvarenih hemijskih reakcija vezivanja polimera i drvenih vlakana pomoću vezujućih agensa, kao i ravnomernog dispergovanja vlakana i čestica u kompozitu. Pored toga, ispitana je efikasnost rezistentnosti na apsorpciju vlage ovakvog kompozita. Na osnovu dobijenih rezultata zaključuje se da je zbog dobro dispergovanih MPET vlakna i čestica Al_2O_3 u celom uzorku i ostvarenih veza između modifikovanih čestica i uzorka, apsorpcija vode iznosila svega 1 mas%.

U budućim istraživanjima, planirano je ispitivanje uticaja modifikacije MPET vlakana na poboljšanje hemijskih, termičkih i mehaničkih svojstava.

Literatura

1. Stokke DD, Han G, Wu Q (2014) Introduction to wood and natural fiber composites. Wiley series in renewable resource. Wiley, Chichester, West Sussex, United Kingdom;
2. Callister WD Jr. Materials Science and Engineering: An Introduction. 7th ed. New York: John Wiley & Sons, Inc; 2007.;
3. Kaw AK. Mechanics of Composite Materials. 2nd ed. Boca Raton: CRC Press; 2006.;
4. Chung DDL. Composite Materials: Science and Applications. 2nd ed. London: Springer-Verlag; 2010.;
5. Reddy JN. Mechanics of Laminated Composite Plates and Shells: Theory and Analysis. 2nd ed. Boca Raton: CRC Press LLC; 2004.)
6. P.S. Uskoković, R.R. Aleksić, Optička vlakna kao senzori za detekciju mehaničkih oštećenja u kompozitnim materijalima, Tehnološko-metalurški fakultet, Univerzitet u Beogradu, 2005.
7. Callister WD (2001) Fundamentals of material science and engineering. An interactive e.text, 5. ed. Wiley, New York
8. Shi C and Mo YL. High-Performance Construction Materials: Science and Applications. In Engineering Materials for Technological Needs Vol. 1. Editor, Chung, DDL. Singapore: World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd; 2004.
9. Aleksić R. Osnovi kompozitnih materijala. Beograd:TMF; 2004.
10. Topolov VYu and Bowen CR. Electromechanical Properties in Composites Based on Ferroelectrics. London: Springer-Verlag; 2009.
11. Mallick PK. Fiber-reinforced composites : materials, manufacturing, and design. Boca Raton: Taylor & Francis Group, LLC CRC Press; 2008.
12. A. Lowe, Composite Materials (LECTURE NOTES), Department of Engineering, Australian National University, Canberra, 2001.
13. Filetin T., Marić G., Fakultet strojarstva i brodogradnje Sveučilišta u Zagrebu, Zavod za materijale, Napredne tehnologije materijala, 2013.

14. Hull D. An introduction to composite materials. Cambridge: Cambridge University Press; 1981.
15. Plavšić M. Polimerni materijali – nauka i inženjerstvo. Beograd: Naučna knjiga; 1996.
16. T. Serbez, Fizičko-mehanička svojstva kompozitnih magnetnih materijala sa polimernom matricom, magistarska teza, Tehnološko-metalurški fakultet, Beograd, 2012.
17. Pal R. Rheology of Particulate Dispersions and Composites. Series editor, Hubbard AT. Boca Raton: CRC Press; 2007.
18. Jones RM. Mechanics of composite materials. 2nd ed. Philadelphia: Taylor and Francis Inc; 1999.
19. Hancoxs NL. An overview of the impact behaviour of fibre-reinforced composites. In: Editors, Reid R and Zhou G. Impact behaviour of fibre-reinforced composite materials and structures. Cambridge: Woodhead Publishing Ltd; 2000.
20. Bucknall CB. New criterion for craze initiation. *Polymer*. 2007; 48(4):1030–41.
21. Tan EPS, Lim CT. Mechanical characterization of nanofibers – A review. *Composites Science and Technology*. 2006; 66(9):1102–11.
22. Zhang J, Lin T, Cheung SCP, Wang CH. The effect of carbon nanofibres on self-healing epoxy/poly(ϵ -caprolactone) blends. *Compos Sci Technol*. 2012; 72(15):1952–9.
23. Shi C and Mo YL. High-Performance Construction Materials: Science and Applications. In *Engineering Materials for Technological Needs Vol. 1*. Editor, Chung, DDL. Singapore: World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd; 2004.
24. Skorb EV and Andreeva DV. Self-healing properties of layer-by-layer assembled multilayers. *Polym Int*. 2015; 64(6):713–23.
25. Singh AV, Rahman A, Sudhir Kumar NVG, Aditi AS, Galluzzi M, Bovio S, et al. Bio-inspired approaches to design smart fabrics. *Mater Design*. 2012; 36:829–39.
26. Abrate S. Impact on composite structures. New York: Cambridge University Press; 1998.

27. Trias D and Maimí P. Micromechanical Analysis of Mode I Crack Growth in Carbon Fibre Reinforced Polymers. In: Editor, Tamin MN. Damage and Fracture of Composite Materials and Structures. Heidelberg: Springer-Verlag Berlin; 2012.
28. Kaw AK. Mechanics of Composite Materials. 2nd ed. Boca Raton: CRC Press; 2006.
29. Reddy JN. Mechanics of Laminated Composite Plates and Shells: Theory and Analysis. 2nd ed. Boca Raton: CRC Press LLC; 2004.
30. Youngquist, J.A., Myers, G.E., Muehl, J.H., Krzysik, A.M., Clemons, C.M. 1994. Composites From Recycled Wood and Plastics. USDA Forest Service, Madison, WI.
31. Clemons, C. "Wood-Plastic Composites in the United States, The Interfacing of Two Industries." Forest Product Journal, June 2002, Vol. 52, No. 6., pp. 10-18.
32. Matsui, H., Kitagawa, K., Semba, H., Okumara, U., Ishiaku, S. and Hamada, H. (2004). Mechanical Properties of Carbonized Bamboo Fiber Reinforced Biodegradable Polymer Composite, ANTEC Annual Technical Conference, p. 311.
33. Smith, P.M. and Bright, K.D. "Perceptions of New and Established Waterfront Materials: U.S. Port Authorities and Engineering Consulting Firms." Wood and Fiber Science, 34(1), 2002.
34. Oksman K, Bengtsson M. Wood fibre composites: Processing, properties and future developments. In: Engineering biopolymers, blends and composites. Fakirov S, Bhatta D, editors. Hansa Publisher 2007.
35. Adcock, T., Hermanson, J.C., and Wolcott, M.P. "Engineered Wood Composites for Naval Waterfront Facilities." Washington State University, Project End Report. June, 2001.
36. Haiar, K.J. "Performance and Design of Prototype Wood-Plastic Composite Sections." Master Thesis, Washington State University, May 2000.
37. Folkes, M.J. and Kells, D. (1985). Fundamental Considerations in the Injection Processing of Fibre Reinforced Thermoplastics, Plast. Rub. Proc. Appl., 5: 125–131.

38. Wolcott, M.P. "Wood-Plastic Composites." Encyclopedia of Materials: Science and Technology, 2001.
39. Rowel, R., Handbook of wood chemistry and wood composites, CRC Press, 2005.
40. Clemons, Craig. "Wood-Plastic Composites in the United States." Forest Product Journal. 52. 2000. Print
41. Hull D, Clyne TW (1996) An introduction to composite materials. Cambridge University Press, Cambridge
42. Madsen B, Gamstedt EK (2013) Wood versus Plant Fibers. Similarities and Differences in Composite Applications. Advances in Materials Science and Engineering 2013(2):1–14. doi: 10.1155/2013/564346
43. M. Sercer, P. Raos, M. Rujnic-Sokele, Int.J. Mater. Form., 2 (2009) 721.
44. A.Grujić, M.Stijepović, J.Stajić-Trošić, J.Stevanović, R.Aleksić (2011) Magnetic and Dynamic Mechanical Properties of Nd-Fe-B Composite Materials with Polymer Matrix, book Metal, Ceramic and Polymeric Composite for Various Uses (in English), Publisher InTech, Croatia, pp 505-524.
45. Pritchard G (2004) Two technologies merge. Wood plastic composites. Plastics, Additives and Compounding 6(4):18–21. doi: 10.1016/S1464-391X(04)00234-X
46. Ashori A (2008) Wood-plastic composites as promising green-composites for automotive industries. Bioresource technology 99(11):4661–4667. doi: 10.1016/j.biortech.2007.09.043
47. Oksman K, Sain M (eds) (2008) Wood-polymer-composites. Woodhead Publishing and Maney Publishing, Boca Raton
48. Lu JZ, Wu Q, McNabb Jr. H (2000) Chemical coupling in wood fiber and polymer composites: A review of coupling agents and treatments. Wood and Fiber Science 32(1):88–104
49. Stark NM, Cai Z, Carll C (2010) Wood-based Composites and Panel Products. In: Wood handbook. Wood as an engineering material. Forest Products Society, Madison, Wis.
50. Stenius P. editor. Forest Products Chemistry. Helsinki, Finland: Fapet Oy/Finnish Paper Engineers' Association/TAPPI; 2000.

51. Sjoström E. *Wood Chemistry: Fundamentals and Applications*. New York: Academic Press; 1981.
52. Franc G, Blaschek W, Cellulose. In: Dey PM, editor. *Methods in Plant Biochemistry, Vol. 2, Carbohydrates*. San Diego: Academic Press, Ltd; 1990, 291-322.
53. Kondo T. Nematic ordered cellulose: its structure and properties. In: Brown RM Jr, Saxena IM, editors. *Cellulose: Molecular and Structural Biology*. Dordrecht, The Netherlands: Springer; 2007. pp 285–305.
54. Zugenmaier P. In: Timell TE, Wimmer R, editors. *Crystalline Cellulose and Cellulose Derivatives*. Berlin: Springer Verlag; 2008.
55. Fengel D, Wegener G. *Wood: Chemistry, Ultrastructure, Reactions*. New York: Walter de Gruyter & Co; 1983.
56. Gibson LJ, Ashby MF, Harley BA. *Cellular Materials in Nature and Medicine*. Cambridge, UK: Cambridge University Press; 2010.
57. Tsuchikawa S, Siesler HW. Near infrared spectroscopic monitoring of the diffusion process of deuterium-labeled molecules in wood. In: Stokke DD, Groom LH, editors. *Characterization of the Cellulosic Cell Wall*. Ames, IA: Blackwell Publishing; 2006. pp 123–137.
58. Albersheim P, Darvill A, Roberts K, Sederoff R, Staehelin A. *Plant Cell Walls: From Chemistry to Biology*. New York: Garland Science, Taylor & Francis Group, LLC; 2011.
59. Pettersen RC. The chemical composition of wood. In: Rowell RM, editor. *The Chemistry of Solid Wood*. Washington, DC: American Chemical Society; 1984. pp 57–126.
60. Ralph J, Lundquist K, Brunow G, Lu F, Kim H, Schatz PF. Lignins: natural polymers from oxidative coupling of 4-hydroxyphenyl-propanoids. *Phytochemistry Reviews*, 2004;3(1–2):29–60.
61. http://www.asiapapermarkets.com/researchers-make-breakthrough-in-biobased-materials/lignin_wood/

62. Burgert I, Frühmann K, Keckes J, Fratzl P, Stanzl-Tschegg SE (2003) Microtensile testing of wood fibers combined with video extensometry for efficient strain detection. *Holzforschung* 57(6):14. doi: 10.1515/HF.2003.099
63. Schwarzkopf MJ, Burnard MD (2016) Wood-Plastic Composites - Performance and environmental impacts. In: Kutnar A, Muthu SS (eds) *Environmental Impacts of Traditional and Innovative Forest-based Bioproducts*. Springer Singapore, Singapore, pp 19–43.
64. Schirp A, Stender J (2010) Properties of extruded wood-plastic composites based on refiner wood fibres (TMP fibres) and hemp fibres. *Eur. J. Wood Prod.* 68(2):219–231. doi: 10.1007/s00107-009-0372-7
65. Stark N, Rowlands RE (2003) Effects of wood fiber characteristics on mechanical properties of wood/polypropylene composites. *Wood and Fiber Science* 35(2):167–174
66. Nourbakhsh A, Ashori A (2008) Fundamental studies on wood–plastic composites. Effects of fiber concentration and mixing temperature on the mechanical properties of poplar/PP composite. *Polym. Compos.* 29(5):569–573. doi: 10.1002/pc.20578
67. Ehrenstein GW, Wurmb R (1977) Verstärkte Thermoplaste - Theorie und Praxis. *Die angewandte Makromolekulare Chemie* 60/61(851):157–214.
68. Ehrenstein GW (2006) *Faserverbund-Kunststoffe. Werkstoffe - Verarbeitung - Eigenschaften, 2., völlig überarb. Aufl.* Hanser, München
69. Peltola H, Pääkkönen E, Jetsu P, Heinemann S (2014) Wood based PLA and PP composites. Effect of fibre type and matrix polymer on fibre morphology, dispersion and composite properties. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing* 61:13–22. doi: 10.1016/j.compositesa.2014.02.002
70. Madsen B, Gamstedt EK (2013) Wood versus Plant Fibers. Similarities and Differences in Composite Applications. *Advances in Materials Science and Engineering* 2013(2):1–14. doi: 10.1155/2013/564346
71. Ho M, Wang H, Lee J-H, Ho C-k, Lau K-t, Leng J, Hui D (2012) Critical factors on manufacturing processes of natural fibre composites. *Composites Part B: Engineering* 43(8):3549–3562. doi: 10.1016/j.compositesb.2011.10.001

72. Buerkle E, Sieverding M, Mitzler J (2003) Spritzgießverarbeitung von langfaserverstärkten PP. *Kunststoffe* 3:47–50
73. Caulfield D, Clemons C, Jacobson R, Rowell RM Wood thermoplastic composites. In: Rowell (Hg.) 2005 – *Handbook of Wood Chemistry*
74. Teuber L, Militz H, Krause A (2016a) Dynamic particle analysis for the evaluation of particle degradation during compounding of wood plastic composites. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing* 84:464–471. doi: 10.1016/j.compositesa.2016.02.028
75. Puglia D, Terenzi A, Barbosa SE, Kenny JM (2008) Polypropylene-natural fibre composites. Analysis of fibre structure modification during compounding and its influence on the final properties. *Composite Interfaces* 15(2-3):111–129. doi: 10.1163/156855408783810849
76. Thomason JL (2005) The influence of fibre length and concentration on the properties of glass fibre reinforced polypropylene. Part 6. The properties of injection moulded long fibre PP at high fibre content. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing* 36(7):995–1003. doi: 10.1016/j.compositesa.2004.11.004
77. Erdmann J (2017) Biobasierte Kunststoffe mit Cellulosefaserverstärkung – Zusammenhänge zwischen Struktur, Haftung und mechanischen Eigenschaften. Doctoral Thesis, Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg
78. Thumm A, Dickson A, Vuorinen J, Even D, Fernyhough A, Markotsis M (2011) The use of pulp fibres for the production of wood/plastic composites. In: Appita (ed) 65th Appita Annual Conference and Exhibition, pp 105–108
79. Wolcott, Michael P., and Karl Englund. "A Technology Review of Wood-Plastic Composites." Pullman, WA: Washington State University, 2010. Print.
80. Selke, S.E. and Wichman, I. (2004). Wood Fibre/Polyolefin Composites, *Composites: Part A*, 35(3): 321–326.
81. Carus M, Eder A, Scholz L (2015) Bioverbundwerkstoffe: Naturfaserverstärkte Kunststoffe (NFK) und Holz-Polymer-Werkstoffe (WPC), Gülzow

82. https://www.google.rs/search?rlz=1C1CHBF_enRS795RS795&biw=1920&bih=920&tbm=isch&sa=1&ei=9B7wW_DbOIKcsAfrlb7wBA&q=piljevina&oq=piljevina&gs_l=img.3..0j0i30j0i5i30j0i24i7.17915.19466..19679...0.0..0.75.609.9.....0....1..gws-wiz-img.....0i67.TRUmPv7sGVs#imgrc=VQ_DGcpVa1M2EM:
83. Rowell, Roger M. "Advances and Challenges of Wood Polymer Composites." Selangor Darul Ehsan, Malaysia: 2006. Print.
84. https://www.google.rs/search?rlz=1C1CHBF_enRS795RS795&biw=1920&bih=920&tbm=isch&sa=1&ei=QSbwW63iEYWkwXA1rKQAw&q=drvno+brasno&oq=drvno+brasno&gs_l=img.3...167638.169836..170113...0.0..0.67.745.12.....0....1..gws-wiz-img.....0j0i5i30j0i5i10i30j0i30j0i24.hiCqeZbFHUA#imgrc=jkVDn-w2Z1NHvM:
85. https://www.google.rs/search?rlz=1C1CHBF_enRS795RS795&biw=1920&bih=920&tbm=isch&sa=1&ei=MyfwW_31L5CYsAex9bmoDw&q=wood+fibers&oq=wood+fibers&gs_l=img.3..0i19j0i5i30i19i4.82654.84372..84538...0.0..0.77.735.11.....0....1..gws-wiz-img.....0j0i30j0i10i30.RdWdSdgm74M#imgrc=2LIQ47JXBPd_8M:
86. Hatch, M., 2008. Processing, Mechanical and Environmental performance of engineering polymer Wood Plastic Composites. MS. Thesis, Washington State University.
87. Sherman, L. M. (2004) Wood-filled plastics they need the right additives for strength, good looks and long life. *Plast. Technol.* 50:52-59.
88. Dalvag H, Klason C and Stromvall HE. The efficiency of cellulosic fillers in common thermoplastics. Part II. Filling with processing aids and coupling agents. *Intern J Polymeric Mater* 1985; 11: 9–38.
89. Schneider MH and Brebner KI. Wood-polymer combinations: the chemical modification of wood by alkoxysilane coupling agents. *Wood Sci Technol* 1985; 19: 67–73.
90. Lu JZ, Wu Q and McNabb HS. Chemical coupling in wood fibre and polymer composites: a review of coupling agents and treatments. *Wood Fibre Sci* 2000; 32(1): 88–104.

91. W. Qui, T. Endo, T. Hirotsu. Structure and properties of composites of highly crystalline cellulose with polypropylene: effects of polypropylene molecular weight. *European Polymer Journal* 2006; 42:1059-1068.
92. X. Yaun, K. Jayaraman, D. Bhattacharrya. Effects of plasma treatment in enhancing the performance of wood fibre-polypropylene composites. *Composites Part A* 2004; 35:1363-1374.
93. Raj, R. G., Kokta, B. V., Maldas, D., & Daneault, C. (1989). Use of wood fibers in thermoplastics. VII. The effect of coupling agents in polyethylene-wood fiber composites. *Journal of Applied Polymer Science*, 37(4), 1089–1103.
94. Ichazo, M. ., Albano, C., González, J., Perera, R., & Candal, M. . (2001). Polypropylene/wood flour composites: treatments and properties. *Composite Structures*, 54(2-3), 207–214.
95. Beshay, A. D., B. V. Kokta, C. Dancault. 1985. Use of wood fibers in thermoplastic composites 11: Polyethylenc. *Polym. Comp.* 6(4):26 1-271.
96. K. Joseph, S. Thomas, C. Pavithran. Effect of ageing on physical properties of sisal fibre-reinforced polyethylene composites. *Composites Science and Technology* 1995; 53:99-110.
97. Oksman, K. and Lindberg, H. (1995) Interaction between wood and synthetic polymers, *Holzforschung*, 49, 249-254.
98. Simonsen, J. 1995. The Mechanical Properties of Woodfiber-Plastic. Composites: Theoretical vs. Experimental. In *Proc. Woodfiber Plastic Composites*. Forest Products Society. Proc. No:7293. p:47-55.
99. Razi , P.S. and Raman , A. (2000) Study on impact fracture properties of woodpolymer composites , *J Compos Mater* , 34 , 980 – 997.
100. Oksman K., Clemons C., Mechanical properties and morphology of impact modified polypropylene-wood flour composites, *Journal of Applied Polymer Science*, 67, 1503-1513 (1998)
101. Janigova I, Lednický F, Nogellova Z, Kokta BV., Chodak I. 2001. The effect of crosslinking on properties of low-density polyethylene filled with organic filler. *Macromol Symp* 2001;149-158.

102. Stark, N.M. (1999). Wood Fiber Derived from Scrap Pallets used in Polypropylene Composites, *Forest Prod. J.*, 49(6): 39–46.
103. Schwendemann D (2008) Manufacturing technologies for wood-polymer composites. In: Oksman K, Sain M (eds) *Wood-polymer-composites*. Woodhead Publishing and Maney Publishing, Boca Raton, pp 72–100.
104. Shahi P.; Behraves AH.; Daryabari SY.; Lotfi M. Experimental investigation on reprocessing of extruded wood flour/HDPE composites. *Polymer Composites* 2012, 33 (5), 753-763.
105. Seki M.; Tanaka S.; Miki T.; Shigematsu I.; Kanayama K. Forward extrusion of bulk wood containing polymethylmethacrylate: Effect of polymer content and die angle on the flow characteristics. *Journal of Materials Processing Technology* 2017, 239, 140-146.
106. Macado A, Martin C. Processing wood-polymer composites with twin-screw extruders. In: *Symposium of the Fourth International Conference in Woodfiber-Plastic Composites*. Madison, WI; 1997.
107. Agassant JF, Avenas P, Sergent JP, Carreau PJ. *Polymer Processing*. Berlin, Germany: Hanser Publishers; 1991.
108. Baird DG, Collias DI. *Polymer Processing: Principles and Design*. New York: John Wiley & Sons, Inc.; 1998.
109. Yao F, Wu Q. Coextruded polyethylene and wood-flour composite: effect of shell thickness, wood loading and core quality. *Journal of Applied Polymer Science*, 2010;118:3594–3601.
110. Rosato DV, Rosato MG. *Injection Molding Handbook*, 3rd ed. Norwell, MA: Kluwer Academic Publishers; 2000.
111. Todd RH, Allen DK, Alting L. *Manufacturing Processes Reference Guide*. New York: Industrial Press, Inc.; 1994.
112. Throne JL. *Understanding Transforming*. Cincinnati, OH: Hanser Gardner Publications, Inc.; 1999.
113. L.C. Sawyer, D.T. Grubb, G.F Meyers, *Polymer Microscopy*, 3rd Edition, Springer Science+Business Media, LLC, USA, 2008.

114. Newbury DE, Joy DC, Echlin P, Fiori CE and Goldstein JI. Advanced scanning electron microscopy and X-ray microanalysis. New York: Springer Science+Business Media; 1986.
115. R.F. Egerton, Physical principles of electron microscopy: an introduction to TEM, SEM, and AEM, Springer Science, New York (2005)
116. G. Zschornack, Handbook of X-Ray Data, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2007.
117. S.Đ. Đorđević, V.J. Dražić, Fizička hemija, Tehnološko-metalurški fakultet, Beograd, 1994.
118. Guadagno L and Raimondo M. Infrared Spectroscopy - Materials Science, Engineering and Technology, Rijeka: InTech, 2012.
119. S. Watson, M.J. O'Neil, J. Justin, N. Brenner, Anal. Chem., 36 (1964), 1238.
120. P. Grey, Analyt. Calometry, Eds. R. S. Porter, Plenum Press (1965), 209.
121. J.H. Flynn, Status of Thermal Analysis, Ed. O. Menis, NBS Special Publication 338, U:S: Government printing Office, D.C. 1970, 119.
122. J.M. Maycock, Thermochim. Acta 1 (1970), 389.
123. Bottom R. Thermogravimetric Analysis. In: Editor, Gabbott P. Principles and Applications of Thermal Analysis. Singapore: Blackwell Publishing Ltd; 2008.
124. Prime BR, Bair HE, Vyazovkin S, Gallagher PK and Riga A. Thermogravimetric analysis (TGA). In: Editors, Menczel JD and Prime BR. Thermal analysis of polymers: Fundamentals and Applications. New Jersey: John Wiley & Sons, Inc; 2009.
125. P. Terzić, „Ispitivanje metala, deo I: mehanička ispitivanja“, Institut za ispitivanje materijala SRS, Beograd, (1972)
126. Vesna Radojević, Radoslav Aleksić, Mehanička svojstva materijala, Tehnološko-metalurški fakultet, 2015.
127. J.Lamovec, „Mikromehanička i strukturna svojstva laminatnih kompozitnih materijala sa primenom u mikroelektromehaničkim tehnologijama” , Doktorska disertacija, Univerzitet u Beogradu, TMF, 2010.

128. J.Palisaitis " Epitaxial growth of thin films" , Physics of Advanced Materials Winter School 2008; P.M.M. Int, J. Adv. Manuf. Technol. , vol 50, pp 635-641, 2010.
129. <https://sites.google.com/site/gobanengineeringnotes/materials-testing/hardness-testing/vickers-hardness-test>
130. Radojević V., Uskoković P., Stojanović D., Radović I., Radisavljević A., Trošić-Stajić J., Kojović A., Petrović M.: Nosioći aktivnih komponenata za samozalečenje u obliku polimernih vlakana dobijenih metodom elektropredenja, - Korisnik PTT Namenska, Trstenik, 2016.
131. ASTM International. D-4442. Standard test methods for direct moisture content measurement of wood and wood-base materials. Annual Book of ASTM Standards. West Conshohocken, PA: ASTM; 2010.
132. Shmulsky R., Jones PD. Forest Products and Wood Science, An Introduction, 6th ed, Wiley-Blackwell, 2011.
133. Lei Y.; Wu Q.; Yao F and Xu Y. Preparation and properties of recycled HDPE/natural fiber composites. Composites part A: Applied Science and Manufacturing 2007, 38 (7), 1664–1674.
134. Perisic M.; Radojevic V.; Uskokovic PS.; Stojanovic D.; Jokic B.; Aleksic R. Wood–thermoplastic composites based on industrial waste and virgin high-density polyethylene (HDPE). Materials and Manufacturing Processes 2009, 24 (10-11), 1207-1213. 2,5
135. Cui Y.; Lee S.; Noruziaan B.; Cheung MS.; Tao J. Fabrication and interfacial modification of wood/recycled plastic composite materials. Composites part A: Applied Science and Manufacturing 2008, 39 (4), 655–661. 3,6
136. Osburg V.S.; Strack M.; Toporowski W. Consumer acceptance of Wood-Polymer Composites: a conjoint analytical approach with a focus on innovative and environmentally concerned consumers. Journal of Cleaner Production 2016, 110 (1), 180-190. 5

137. Seki M.; Tanaka S.; Miki T.; Shigematsu I.; Kanayama K. Extrudability of Solid Wood by Acetylation and In-Situ Polymerisation of Methyl Methacrylate. *Bio Resources* 2016, 11 (2), 4025-4036. 7
138. K. B. Adhikary, S. Pang, M. P. Staiger, *Chem. Eng. J.*, 142 (2008) 190. 7al
139. A. Hancic, F. Kosel, A. R. Campos, A. M. Cunha, G. Gantar, *Stroj. Vestn.- J. Mech. E.*, 50 (2007) 819. 8al
140. J. Spoomaker, I. Skrypnik, A. Heidweiller, *Stroj. Vestn.- J. Mech. E.*, 53 (2007) 834. 9al
141. A. Najafi, S. Kazemi, *J. Reinf. Plast. Comp.*, 28 (2009) 2645. 10al
142. Geng Y.; Laborie MPG. The impact of silane chemistry conditions on the properties of wood plastic composites with low density polyethylene and high wood content. *Polymer Composites* 2010, 31 (5), 897-905.
143. Sercer M.; Raos P.; Rujnic-Sokele M. Processing of wood-thermoplastic composites. *International Journal of Material Forming* 2009, 2 (1), 721–724.
144. Hietala M.; Samuelsson E.; Niinimäki J.; Oksman K. The effect of pre-softened wood chips on wood fiber aspect ratio and mechanical properties of wood–polymer composites. *Composites part A: Applied Science and Manufacturing* 2011, 42 (12): 2110-2116.
145. Nourbakhsh A.; KoktaBV.; Ashori A.; Jahan-Latibari A. Effect of a novel coupling agent, polybutadiene isocyanate, on mechanical properties of wood-fiber polypropylene composites. *Journal of Reinforced Plastics and Composites* 2008, 27: 16-17.
146. Cheng JJ. Mechanical and chemical properties of high density polyethylene: Effects of microstructure on creep characteristics Ph. D. Dissertation Waterloo, Ontario, 2008.
147. Aref I.; Nasser R.; Ali I.; Al-Mefarrej H.; Al-Zahrani. Effects of aqueous extraction on the performance and properties of polypropylene/wood composites from Phoenix dactylifera and Acacia tortilis wood. *Journal Of Reinforced Plastics And Composites* 2013, 32 (7), 476-489.

148. M. Sanchez-Soto, A.B. Martinez, O.O. Santana, A. Gordillo, *J. Appl. Polym. Sci.*, 93 (2014) 1271.
149. A. Najafi, S. Kazemi, *Polym. Composite.*, 30 (2009) 1570.
150. Batra RC.; Gopinath G.; Zheng JQ.; Damage and failure in low energy impact of fiber-reinforced polymeric composite laminates. *Composite Structures* 2012, 94 (2), 540–547.
151. Azrin Hani AR.; Seang CT.; Ahmad R.; Mustapha MJ. Impact and flexural properties of imbalance plain woven coir and kenaf composite. *Applied Mechanics and Materials* 2013, 271-272, 81-85.
152. Majumdar A.; ButolaBS.; Srivastava A. An analysis of deformation and energy absorption modes of shear thickening fluid treated kevlar fabrics as soft body armor materials. *Materials and Design* 2013, 51, 148–153.
153. Shah V. *Handbook of plastics testing and failure analysis*, John Wiley & Sons, New Jersey, 2007.
154. Ou R.; Xie Y.; Guo C.; Wang Q. Isothermal crystallization kinetics of kevlar fiber-reinforced wood flour/high-density polyethylene composites. *Journal of Applied Polymer Science* 2012, 126 (s1), E2-E9.
155. Beg M.D.H.; Pickering KL, Fiber pretreatment and its effects on wood fiber reinforced polypropylene composites. *Materials and Manufacturing Processes* 2006, 21 (3), 303–307.
156. Mohammed L.; Ansari MNM.; Pau G.; Jawaid M.; Islam SM. A review on natural fiber reinforced polymer composite and its applications. *International Journal of Polymer Science* 2015 <http://dx.doi.org/10.1155/2015/243947>
157. Cholake S.T.; Rajarao R.; Henderson P.; Rajagopal R.R.; Sahajwalla V. Composite panels obtained from automotive waste plastics and agricultural macadamia shell waste. *Journal of Cleaner Production* 2017, 151 (10), 163-171.
158. Dimitriou A.; Hale MD.; Spear MJ. The effect off our methods of surface activation for improved adhesion of wood polymer composites (WPCs). *International Journal of Adhesion & Adhesives* 2016, 68, 188-194.

159. Arbelaiz A.; Fernandez B.; Cantero G.; Liano-Ponte R.; Valea A.; Mondragon I. Mechanical properties of flax fiber/polypropylene composites. Influence of fiber/matrices modification and glass fiber hybridization. *Composites part A: Applied Science and Manufacturing* 2005, 36 (12), 1637-1644.
160. N.P. Cheremisinoff, P.N. Cheremisinoff, *Fiberglass reinforced plastics*, Noyes, New Jersey (1995).
161. G.M. Rizvi, H. Semeralul, *J. Vinyl. Addit. Techn.*, 14 (2008) 39.
162. J. Guo, Y. Tang, Z. Xu, *Environ. Sci. Technol.*, 44 (2010) 463.
163. Lu XF.; Hay JN. Isothermal crystallization kinetics and melting behavior of poly(ethylene terephthalate). *Polymer* 2001, 42 (23), 8055-8067.
164. Awaja F.; Pavel D. Recycling of PET. *European Polymer Journal* 2005, 41, 1453-1477.
165. Shukla SR.; Harad AM. Aminolysis of polyethylene terephthalate waste. *Polymer Degradation and Stability* 2006, 91: 1850-1845.
166. Spychaj T.; Fabrycy E.; Spychaj S.; Kacperski M. Aminolysis and aminoglycolysis of waste poly(ethylene terephthalate). *Journal of Material Cycles and Waste Management* 2001, 3 (1): 24-31.
167. Welle F. Twenty years of PET bottle to bottle recycling- an overview, *Resources. Conservation, and Recycling* 2011, 55 (11): 865-875.
168. N. Saheb, U. Hayat, *Sci. Sinter.*, 49 (2017) 117.
169. G. Lazouzi, M. M. Vuksanović, N. Z. Tomić, M. Mitrić, M. Petrović, V. Radojević, R. Jančić Hainemann, *Ceram. Int.*, 44 (2018) 7442.
170. Ito S.; Nishi M.; Nakanishi K.; Kurahashi T.; Matsubara S.; Shimotsuma Y.; Miura K.; Hirao K. (3-Mercaptopropyl)trimethoxysilane-derived porous gel monolith via thioacetal reaction-assisted sol-gel route. *Materials Science and Engineering* **2011**, 18: 032003 doi:10.1088/1757-899X/18/3/032003
171. Callister W.D. Jr *Materials science and engineering: An introduction*, 7th edition, John Wiley & Sons, New Jersey, 2006.
172. S.K. Dharmendra, S.V. Kasisomayajula, V. Parameswaran, *Compos. Sci. Technol.*, 68 (2008) 3055.

173. ASTM standard D1037-99, Standard Test Methods for Evaluating Properties of Wood-Base Fiber and Particle Panel Materials, ASTM International, West Conshohocken, PA, 1999.
174. ASTM E384 - 16, ASTM E384 - 16 - Stand. Test Method Microindentation Hardness Mater. 201528. (n.d.)
175. A. Lost, R. Bigot, Surf. Coat. Tech., 80 (1996) 117.
176. Perišić S., Radojević V., Petrović M., Zrilić M., Trifunović D., Stojanović D., Aleksić R.: Tensile And Impact Properties Of Hybrid Wood Composites, Programme and The Book of Abstracts Sixteenth annual conference, Yucomat 2014, Herceg Novi 2014., pp. 107.
177. Bodirlau R.; Teaca C.; Resmerita A.; Spiridon J. Investigation of structural and thermal properties of different wood species treated with toluene-2,4-diisocyanate. Cellulose Chemistry and Technology 2012, 46 (5-6), 381-387.
178. S. Perisic, I. Radovic, M. Petrovic, A. Marinkovic, D. Stojanovic, P. Uskokovic, V. Radojevic, Mater. Manuf. Process., 33 (2018) 572.
179. Cao, J. and Bhoyro, A.Y. (2001) Structural Characterization of Wool by Thermal Mechanical Analysis of Yarns. Textile Research Journal, 71, 63-66.
180. Chiu, J. (1966) Applications of Thermogravimetry to the Study of High Polymers. Applied Polymer Symposium, 2, 25-43.
181. Peng, G.R., Li, Q.S., Yang, Y.L. and Wang, H.F. (2009) Degradation of Nano ZnO-Glass Fiber-Unsaturated Polyester Composites. Journal of Applied Polymer Science, 114, 2128-2133.
182. Kim, J.H., Kim, J.Y., Lee, Y.M. and Kim, K.Y. (1982) Properties and Swelling Characteristics of Cross-Linked Poly(vinyl alcohol)/Chitosan Blend Membrane. Journal of Applied Polymer Science, 45, 1711-1717.
183. Ciemniecki, S.L. and Glasser, W.G. (1988) Multiphase Materials with Lignin: 1. Blends of Hydroxypropyl Lignin with Poly(methyl methacrylate). Polymer, 29, 1021-1029. [http://dx.doi.org/10.1016/0032-3861\(88\)90010-9](http://dx.doi.org/10.1016/0032-3861(88)90010-9).
184. Perišić S., Vuksanović M.M., Petrović M., Radisavljević A., Grujić A., JančićHeinemann R.M., Radojević V.: Impact of alumina particles on the

morphology and mechanics of hybrid wood plastic composite materials, *Science of Sintering*, In Press

185. Silva, A., Dahmouche, K. and Soares, B. (2010) The Effect of Addition of Acrylic Acid and Thioglycolic Acid on the Nanostructure and Thermal Stability of PMMA Montmorillonite Nanocomposites. *Applied Clay Science*, 47, 414-420.
186. Hammel, R., MacKnight, W.J. and Karasz, F.E. (1975) Structure and Properties of the System: Poly(2,6-dimethylphenylene oxide) Isotactic Polystyrene. Wide-Angle X-Ray Studies. *Journal of Applied Physics*, 46, 4199-4203.
187. Wenig, W., Karasz, F.E. and MacKnight, W.J. (1975) Structure and Properties of the System: Poly(2,6-dimethylphenylene oxide) Isotactic Polystyrene. Small Angle X-Ray Studies. *Journal of Applied Physics*, 46, 4194-4198.
188. Guan, J. and Chen, G. (2010) Copolymerization Modification of Silk Fabric with Organophosphorous Flame Retardant. *Fire and Materials*, 37, 261-270.

Изјава о ауторству

Име и презиме аутора: Срђан Перишић

Број индекса: 4077/2011

Изјављујем

да је докторска дисертација под насловом

Синтеза и карактеризација хибридних полимерних композита на бази дрвета

- резултат сопственог истраживачког рада;
- да дисертација у целини ни у деловима није била предложена за стицање друге дипломе према студијским програмима других високошколских установа;
- да су резултати коректно наведени и
- да нисам кршио/ла ауторска права и користио/ла интелектуалну својину других лица.

Потпис аутора



У Београду, 0.5.12.2018.

Изјава о истоветности штампане и електронске верзије докторског рада

Име и презиме аутора: Срђан Перишић

Број индекса: 4077/2011

Студијски програм: Инжењерство материјала

Наслов рада: Синтеза и карактеризација хибридних полимерних композита на бази дрвета

Ментор: Др Весна Радојевић, редовни професор Универзитета у Београду,
Технолошко-металуршки факултет

Изјављујем да је штампана верзија мог докторског рада истоветна електронској верзији коју сам предао/ла ради похрањена у **Дигиталном репозиторијуму Универзитета у Београду**.

Дозвољавам да се објаве моји лични подаци везани за добијање академског назива доктора наука, као што су име и презиме, година и место рођења и датум одбране рада.

Ови лични подаци могу се објавити на мрежним страницама дигиталне библиотеке, у електронском каталогу и у публикацијама Универзитета у Београду.

Потпис аутора

У Београду, 05.12.2018.



Изјава о коришћењу

Овлашћујем Универзитетску библиотеку „Светозар Марковић“ да у Дигитални репозиторијум Универзитета у Београду унесе моју докторску дисертацију под насловом:

Синтеза и карактеризација хибридниx полимерних композита на

бази дрвета

која је моје ауторско дело.

Дисертацију са свим прилозима предао/ла сам у електронском формату погодном за трајно архивирање.

Моју докторску дисертацију похрањену у Дигиталном репозиторијуму Универзитета у Београду и доступну у отвореном приступу могу да користе сви који поштују одредбе садржане у одабраном типу лиценце Креативне заједнице (Creative Commons) за коју сам се одлучио/ла.

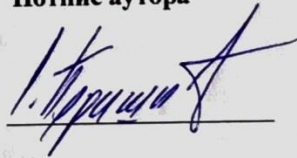
1. Ауторство (CC BY)
2. Ауторство – некомерцијално (CC BY-NC)
3. Ауторство – некомерцијално – без прерада (CC BY-NC-ND)
4. Ауторство – некомерцијално – делити под истим условима (CC BY-NC-SA)
5. Ауторство – без прерада (CC BY-ND)
6. Ауторство – делити под истим условима (CC BY-SA)

(Молимо да заокружите само једну од шест понуђених лиценци.

Кратак опис лиценци је саставни део ове изјаве).

У Београду, 05. 12. 2018.

Потпис аутора



1. **Ауторство.** Дозвољаваате умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, и прераде, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце, чак и у комерцијалне сврхе. Ово је најслободнија од свих лиценци.
2. **Ауторство – некомерцијално.** Дозвољаваате умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, и прераде, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце. Ова лиценца не дозвољава комерцијалну употребу дела.
3. **Ауторство – некомерцијално – без прерада.** Дозвољаваате умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, без промена, преобликовања или употребе дела у свом делу, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце. Ова лиценца не дозвољава комерцијалну употребу дела. У односу на све остале лиценце, овом лиценцом се ограничава највећи обим права коришћења дела.
4. **Ауторство – некомерцијално – делити под истим условима.** Дозвољаваате умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, и прераде, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце и ако се прерада дистрибуира под истом или сличном лиценцом. Ова лиценца не дозвољава комерцијалну употребу дела и прерада.
5. **Ауторство – без прерада.** Дозвољаваате умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, без промена, преобликовања или употребе дела у свом делу, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце. Ова лиценца дозвољава комерцијалну употребу дела.
6. **Ауторство – делити под истим условима.** Дозвољаваате умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, и прераде, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце и ако се прерада дистрибуира под истом или сличном лиценцом. Ова лиценца дозвољава комерцијалну употребу дела и прерада. Слична је софтверским лиценцама, односно лиценцама отвореног кода.