

УНИВЕРЗИТЕТ У БЕОГРАДУ
ТЕХНОЛОШКО-МЕТАЛУРШКИ ФАКУЛТЕТ

Бојана З. Фидановски

**КОМПОЗИТНИ МАТЕРИЈАЛ НА БАЗИ
БИО-ОБНОВЉИВЕ НЕЗАСИЋЕНЕ
ПОЛИЕСТАРСКЕ СМОЛЕ И
РЕЦИКЛИРАНОГ
ПОЛИ(ЕТИЛЕН-ТЕРЕФТАЛАТА)**

докторска дисертација

Београд, 2018.

UNIVERSITY OF BELGRADE
FACULTY OF TECHNOLOGY AND METALLURGY

Bojana Z. Fidanovski

**COMPOSITE MATERIAL BASED ON
BIO-RENEWABLE UNSATURATED
POLYESTERS RESINS AND RECYCLED
POLY(ETHYLENE TEREPHTHALATE)**

Doctoral dissertation

Belgrade, 2018.

МЕНТОР:

др Иванка Поповић, редовни професор,
Универзитета у Београду, Технолошко-металуршки факултет

МЕНТОР:

др Павле Спасојевић, доцент,
Универзитета у Крагујевцу, Факултет техничких наука у Чачку

ЧЛАНОВИ КОМИСИЈЕ:

др Весна Радојевић, редовни професор,
Универзитета у Београду, Технолошко-металуршки факултет

др Мелина Калагасидис Крушић, редовни професор,
Универзитета у Београду, Технолошко-металуршки факултет

др Зијаж Бурзић, научни саветник
Војнотехнички институт у Београду

Датум одбране: _____

ЗАХВАЛНИЦА:

Ова докторска дисертација настала је као резултат вишегодишњег истраживања на Катедри за органску хемијску технологију Технолошко-металуришког факултета Универзитета у Београду.

Идеја о истраживању је потекла од професорке др Иванке Поповић, којој сам неизмерно захвална на разумевању, подршци и помоћи у току вишегодишње сарадње.

На корисним саветима које ми је пружио током планирања и реализације експерименталних испитивања, као и током писања научних радова и ове дисертације захвалност дугујем доценту др Павлу Спасојевићу.

Захваљујем се и професорки др Мелини Калагасидис Крушић која је својим стручним примедбама утицала на побољшање квалитета дисертације.

Захвалност за помоћ у извођењу експерименталних испитивања дугујем: Катедри за конструкционе и специјалне материјале на Технолошко-металуришком факултету Универзитета у Београду професорки др Весни Радојевић и колеги Срђану Перишићу, колегама са Института за нуклеарне науке „Винча“ др Вуку Спасојевићу и др Јелени Спасојевић, као и драгим колегама из Војнотехничког института а посебном доценту др Игору Радисављевићу.

Родитељима, сестри и пријатељима се дубоко захваљујем на подршци и на немерљивом доприносу коју су ми пружили током израде дисертације.

КОМПОЗИТНИ МАТЕРИЈАЛ НА БАЗИ БИО-ОБНОВЉИВЕ НЕЗАСИЋЕНЕ ПОЛИЕСТАРСКЕ СМОЛЕ И РЕЦИКЛИРАНОГ ПОЛИ(ЕТИЛЕН-ТЕРЕФТАЛАТА)

РЕЗИМЕ:

Имајући у виду да су полимерни материјали због своје огромне примене и дугог процеса разградње постали велики проблем у погледу заштите животне средине, потреба за њиховом рециклажом, односно поновном применом, је постала све заступљенија. Такође, тренд преласка са фосилних на био-обновљиве изворе је у великом порасту, како због економских, тако и због еколошких разлога. Најбољи начин да се повежу ова два правца јесте добијање композитних полимерних материјала користећи отпадне полимере и полимере добијене из био-обновљивих извора.

Примарни циљ докторске дисертације јесте развој нових композитних полимерних материјала побољшаних физичко-механичких карактеристика базираних на незасићеној полиестарској смоли, добијеној из био-обновљивих извора, ојачаној са пуниоцима добијеним из рециклираног поли(етилентерефталата), p-PET.

Предполимер незасићене полиестарске смоле је синтетисан из еквимоларног односа једне засићене дикиселине (оксална, ћилибарна и адипинска киселина) и итаконске киселине, док је 1,2-пропандиол употребљен као диол. Диметил итаконат је коришћен као реактивни растварач у количини од 30, 35 и 40 mas.%. Синтетисани предполимер је карактерисан методом гел пропусне хроматографије, док су за незасићену полиестарску смолу извршена реолошка испитивања. Након умрежавања смола је карактерисана испитивањем садржаја гел фазе, а потом су урађена динамичко-механичка испитивања, термо-механичка испитивања и испитивања једноосним затезањем. Смола синтетисана из ћилибарне киселине, итаконске киселине и пропилен гликола, разређена са 40 mas.% диметил итаконата, је показала најбоља својства. Добијена вредност за количину заосталог растварача од $2,2 \pm 0,2$ mas.% и удела гел фазе од 95 ± 3 % су указивали на висок

степен кополимеризације. Из тих разлога се очекивало да и механичка својства буду задовољавајућа, али је добијен модул еластичности од 0,66 МПа што је доста нижа вредност од вредности модула еластичности комерцијалних незастићених полиестарских смола (НПС) који се креће од 2 - 4 ГПа. Синтетисана смола је употребљена за израду композитних материјала.

Изради композитних материјала предходила је детаљна анализа процеса умешавања, прерадљивости и компатибилности компонената и коришћених материјала у оквиру овог истраживања. У синтетисану смолу је додаван пунилац добијен из отпадног поли(етилен-терефталата). Процесом екструзије љуспице отпадног ПЕТ-а су преведене у влакна која су затим уситњавана и као таква коришћена као ојачање. Додавана су у количини од 3, 6 и 9 мас.%, након чега је извршена карактеризација добијеног ојачаног композита. Урађена су динамичко-механичка испитивања, термо-механичка испитивања и испитивања једноосним затезањем. Карактеризација површине лома композитног материјала извршена је методом скенирајуће електронске микроскопије која је показала да се р-ПЕТ влакна приликом лома узорка нису преломила него да су се извукла из НПС матрице. Објашњење оваквог понашања влакана указује на лошу интеракцију између НПС и влакана. Потврда лоше интеракција се уочава и приликом анализе резултата напона при кидању који је у распону од 23 до 37 МПа за композит, док је за чисту смолу износио 48 МПа.

Обзиром да су добијени резултати више него јасно указали да су интеракције између р-ПЕТ влакана и смоле слабе, приступило се још једној фази испитивања где су екструдована р-ПЕТ влакна хемијски модификована. Идеја је била да се двострука веза уведе на површину р-ПЕТ влакана и да ова веза прореагује са смолом у току умрежења (очвршћавања смоле). Модификација је вршена кроз два корака. У првом кораку, поступком аминолизе, р-ПЕТ влакна су третирана са диаминима (1,6-диаминохексан и 3,6-диокса-1,8-диаминооктан). Функционализован р-ПЕТ је даље модификован коришћењем итаконил хлорида ради увођења итаконске групе на површину ПЕТ-а. Композити су припремљени умрежавањем смоле у присуству два типа функционализованих р-ПЕТ честица које су додаване, у оба случаја, у односима 3, 6 и 9 мас.%. Резултати су показали да је увођење модификованих р-ПЕТ честица довело до побољшања механичких

својстава и то код узорака који садрже 9 мас.% пуниоца (код обе серије третираних р-ПЕТ влакана). Код узорака са 6 мас.% пуниоца, у обе серије испитиваних композита, јављају се највеће вредности модула еластичности, модула сачуване енергије и вредности за густину умрежења. Генерално, вредности напона при кидању код обе испитиване серије узорака које су ојачане са 6, односно 9 мас.% за оба типа р-ПЕТ пуниоца су преко 50 % веће у односу на вредност напона добијеног за чисту смолу.

Добијени резултати указују на добру компатибилност између синтетисане незасићене полиестарске смоле и функционализованих ПЕТ-честица. Такође, добијени резултати указују на то да композитни материјали испитани у овом раду, поседују карактеристике сличне карактеристикама комерцијалних материјала и да се могу комерцијално применити.

Кључне речи: Био-обновљива незасићена полиестарска смола, рециклирани поли(етилен-терефталат), екструзија, влакна, композитни материјал

Научна област: Технолошко инжењерство

Ужа научна област: Инжењерство материјала

COMPOSITE MATERIAL BASED ON BIO-BASED UNSATURATED POLYESTER RESINS AND RECYCLED POLY(ETHYLENE TEREPHTHALATE)

SUMMARY

Due to their enormous application and their long degradation process, polymeric materials have become a major problem in terms of environmental protection thus the need for their recycling or re-use has become increasingly important. The trend of shifting from fossil to bio-renewable resources is on the rise, both for economic and for ecological reasons. The best way to relate these two directions is to obtain composite polymeric materials using waste polymers and polymers derived from bio-based resources.

The main objective of this doctoral dissertation is the development of new composite polymeric materials with improved physico-mechanical characteristics which are based on unsaturated polyester resins, obtained from bio-based sources, reinforced with recycled poly(ethylene terephthalate).

The prepolymer of the unsaturated polyester resin (UPR) was synthesized using the equimolar ratio of a saturated dicarboxylic acid (oxalic, succinic or adipic acid) and itaconic acid, while 1,2-propane diol was used as diol. Dimethyl itaconate was used as the reactive diluent (RD) in amounts of 30, 35 and 40 wt%. The synthesized prepolymer was characterized by gel permeation chromatography, while rheological tests were carried out on the unsaturated polyester resins. The cross-linked resin was characterized by determining the gel content, dynamic mechanical analysis, thermo-mechanical analysis and the uniaxial tensile test. The resin synthesized from succinic acid, itaconic acid and propylene glycol, diluted with 40 wt% of dimethyl itaconate (RD), showed optimum properties. The amounts of residual RD of 2.2 ± 0.2 wt% and 95 ± 3 % of gel content indicated a high degree of copolymerization. Consequently, the mechanical properties were expected to be good. However, the obtained modulus of elasticity of 0.66 MPa is much lower than the value for commercial UPR (2–4 GPa). Thus, this resin was been further used for the preparation of composite materials.

In this investigation, a detailed analysis of the miscibility, processability and compatibility of the components used for the preparation of composite materials was

performed. Composite materials were prepared using waste poly(ethylene terephthalate) as filler. Waste PET was converted into fibers by the extrusion process, the fibers were then chopped and used as reinforcement. The amounts of 3, 6 and 9 wt% of fibers were added to the UPRs and the the obtained reinforced composite were characterized. Dynamic mechanical analysis, thermo-mechanical analysis and the uniaxial tensile test were used to characterize the composites. The fracture surface analyzed by scanning electron microscopy. The obtained results showed that r-PET fibers were not broken during the examinations; moreover, they were pulled out from the UPR matrix. Such behavior of the fibers indicates a poor interaction between the UPR and fiber. This poor interaction was confirmed by the values of the tensile strength which were in the range of 23-37 MPa for the composite, while pure resin had a tensile strength of 48 MPa.

Keeping this in mind, another study was performed in which the extruded r-PET fibers were chemically modified. The idea was to introduce vinyl groups on the surface of r-PET fibers which then reacted with the resin during crosslinking (resin curing). The modification was performed in two steps. The first step was the aminolysis reaction, *i.e.*, the r-PET fibers were treated with different diamines (1,6-diaminohexane and 3,6-dioxo-1,8-diaminooctane). The functionalized r-PET was further modified by using itaconyl chloride to introduce the itaconic units on the surface of PET. The composites were prepared by adding two types of functionalized PET fibers in amounts of 3, 6 and 9 wt%. The introduction of the modified r-PET fibers resulted in an improvement in mechanical properties for samples containing 9 wt% of filler. The highest values of the modulus of elasticity, the storage modulus and the crosslink density were obtained for samples with 6 wt% of filler, within both series of investigated composites. In general, the tensile properties for both tested series of samples, which were reinforced with 6 and 9 wt% of r-PET filler modified with both diamines, were more than 50 % greater than the value of the tensile properties obtained for pure resin.

The obtained results indicate a good compatibility between the synthesized unsaturated polyester resins and the functionalized PET particles. Furthermore, the similarity in features of the composite materials tested in this investigation to commercially available materials, indicate their potential applications.

Key words: Bio-renewable unsaturated polyester resin, recycled poly(ethylene terephthalate), extrusion process, fibers, composite materials

Scientific area: Technological Engineering

Scientific sub-area: Materials Engineering

Садржај:

СПИСАК СИМБОЛА И СКРАЋЕНИЦА	v
СПИСАК СЛИКА	viii
СПИСАК СХЕМА	x
СПИСАК ТАБЕЛА	xi
1. УВОД.....	1
2. ТЕОРИЈСКИ ДЕО.....	3
2.1. Незасићене полиестарске смоле	4
2.1.1. Синтеза незасићених полиестарских смола.....	7
2.2. Био-обновљиви извори као замена фосилним изворима сировина.....	8
2.2.1. Мономери из био-обновљивих извора коришћени у овој дисертацији... ..	10
2.2.1.1. Оксална киселина из био-обновљивих извора	10
2.2.1.2. Ђилибарна киселина из био-обновљивих извора	11
2.2.1.3. Адипинска киселина из био-обновљивих извора	12
2.2.1.4. Итаконска киселина из био-обновљивих извора	12
2.2.2. Алифатски диол из био-обновљивих извора коришћени у овој дисертацији	14
2.2.2.1. 1,2-пропандиол из био-обновљивих извора	14
2.3. Утицај реактивног растварача на незасићене полиестре.....	15
2.3.1. Замена стирена са другим реактивним растварачем	16
2.4. Употреба реактивних растварача добијених из био-обновљивих извора и њихов утицај на карактеристике термочвршћавајућих смола.....	18
2.5. Композитни материјали	28
2.5.1. Структура композитних материјала.....	28
2.5.2. Подела композитних материјала	29
2.5.3 Утицај ојачања на карактеристике композитних материјала заснованих на био-обновљивим изворима	30
2.6. Поли(етилен-терефталат) - ПЕТ	33
2.7. Рециклирани поли(етилен-терефталат) (p-ПЕТ).....	34
2.7.1 Примена рециклираног поли(етилен-терефталата) (p-ПЕТ).....	34
2.7.2. Рециклирана ПЕТ влакна као ојачања код полимерних композитних материјала.....	36
3. ЕКСПЕРИМЕНТАЛНИ ДЕО	40

3.1. Полазни материјали	41
3.2. Поступак синтезе незасићене полиестарске смоле.....	42
3.3. Поступак добијања композитних материјала	44
3.4. Поступак израде рециклираних ПЕТ влакана.....	46
3.5. Хемијски третман рециклираних ПЕТ влакана	47
3.6. Карактеризација предполимера	48
3.7. Карактеризација рециклираних ПЕТ влакана и функционализованих честица ПЕТ-а.....	48
3.8. Карактеризација незасићене полиестарске смоле.....	48
3.8.1. Испитивање вискозитета узорака.....	48
3.8.2. Испитивање заостале количине неизреаговалог реактивног растварача хроматографском методом.....	49
3.8.3. Мерење садржаја гел фазе	49
3.8.4. Динамичко-механичка анализа	50
3.8.5. Термо-механичка анализа.....	50
3.8.6. Механичка испитивања једоосним затезањем.....	51
3.8.7. Скенирајућа електронска микроскопија	51
3.8.8. Капацитет апсорпције течности НПС и композитних материјала.....	52
4. РЕЗУЛТАТИ И ДИСКУСИЈА.....	53
4.1. Карактеризација предполимера	54
4.1.1. Расподела моларних маса предполимера одређена методом гел пропусне хроматографије.....	54
4.2. Карактеризација незасићених полиестарских смола	56
4.2.1. Вискозитет синтетисаних смола	56
4.3. Карактеризација очврслих узорака НПС	58
4.3.1. Количина неизреаговалог реактивног растварача.....	58
4.3.2. Механичка испитивања НПС	60
4.3.3. Динамичко-механичка испитивања НПС	61
4.3.4. Испитивање НПС једноосним затезањем	66
4.3.5. Термо-механичка анализа НПС	69
4.4. Карактеризација НПС ојачаних немодификованим р-ПЕТ влакнима	73
4.4.1. Величина и расподела величина немодификованих рециклираних ПЕТ влакана	73

4.4.2. Динамичко-механичка испитивања НПС ојачаних немодификованим рециклираним ПЕТ влакнима	74
4.4.3. Карактерисање НПС ојачаних немодификованих рециклираним ПЕТ влакнима методом једносног истезања	76
4.4.4. Карактерисање површине лома НПС ојачане са немодификованим рециклираним ПЕТ влакнима	77
4.4.5. Карактерисање НПС ојачаних са немодификованим рециклираним ПЕТ влакнима термо-механичком анализом	78
4.4.6. Испитивање апсорпције воде НПС ојачаних немодификованим рециклираним ПЕТ влакнима	80
4.5. Карактеризација НПС ојачане са модификованим рециклираним ПЕТ влакнима	83
4.5.1. Одређивање расподеле модификованих рециклираних ПЕТ влакана.....	84
4.5.2. Карактерисање површине лома НПС ојачане са модификованим рециклираним ПЕТ влакнима скенирајућом електронском микроскопијом....	85
4.5.3. Карактерисање НПС ојачаних модификованих рециклираним ПЕТ влакнима динамичко-механичком анализом.....	87
4.5.4. Карактерисање НПС ојачаних модификованим рециклираним ПЕТ влакнима једноосним истезањем	91
4.5.5. Испитивање НПС ојачаних са модификованим рециклираним ПЕТ влакнима термо-механичком анализом	92
4.5.6. Испитивање апсорпције воде НПС ојачаних модификованим рециклираним ПЕТ влакнима	94
5. ЗАКЉУЧАК	96
ЛИТЕРАТУРА	100

СПИСАК СИМБОЛА И СКРАЋЕНИЦА

ПЕТ	- поли(етилен-терефталат)
ПЕНГ	- полиетилен ниске густине
ПА	- полиамид
ПВЦ	- поли(винил хлорид)
РНК	- рибонуклеинска киселина
ДНК	- дезоксирибонуклеинска киселина
НПС	- незасићена полиестарска смола
ДАФ	- диалил-фталат
ЕВЕ	- етил-винил-етар
ММА	- метил-метакрилат
ИБОМА	- изоборнил-метакрилат
ЛМА	- лаурил-метакрилат
ВЛ	- винил-левулинат
МВ	- метакриловани ванилин
МЛ	- метакриловани лигнин
СУ	- сојино уље
КУ	- кокосово уље
ММК	- метакрилована масна киселина
МЛК	- метакрилована лауринска киселина
СУМАЕ	- сојино уље у које су уведене малеинска, акрилатна и епоксидна јединица
ГМ	- гвајацил-метакрилат
ОА	- оксална киселина
СА	- ћилибарна киселина
АА	- адипинска киселина
ІА	- итаконска киселина
МЕКРО	- метил етил кетон пероксид
ДМА	- динамичко-механичка анализа
ТМА	- термо-механичка анализа
ТГА	- термо-гравиметријска анализа
г	- константа кополимеризације

M_1, M_2	- мономери 1 и 2
$P-M_1^{\bullet}, P-M_2^{\bullet}$	- макрорадикал
T_g	- температура остакљивања
КБ	- киселински број
V	- запремина утрошеног раствора КОН
m	- маса узорка
C_m	- концентрација коришћеног раствора КОН
w_i	- маса испитиваног узорка
w_{sol}	- маса сол фазе
G'	- модул сачуване енергије
G''	- модул изгубљене енергије
$tg\delta$	- фазни угао, тј. угао губитка
E	- Јунгов модул
σ	- напон при кидању
ε	- деформација при кидању
m_{su}	- почетна маса испитиваног узорка
m_{mu}	- маса испитиваног узорка након потапања
\overline{M}_n	- средња бројна вредност моларне масе
\overline{M}_w	- средња масена вредност моларна масе
PDI	- индекс полидисперзности
ρ_c	- густина умрежености
R	- гасна константа
T	- температура
l_0	- почетна дужина испитиваног узорка
Δl	- промена дужине испитиваног узорка
L	- дужина епрувете за механичко испитивање затезањем
L_0	- дужина врата епрувете за механичко испитивање затезањем
α	- коефицијент температурног ширења
C	- параметар везан за модул сачуване енергије
ρ	- густина
U	- удео изражен у процентима

η	- вискозитет
ω	- удео апсорбоване воде
t	- време

СПИСАК СЛИКА

Слика 1. Примери синтетских полимера и њихова примена [16].....	5
Слика 2. Годишња светска производња синтетских полимера.....	5
Слика 3. Хемијске структуре 1. итаконске киселине, 2. акрилне киселине, 3. метакрилне киселине, 4. диметил итаконата и 5. дибутил итаконата.....	14
Слика 4. Хемијске структуре 1. диалил-фталата (ДАФ) и 2. етил-винил-етра (ЕВЕ).....	18
Слика 5. Хемијске структуре 1. метил-метакрилата (ММА), 2. изоборнил-метакрилата (ИБОМА) и 3. лаурил-метакрилат (ЛМА).....	19
Слика 6. Хемијска структура винил-левулината (ВЛ).....	20
Слика 7. Хемијска структура метакрилованог ванилина (МВ).....	21
Слика 8. Хемијска структура метакрилованог лигнина (МЛ).....	21
Слика 9. Хемијске структуре 1. сојиног уља и 2. кокосовог уља.....	22
Слика 10. Хемијска структура метакриловане масне киселине (ММК).....	23
Слика 11. Хемијска структура епоксидованог сојиног уља у које су уведене малеинска и акрилна група (СУМАЕ).....	24
Слика 12. Хемијска структура гвајацил-метакрилата (ГМ).....	25
Слика 13. Хемијске структуре 1. диметил, 2. диетил, 3. диизопропил и 4. дибутил итаконата.....	26
Слика 14. Хемијска структура поли(етилен-терефталата)-ПЕТ.....	33
Слика 15. Вакуумирање полиестарске смоле.....	44
Слика 16. Узорци ојачаног композита изливени у тефлонски калуп.....	46
Слика 17. а) Узорци влакана добијених од рециклираног ПЕТ-а и б) Уситњена влакна добијена од рециклираног ПЕТ-а.....	47
Слика 18. Епрувета за механичко испитивање једноосним затетањем.....	51
Слика 19. Хроматограми синтетисаних предполимера.....	55
Слици 20. Зависност вискозитета (η) у функцији удела реактивног раставарача (DMI) у НПС.....	57
Слика 21. Криве зависности модул сачуване енергије (G') и фактора пригушења ($tg\delta$) у функцији температуре (T) за узорке: а) НПС-О, б) НПС-S и в) НПС-А.....	65

Слика 22. Дијаграми зависности напона (σ) од деформације (ϵ) за узорке: а) НПС-О, б) НПС-S и в) НПС-А.....	66
Слика 23. Термо-механичке криве зависности деформације (ϵ) од температуре (Т) за узорке: а) НПС-О, б) НПС-S и в) НПС-А.....	70
Слика 24. Расподела величине немодификованих р-ПЕТ влакана.....	74
Слика 25. Дијаграми зависности модула сачуване енергије (G') и фактора пригушења ($tg\delta$) у функцији температуре (Т) за серије испитиваних НПС ојачаних са немодификованим р-ПЕТ влакнима.....	74
Слика 26. СЕМ снимци НПС ојачаних са немодификованим р-ПЕТ влакнима (увећање 200х, бар 200 μm).....	78
Слика 27. Зависност количине апсорбоване воде (ω) од времена (t) за узорке НПС ојачане са немодификованим р-ПЕТ влакнима.....	82
Слика 28. Расподела величине модификованих р-ПЕТ-Х и р-ПЕТ-О честица.....	84
Слика 29. СЕМ снимци:(а) НПС, (б) р-ПЕТ-Х честица (у уделу 3, 6 и 9 мас.%) у НПС и (в) р-ПЕТ-О честица (у уделу 3, 6 и 9 мас.%) у НПС.....	86
Слика 30. Дијаграми зависности модула сачуване енергије (G') и фактора пригушења ($tg\delta$) у функцији температуре (Т) за серије испитиваних НПС ојачаних са модификованим р-ПЕТ влакнима (р-ПЕТ-Х и р-ПЕТ-О).....	89
Слика 31. Зависност удела апсорбоване воде (ω) од времена (t) за НПС ојачану са модификованим р-ПЕТ влакнима (р-ПЕТ-Х и р-ПЕТ-О).....	95

СПИСАК СХЕМА

Схема 1. Реакција полиестарског предполимера са стиреном.....	8
Схема 2. Умрежавање итаконске киселине Мајкловом адицијом.....	27
Схема 3. Механизам одигравања површинске функционализације р-ПЕТ влакана са диаминима и итаконил хлоридом.....	83

СПИСАК ТАБЕЛА

Табела 1. Приказ критеријума које треба да испуне љуспице од рециклираног ПЕТ-а.....	35
Табела 2. Хемикалије коришћене за синтезу и умрежавање НПС.....	41
Табела 3. Хемикалије коришћене за карактеризацију НПС.....	42
Табела 4. Резултати средње бројне вредности моларне масе (\overline{M}_n), средње масене вредност моларна масе (\overline{M}_w) и индекс полидисперзности (PDI) за испитиване предполимере.....	55
Табела 5. Резултати количине заосталог ДМИ и процентуални удео гел фазе у испитиваним узорцима очврслих НПС.....	59
Табела 6. Резултати добијених вредности модула сачуване енергије на 25 °C ($G'_{25^\circ\text{C}}$) и на 130 °C ($G'_{130^\circ\text{C}}$), густине умрежења (n_e) и темпетаруре остакљивања (T_g) за испитиване очврсле узорке НПС.....	62
Табела 7. Резултати испитивања једносног затезања, Јунгов модул (E), напона при кидању (σ) и деформације при кидању (ϵ) за испитиване очврсле узорке НПС.....	67
Табела 8. Резултати средње вредности линеарног коефицијента температурног ширења за интервал температура 0 - 50 °C ($\overline{\alpha}_{0-50}$) и 0 - 100 °C ($\overline{\alpha}_{0-100}$) и вредности температуре T_L и T_g за испитиване очврсле узорке НПС.....	71
Табела 9. Резултати испитивања модула сачуване енергије на 25 °C ($G'_{25^\circ\text{C}}$) и 125 °C ($G'_{125^\circ\text{C}}$), густине умрежења (n_e) и температуре остакљивања (T_g) за испитиване узорке НПС ојачану са немодификованим р-ПЕТ влакнима.....	75
Табела 10. Резултати напона при кидању (σ), деформације при кидању (ϵ) и Јунгов модул (E) за испитиване узорке НПС ојачане са немодификованих р-ПЕТ влакнима.....	77
Табела 11. Резултати испитивања вредности линеарног коефицијента температурног ширења за интервал температура 20 - 45 °C ($\overline{\alpha}_{20-45}$) и 90 - 115°C ($\overline{\alpha}_{90-115}$) и температуре остакљивања (T_g) за узорке НПС ојачане са немодификованим р-ПЕТ влакнима.....	79

Табела 12. Резултати испитивања модула сачуване енергије на 25 °C ($G'_{25^{\circ}\text{C}}$) и 125 °C ($G'_{125^{\circ}\text{C}}$), густине умрежења (n_c), температуре остакљивања (T_g), густине на 25 °C ($\rho_{25^{\circ}\text{C}}$) и прерачунате густине на 125 °C ($\rho_{125^{\circ}\text{C}}$) за узорке НПС ојачане са модификованим р-ПЕТ влакнима (р-ПЕТ-Х и р-ПЕТ-О).....	90
Табела 13. Резултати испитивања напона при кидању (σ), деформације при кидању (ϵ) и Јунговог модула (E) за испитиване узорке НПС ојачане са модификованим р-ПЕТ влакнима (р-ПЕТ-Х и р-ПЕТ-О).....	92
Табела 14. Коефицијент температурног ширења (СТЕ) у температурном интервал 20 – 45 °C ($\overline{\alpha_{20-45}}$) и 90 – 115 °C ($\overline{\alpha_{90-115}}$) и температура остакљивања (T_g) за испитиване узорке НПС ојачане са модификованим р-ПЕТ влакнима (р-ПЕТ-Х и р-ПЕТ-О).....	94

1. УВОД

Незасићене полиестарске смоле представљају један од најважнијих реактивних полимерних материјала. Најчешће коришћене сировине за производњу ових смола добијају се из петрохемијских извора и њихова токсичност и испарљивост захтевају строги надзор са аспекта утицаја на животну средину и здравља људи, па се из тог разлога замена петрохемијских полимера полимерима добијеним из био-обновљивих извора ставља у први план. Овакве тенденције се подстичу и са циљем смањења зависности од нафте [1]. Поред еколошког фактора, посебна пажња је усмерена и на задржавање својстава незасићених полиестарских смола као што су добре механичке карактеристике, ниска густина, ниска цена и лакоћа прераде. Многа досадашња истраживања су показала да незасићени полиестри из био-обновљивих извора имају лошије механичке карактеристике од полиестара из петрохемијских сировина [2-4]. Побољшање механичких карактеристика се делимично може постићи додатком различитих активних пуниоца.

Постоје различити типови како природних, тако и синтетских пуниоца, али се у последње време све већа пажња посвећује композитним материјалима ојачаним са влакнима добијеним од рециклираних материјала. Хемијска рециклажа полимера и развој ојачаних композитних материјала базираних на рециклираним сировинама добија на изузетном значају зато што се врши уштеда природних ресурса, смањује количина отпада и потрошње енергије [5-6]. Један од најзаступљенијих и најискоришћенијих синтетских инжењерских полимера у последњих неколико деценија јесте поли(етилен-терефталат), (ПЕТ). Овај полимер је нашао значајну примену у производњи амбалаже због својих изузетних механичких, баријерних, хемијских и естетских карактеристика [7-11]. ПЕТ је хидрофобан полимер, има ниску површинску енергију па није компатибилан са многим материјалима. Да би се обезбедила боља интеракција између честица пуниоца и смоле, потребно је хемијски модификовати површину рециклираног ПЕТ-а. Овако добијени композитни материјали имају далеко боља механичка својства. Побољшана физичко-механичка својства ових композитних материјала су

последица добре дисперзије честица пуниоца и јачих интеракција између пуниоца и матрикса у односу на композите где пуниоци нису модификовани [12-15].

Предмет ове докторске дисертације је испитивање утицаја третираних и нетретираних рециклираних ПЕТ влакана (пуниоца) на физичка и хемијска својства добијених полимерних композита. Рециклирана ПЕТ влакна су добијена екструзијом р-ПЕТ љуспица, која су потом функционализована путем двостепене модификације. У првом кораку је вршена аминолиза, а затим је уведена итаконил група. На овај начин извршене су промене на површини р-ПЕТ влакана, чиме су уведени реактивни центри који омогућавају стварање ковалентних веза између пуниоца и матрикса.

Циљ рада је синтеза композитних материјала на бази незасићених полиестарских смола, добијених из био-обновљивих извора, и р-ПЕТ влакана. Нови материјали треба да поседују побољшана својства у односу на чисте смоле. Такође, својства нових материјала треба да буду слична комерцијалним незасићеним полиестарским смолама.

2. ТЕОРИЈСКИ ДЕО

2.1. Незасићене полиестарске смоле

Савремени живот се не може замислити без полимерних материјала. Они су постали најзаступљенији и најексплоатисанији материјал који представља саставни део наших свакодневних живота. Употребни предмети, обућа и одећа, превозна средства, грађевински материјали и галантерија, средства за комуникацију и савремени медији су сачињени од разних врста полимерних материјала.

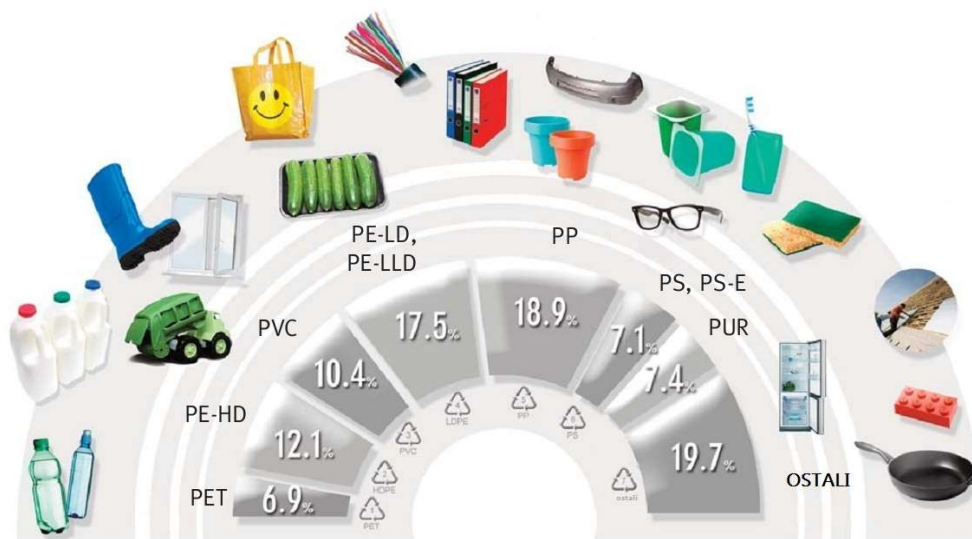
Полимер представља супстанцу велике моларне масе-макромолекул, сачињен од молекулских фрагмената-мономера, који се вишеструко понављају у полимерном ланцу. Основно својство мономера јесте да садржи функционалну групу/е која/е омогућавају међусобно повезивање ковалентним везама. Полимери настају реакцијом полимеризације. Реакција полимеризације је хемијска реакција којом се молекули мономера повезују у макромолекул.

Полимери се могу класификовати према различитим критеријумима као што су: порекло, хемијски састав мономера и начин повезивања у макромолекуле, механизам реакције настајања, својства и начин прераде, област примене и сл., али у основи је подела која обухвата две велике групе:

- Природне полимере и
- Синтетске полимере.

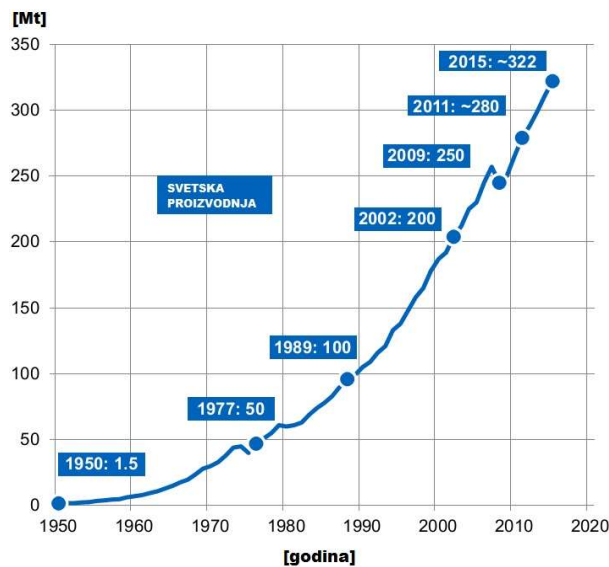
Под природним полимерима подразумевају се сви полимери који настају у природи, а у њих спадају: ДНК, РНК, протеини, ензими, полисахариди, слицијум-диоксид, алуминијум-оксид и тд.

Синтетски полимери се добијају синтезом из петрохемијских извора, а у ову групу полимера спадају: полиетилен-ПЕ, полипропилен-ПП, поли(винил хлорид)-ПВЦ, поли(етилен-терефталат)-ПЕТ и тд., Слика 1 [16].



Слика 1. Примери синтетских полимера и њихова примена [16]

Посматрајући на глобалном нивоу, тачније од 1950 – 2015. године, Слика 2., производња синтетских полимера је у константном и континуалном расту. Наиме, 1952. године је први пут забележена производња полимерних материјала од чак милион тона. У оквиру ове статистике посматрани су: термопластични полимери, полиуретани, термоочвршћавајући полимери, еластомери, адхезиви, полипропиленска влакна, при чему су изузета влакна од: ПЕТ-а, полиамид-ПА и полиакрилата. Већ 2005. године је достигнута производња од 260 Mt, при чему су пластичне масе произведене у количини од 235 Mt, синтетски каучуци у количини од 20 Mt, а премази и везива у количини од 5 Mt. У 2015. години производња ових материјала је премашила 320 Mt, са тенденцијом даљег раста. Такав пораст производње није до сада забележен ни за једну другу врсту материјала [16].



Слика 2. Годишња светска производња синтетских полимера

Као један од најзаступљенијих кополимерних материјала незасићене полиестарске смоле (НПС) су заузеле високо место у односу на остале синтетичке кополимере.

Незасићене полиестарске смоле представљају веома значајну класу термопластичних смола. То су вискозне течности које под одређеним условима трајно очвршћавају. Комбинација добрих механичких својстава (чврстоћа, тврдоћа, жилавост, и тд.) [17, 18], димензиона стабилност, отпорност на топлоту и корозионе агенсе, ниска густина, ниска цена и лакоћа прераде су важне предности за индустријску производњу, прераду и примену [19, 20]. Годишње се око 2,2 Мт НПС користи за производњу широког асортимана производа, као што су кровне конструкције, вештачки мермери и китови, премази високог сјаја, пропелери за ветрогенераторе, разни делови у аутомобилској индустрији, заштитне облоге, изолациони материјали, покривке, санитарije и делови за купатила, цеви, резервоари за хемикалије, а значајна је примена НПС и у био-медицинске сврхе [21-24]. Током последње две године, потрошња НПС стално расте због повећања потражње [25].

2.1.1. Синтеза незасићених полиестарских смола

Прва незасићена полиестарска смола је синтетисана 1930. године и као таква се користи и данас уз нешто мало модификације.

Незасићени полиестри су линерани кополиестри незасићених (малеинске и фумарне) и засићених дикарбоксилних киселина и диола, малих моларних маса (између 700 и 5000 g/mol). Од засићених дикарбоксилних киселина, које служе за регулацију степена незасићености, и реактивности полиестара, највише се користе анхидриди фталне киселине, а ређе изофтална, терефтална и адипинска киселина. Од диола најчешће се користе етиленгликол, диетиленгликол, пропиленгликол и 1,4-бутандиол.

Незасићене полиестарске смоле се добијају у два корака. Прво се добија незасићени полиестар поступком високотемпературне поликондензације, при чему је основна реакција ове поликондензације естерификација између карбоксилне и хидроксилне групе уз издвајање молекула воде. Овај незасићени полиестар се назива предполимер. Реакција естерификације се обично изводи на температурама између 160 °C и 220 °C, док брзина реакције саме поликондензације зависи од: концентрације карбоксилних и хидроксилних група, температуре и ефикасности уклањања воде.

Синтетисани предполимер се раствара у мономерима винилног типа (стирен, винил-толуен, метил-метакрилат) при чему настаје „сирупаста“ маса вискозитета од 20 - 200 mPas. Тродимензиона структура полимера добија се реакцијом кополимеризације двоструких веза из остатка малеинске и фумарне киселине у основним ланцима са винилним мономером.

Мешањем полиестарског предполимера са стиреном добија се крући полимерни материјал, Схема 1 [26, 27]. Такође је познато да се са додатком ароматских мономера побољшава тврдоћа, крутост и термичка отпорност умреженог производа, док се са додатком халогених мономера може постићи њихова самогасивост.

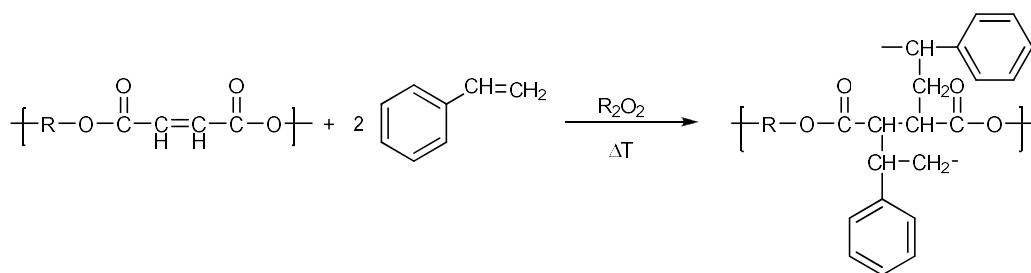


Схема 1. Реакција полиестарског предполимера са стиреном

2.2. Био-обновљиви извори као замена фосилним изворима сировина

Пре почетка 20.-ог века, индустријске земље које су креирале данашње велике цивилизације се нису базирале на производе из петрохемијских извора. Све што се користило у том периоду било је засновано на биомаси и минералима. Током 20. века, угљоводоници и органска хемија се прогресивно развијају што доводи до запостављања производа, а уједно и производње базиране на биолошким изворима. Са друге стране, сведоци смо све веће енергетске кризе која, у много чему, мења како друштвени, тако и индустријски начин размишљања. Стално повећање цене нафте и струје, као и "зелени" социјални тренд су били главни покретачи да се превазиђе енормно коришћење петрохемијских производа чија масовна употреба датира још од Другог светског рата [28, 29]. Нафта, природни гас и угаљ су не само одговорни за 90 % горива произведених и коришћених данас, већ и за производњу већине синтетичких полимера и органских хемикалија. Свест о недоступности, великој потрошњи и све мањим залихама фосилних извора је само један у низу покретача идеје да је неопходно прећи на алтернативна енергетска средства. Истраживања су показала да ће се у блиској будућности, око 2050. године, резерве фосилних горива потпуно утрошити ако се, и даље, настави тренд садашње потрошње [30, 31].

Поред тога, употреба фосилних горива изазива повећање нивоа угљен-диоксида (CO₂) који је један од главних фактора који изазива ефекат стаклене баште, а који је са друге стране директно повезан са глобалним загревањем и климатским променама [32]. Изнад свега, еколошки проблеми као што су повећана емисија гасова, аеробних и анаеробних соли, оштећење озонског омотача, загађење

животне средине отпадом и др. заузимају све веће интересовање јавности у погледу њиховог сузбијања и проналажења решења да се заштити животна средина. Све ово је допринело окретању јавности ка одрживом индустријском и технолошком развоју.

Биомаса је обећавајући ресурс који може да замени фосилна горива за одрживу производњу био-горива и хемикалија.

Према Националној лабораторији за обновљиву енергију (Колорадо) биомаса је дефинисана као органски материјал који је лако доступан из био-обновљивих извора. У биомасу спадају шуме и прерађевине од дрвета, биљни, животињски и водени свет, пољопривредни производи и њихов отпад, односно биомасу чини све што је на био-обновљивој основи и не садржи фосилна горива [33]. Биомаса је најзаступљенији обновљиви ресурс на Земљи. Са годишњом производњом од око 20×10^{10} t, само 3 % од укупне количине биомасе се користи у подручју непрехрамбених производа, као што су папирна и целулозна индустрија [34]. Биомаса је далеко јефтинија, анализе њеног енергетског садржаја показују да је погодна за енергетику и хемијску производњу, а приликом њеног сагоревања ослобађа се мања количина угљен-диоксида (CO_2) што је чини погоднијом од других ресурса, као што су нафта и природни гас [34].

Сходно томе, почетак 21.-ог века, обележило је велико интересовање јавности за прелазак са фосилних извора, на био-обновљиве изворе као једина валидна замена за производњу полимера и полимерних материјала [28]. Овакав тренд је заступљен како из разлога смањења зависности од нафте, тако и због смањења утицаја на климатске промене. У неким областима дошло је до фундаменталних промена у производњи која се заснива на био-обновљивим изворима. Једна од тих области код које је све више заступљена оваква измена јесте хемијска индустрија, односно, производња хемијских индустријских производа за широку потрошњу, као што су полимерне смоле [35].

Као што је већ напоменуто, НПС настају реакцијом естерификације између засићених и незасићених дикарбоксилних киселина или њихових анхидрида са једним или више диола. Након тога, овако добијени полиестар се раствара у мономеру винилног типа погодном за кополимеризацију са незасићеним везама из предполимера, након чега се добија умрежена смола. Да би се добила био-

обновљива незасићена полиестарска смола потребно је да су и коришћени реагенти добијени, такође, из био-обновљивих извора.

У овој дисертацији за добијање незасићених полиестарских смола на бази обновљивих извора коришћене су следеће дикарбоксилне киселине: оксална киселина, ћилибарна киселина, адипинска киселина и итаконска киселина, а од диола коришћен је 1,2-пропандиол.

2.2.1. Мономери из био-обновљивих извора коришћени у овој дисертацији

2.2.1.1. Оксална киселина из био-обновљивих извора

Оксална киселина је органско једињење формуле $C_2H_2O_4$ (кондензована формула је $HOOC=COOH$), која представља најједноставнију дикарбоксилну киселину. Поређећи јачину киселина, оксална киселина је много јача (око 3000 пута) у односу на сирћетну киселину. Карактеристика оксалне киселине јесте да се јавља као дихидрат са формулом $C_2H_2O_4 \times 2H_2O$.

Још од давнина је позната припрема соли оксалне киселине из биљака. Холандски ботаничар и лекар Herman Boerhaave је 1745. године први изоловао со из киселине [36-38]. Шведски хемичари Carl Wilhelm Scheele и Torben Olof Bergman [39, 40] су године 1776. произвели оксалну киселину из шећера помоћу реакције са концентрованом азотном киселином која је названа шећерна киселина [41]. Немачки хемичар Friedrich Wöhler је 1824. године добио оксалну киселину хемијском реакцијом цијаногена са амонијаком у воденом раствору [42, 43] и управо се ова синтеза може сматрати за прву синтезу оксалне киселине из природних производа [44].

Данас се оксална киселина индустријски може добити синтезом у којој се могу користити природне или синтетске сировине. Коришћењем синтетичких сировина оксална киселина се добија дејством угљен-диоксида на натријум, односно загревањем натријум-метаноата (натријум-формијата), где се на добијену натријумову со делује најчешће хлороводоничном киселином. Уколико се користе природне сировине, полази се од целулозе (дрво) која загревањем са $NaOH$ и KOH (око $250\text{ }^\circ C$) даје оксалну киселину

Производња ове киселине се процењује на близу 200 Mt, од чега се око 25 % укупне производње троши за процесе бојења. Такође, своју примену ова киселина је нашла и у процесима избељивања (у индустрији прераде дрвета и текстилној индустрији), а служи и као средство за уклањање мрља од рђе [44].

2.2.1.2. Ћилибарна киселина из био-обновљивих извора

Ћилибарна киселина ($C_4H_6O_4$) је природна дикарбоксилна киселина, која се најчешће јавља у животињским ткивима, воћу и поврћу, као и у ћилибару по чему је и добила име [45]. Ћилибарна киселина и њене соли су саставни део многих хемијских полупроизвода и производа. Користе се у индустрији за производњу: детерџената, растварача погодних за животну средину-тзв. „зелени“ растварачи, а има и широку примену у индустрији хране, фармацевтској индустрији као и у производњи биодеграбилне пластике.

Међутим, комерцијално гледано, ћилибарна киселина се претежно производи петрохемијским путем каталитичком хидрогенизацијом малеинске киселине, анхидрида малеинске киселине или фумарне киселине са уобичајеним катализаторима (Raney nickel, Cu, NiO, CuZnCr, Pd-Al₂O₃, Pd-CaCO₃) [46]. Једино се у индустрији хране ћилибарна киселина производи ферментацијом глукозе или глицерола употребом квасца или бактерија, што спада у такозвану „зелену“ технологију због тога што у току овог процеса долази до везивања CO₂.

Процес производње ове киселине, а да је у основи био-обновљиви извор, базиран је на бактерији Ешерихији коли (*Escherichia coli*-оригинални биолошки назив) или квасцу добијеном из соје [47]. Да би се додатно смањили трошкови производње ћилибарне киселине добијене из био-обновљивих извора, развијени су и други микроорганизми и квасци. Глобално гледано, производња ћилибарне киселине у 2013. години је процењена на око 40 Kt од чега је само 1 Kt произведена на бази био-обновљивих извора [48]. Очекивана производња ове киселине из био-обновљивих извора је негде око 637 Kt за 2020. годину под условом да се за такву производњу планира и адекватна опрема потребна у ове сврхе [49].

2.2.1.3. Адипинска киселина из био-обновљивих извора

Адипинска киселина (хександиолска киселина, $C_6H_{10}O_4$) спада у ред високо волуминозних дикарбоксилних киселина које су своју највећу примену нашле као хемијски интермедијери у комерцијалној производњи најлона 6,6, термопластичних полиуретанских смола, пластификатора, адхезива и синтетских лубриканата.

Постоји неколико комерцијалних поступака за производњу адипинске киселине, али се тренутно преко 90 % производње базира на петрохемијским сировинама (као што су: циклохексан, бензен, фенол, бутадиен). Глобално гледано, производња адипинске киселине из петрохемијских извора је у 2012. години процењена на 2,3 Мт са тенденцијом годишњег раста од 3 – 5 % [50].

У последњих неколико година, развијена су потенцијални поступци синтезе адипинске киселине на био-основи који су засновани на комбинацији биолошких и хемијских поступака, а који се тренутно налазе у поступку комерцијализације. Један од таквих поступака подразумева хемокаталитичку конверзију биолошки изведених прекурсора, док се у другом адипинска киселина добија директном биолошком конверзијом биљних уља и шећера коришћењем квасца [51-53]. Оно што је потребно да би се произвело ово вредно хемијско средство са високим приносом и селективношћу у реалним индустријским условима, а да је при томе засновано на биолошкој основи, јесте прављење индустријског квасца и развијање адекватног процеса ферментације [50].

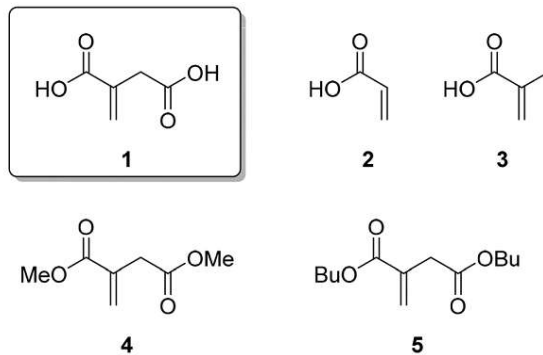
2.2.1.4. Итаконска киселина из био-обновљивих извора

Итаконска киселина је једна од ретких природних једињења која имају реактивну примарну двоструку везу, што је чини веома битном јер може да служи као потенцијална замена за многе петрохемијске мономере (Слика 3-1). Заправо, ова киселина може заменити акрилну киселину и метакрилну киселину које учествују у производњи великог проја различитих полимерних материјала.

Итаконска киселина је први пут синтетисана 1837. године термичком декарбоксилацијом лимунске киселине [54]. Доста покушаја синтезе итаконске киселине је пријављено, али се ни један поступак није показао као економски исплатив [55, 56].

Итаконска киселина не спада у групу нестабилних органских једињења, нема круту структуру попут једињења са бензеновим или фуранским прстеном, а полимери на бази итаконске киселине добијене из био-обновљивих извора (сојиног уља) показују побољшана својства: високу чврстоћу, модул издужења и вишу температуру стакластог прелаза (T_g) у односу на полимере базиране на акрилној киселини [57-61]. Данас се на индустријском нивоу итаконска киселина производи ферментацијом из плесни познате под називом *Aspergillus terreus* (оригинални биолошки назив) са интензитетом производње од $80 \text{ g} \times \text{L}^{-1}$ [62]. Процењује се да светска производња износи око 80 Мт/годишње, а због високог потенцијала, очекује се да ће се производни капацитет повећати за 5,5 % сваке године између 2016. и 2023. године [63, 64]. У Кини се производња итаконске киселине процењује на 41 Мт/годишње и то поступком ферментације шећера [49]. Министарство Енергетике Сједињених Америчких Држава (САД) прогласило је ову киселину за једну од 12 био-обновљивих хемикалија са највећим потенцијалом да замене петрохемијске сировине у масовној индустријској производњи [65].

Због структурне сличности са акрилном киселином (Слика 3-2) и метакрилном киселином (Слика 3-3), итаконска киселина и одговарајући естри, као што су диметил итаконат (Слика 3-4) и дибутил итаконат (Слика 3-5), интензивно су проучавани као алтернативни мономери или ко-мономери за многе полимере током последњих неколико деценија (Слика 3.).



Слика 3. Хемијске структуре 1. итаконске киселине, 2. акрилне киселине, 3. метакрилне киселине, 4. диметил итаконата и 5. дибутил итаконата

2.2.2. Алифатски диол из био-обновљивих извора коришћени у овој дисертацији

2.2.2.1. 1,2-пропандиол из био-обновљивих извора

Пропилен гликол (1,2-пропандиол) је линеарни алифатски гликол, хемијске формуле ($C_3H_8O_2$) који се јавља у два стереоизомера: (R) -пропан-1,2-диол и (S) -пропан-1,2-диол. То је диол са високом температуром кључања и са јаком хидрофилном природом.

1,2-пропандиол се примењује у широком спектру области: (а) производњи незасићених полиестарских смола, (б) као додаток у прехранбеним производима, (в) у нејонским течним детерџентима, (г) козметици, (д) као саставни део хидрауличних течности, (ђ) као антифриз и (е) као средство за одлеђивање [66-72]. Производња ове хемикалије процењена је на око 1,36 Мт/годишње, од чега се највећи процентуални удео (34 %) употребљава за производњу НПС [73].

До скоро, због добијања из петрохемијских извора синтезом из пропилен-оксида, производња 1,2-пропандиола није могла да заузме адекватно високо место у „зеленом“ индустријском сектору. Међутим, с временом, наука је успешно развила различите технике и процесе како би испунила захтеве потрошача у смислу "природних", односно "зелених" производа [72]. Развојем нових биолошких процеса, нових врста, метаболизма и генетског инжењеринга, биолошки произведени 1,2-пропандиол може да се такмичи са оним произведеним из

петрохемијских извора, а то је уједно привукло огромну пажњу светске јавности због примене у синтези биодеграбилних полимерних смола.

Производња од 9,1 g/L 1,2-пропандиола из глукозе указује да и овај начин синтезе овог диола из обновљивих извора добија на значају. У последње време показало се да је и микробиолошка синтеза одличан поступак за производњу овог диола из био-извора коришћењем бактерије Ешерихије коли (*Escherichia coli*) и квасцима са приносом од 5,6 g/L [53].

2.3. Утицај реактивног растварача на незасићене полиестре

Поред великог проблема који је изазван смањењем фосилних извора који су директно повезани са производњом дикарбоксилних киселина, додатни проблем при производњи незасићених полиестарских смола се јавља и код употребе реактивног растварача коју служи за умрежавање, односно за добијање тродимензионалне структуре полимера. До сада најчешће коришћени растварач је стирен, мономер винилног типа.

Стирен, као реактивни растварач, поседује изванредне техничке карактеристике: има малу вискозност чиме је обезбеђена једноставна обрадивост смоле, има добру компатибилност са предполимером и способност хомополимеризације и кополимеризације са незасићеним везама предполимера под датим условима умрежавања [74, 75].

Међутим, он представља велики здравствени ризик по људе и по животну средину због испарења и велике емисије која се јавља током обраде саме смоле. У Финској је, 1992. године, регистровано да је око 75 % радника који раде у индустрији армиране пластике изложено концентрацијама стирена које премашују тренутне дозвољене границе излагања од 20 ppm [76]. Због своје високе токсичности, која је регистрована од стране Агенције за заштиту животне средине Сједињених Америчких Држава [77] и Одељења за заштиту људског здравља Сједињених Америчких Држава, стирен је проглашен као „потенцијално одговорним за изазивање канцерогених болести код људи“ [78].

Један од видова заштите од емисије стирена у самом индустријском процесу добијања смола јесте: коришћење одговарајуће заштитне опреме, додатна обука

радника, употреба вентилационог система заједно са одговарајућим апсорберима стирена и др.

Међутим, наведене мере заштите се нису показале као довољно добре, што наводи да би замена стирена заправо била најбоље дугорочно решење проблема емисије. Једињење, односно мономер, који би заменио стирен, поред осталих карактеристика, мора да има нижи напон паре од стирена и мању токсичност. Генерално гледано, било које једињење које испуњава услове за реакцију умрежавања преко слободних радикала може се користити као алтернатива стирену. Такође, потребно је нагласити да мономер који ће заменити стирен мора да задовољи физичко-хемијске и механичке карактеристике у самом финалном производу, односно у очврслој НПС.

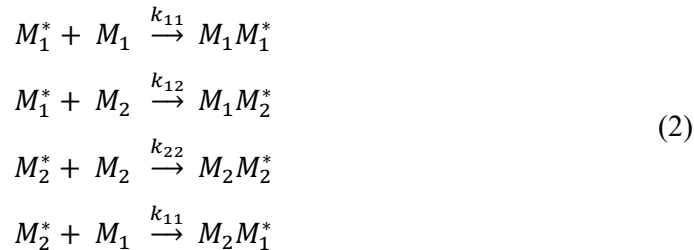
2.3.1. Замена стирена са другим реактивним растварачем

Произвођачи незасићених полиестара су интензивно у потрази за оптималном алтернативом стирену, која се притом добија из био-обновљивих извора. Стога, замена стирена у НПС са реактивним растварачем добијеним из обновљивих или одрживих ресурса представља изазов са индустријске и истраживачке тачке гледишта [79,80]. Оно што је од изузетног значаја приликом одабира адекватног реактивног растварача, добијеног из био-обновљивих извора, јесу макроскопска својства самих термоочвршћавајућих смола.

Наиме, од изузетног значаја је да реактивни растварач добро кополимеризује, али и хомополимеризује са предполимером, тако да настала мрежа буде хомогена. Једначина кополимеризације (Мауо Lewis), (1), указује на то да састав кополимера зависи само од константи кополимеризације:

$$\frac{d[M_1]}{d[M_2]} = \frac{[M_1]}{[M_2]} \times \frac{r_1 \times [M_1] + [M_2]}{r_2 \times [M_2] + [M_1]} \quad (1)$$

где су $[M_1]$ и $[M_2]$ концентрације мономера 1 и 2, r_1 и r_2 су константе кополимеризације дефинисане изразима $r_1 = \frac{k_{11}}{k_{12}}$ и $r_2 = \frac{k_{22}}{k_{21}}$, а константе k су константе брзина следећих реакција адиције (2):



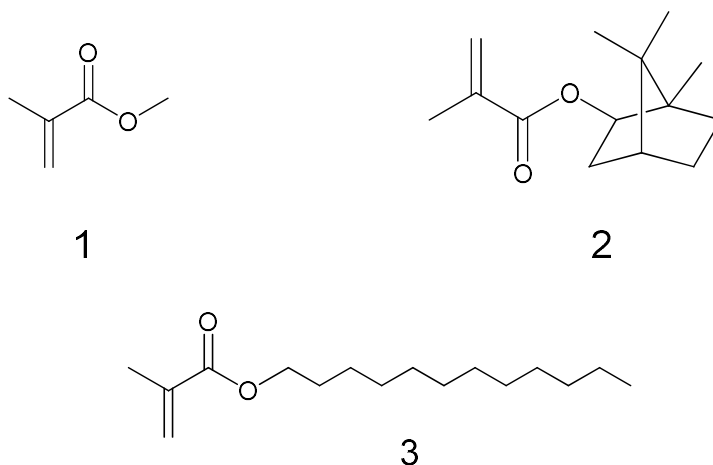
Једначина кополимеризације омогућује да се за познате вредности r_1 и r_2 , за сваки изабрани однос мономера у реакционој смеси, израчуна тренутни састава насталог кополимера. Највећи утицај на брзину адиције има структура макромолекула мономера. У случају када је производ константи кополимеризације $r_1 \times r_2$ много већи од 1, мономер M_1 се првенствено адирала на макрорадикал $P-M_1^*$, а мономер M_2 на макрорадикал $P-M_2^*$. У случају када је $r_1 \times r_2 = \infty$ доћи ће до настајања смеше хомополимера.

Стога, уколико реактивни растварач не кополимеризује са предполимером, неће доћи до формирања умрежене структуре синтетисане смоле. У том случају, доћи ће до настајања смеше хомополимера, тј. извршиће се хомополимеризација реактивног растварача са једне стране и хомополимеризација предполимера са друге стране без настајања умрежене структуре. Тако добијени материјал ће имати изузетно лоше механичке карактеристике.

Са друге стране, ако реактивни растварач само кополимеризује са предполимером у реакционој смеси ће се реактивни растварач налазити у вишку. Тада се манифестује појава да неизреговали молекули реактивног растварача заостају у умреженој смоли, и понашају се као пластификатори. И у овом случају ће механичке карактеристике добијене смоле бити лоше. На пример, уочено је да се коришћењем растварача попут диалил-фталата (ДАФ) [81] и етил-винил-етра (ЕВЕ) [82], Слика 4., јавља тенденција за узастопном кополимеризацијом са фумарним групама, а како се реакција наставља реактивни медиј постаје обогаћен са ДАФ или ЕВЕ. С обзиром да ДАФ тешко хомополимеризује, односно да ЕВЕ уопште не хомополимеризује, као последица тога настаје делимично очврсли материјал који садржи велику количину заосталог растварача и има изузетно лоше механичке карактеристике.

кополимеризује са незасићеним предполимером под задатим условима, мора и да поседују следеће карактеристике: малу вискозност и испарљивост и добру компатибилност (мешљивост) са предполимером.

Велики број истраживача је радио на теми замене стирена метил-метакрилатом (ММА), Слика 5-1., добијеним из био-обновљивих извора. Предности ММА су добро мешање са предполимером и способност да кополимеризује, где након умрежавања скоро да нема заосталог ММА у очврслој смоли. Међутим, проблем који се јавља када се ММА користи као реактивни растварач је његова јако велика испарљивост. Због овог разлога Cousinet и сарадници [83], су испитивали тешко испарљиве био-обновљиве метакрилате (смешу изоборнил-метакрилат (ИБОМА), и лаурил-метакрилат (ЛМА)), Слика 5., као реактивне раствараче уместо стирена у НПС.

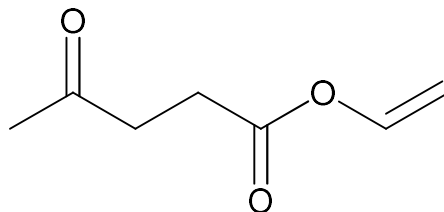


Слика 5. Хемијске структуре 1. метил-метакрилата (ММА), 2. изоборнил-метакрилата (ИБОМА) и 3. лаурил-метакрилата (ЛМА)

Поређењем резултата губитка масе у функцији времена, добијених методом термогравиметријске анализе рађеној у атмосфери азота на температури 30 °С, показано је да је за 6 минута дошло до потпуног губитка масе за мономер ММА, док је за потпуно испаравање стирена потребно 60 минута. Са друге стране показано је да је испарљивост ИБОМА, под истим условима, само 12 мас.% за 15 сати, односно код ЛМА испарљивост је у границама статистичке грешке. Међутим, проблем који се јавља приликом употребе ИБОМА јесте његова врло ограничена максимална

количина у укупној реактивној смеси. Наиме, са порастом укупног садржаја ИБОМА са 15 % на 45 %, густина умрежености опада, а добијени модул сачуване енергије за гумолики плато је 2 пута мањи. Из овог разлога ИБОМА се не може употребити као реактивни растварач. Када је у питању смола са ЛМА, његов максимални садржај не може прећи 15 % од укупног садржаја услед изузетно лоше мешљивости са предполимером [83].

Иста група аутора [84], је наставила са истраживањем замене стирена са мономером добијеним из био-обновљивих сировина који ће имати малу испарљивост а неће нарушити механичке карактеристике НПС. Анализиран је винил-левулинат (ВЛ), Слика 6., који се може добити из скроба, лигноцелулозе или из шећера изведених из хемицелулозе.

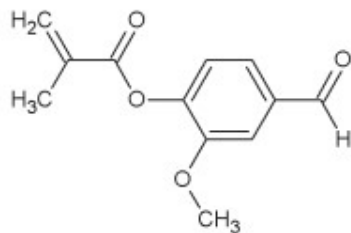


Слика 6. Хемијска структура винил-левулината (ВЛ)

Поредећи резултате добијене динамичко-механичком анализом за НПС са стиреном и НПС са ВЛ, види се да је температура α релаксације нижа ($T_{\alpha}=180$ °C и $T_{\alpha}=100$ °C, редом), као и да је модул сачуване енергије нижи за смолу са ВЛ у односу на смолу са стиреном ($G' \sim 10^8$ и $G' \sim 10^7$ Pa, редом). Вредност модула савијања, добијеног методом савијања у три тачке на собној температури, је нижи за 35 % код смоле на бази ВЛ у односу на смолу са стиреном. Објашњење оваквих резултата лежи управо у самој реактивности фумаратне групе и ВЛ. На самом крају процеса умрежавања, негде око 5,5 mas.%, ВЛ заостаје у смеси и делује као пластификатор. Због тога је густина умрежења смоле нижа, а самим тим су лошија и механичка својства за смолу са ВЛ у односу на комерцијалну смолу са стиреном [85].

Покушаји да се уместо стирена употребе други ароматични мономери добијени из био-обновљивих извора, најчешће деривати лигнина, се и поред појединих добрих резултата нису показали као задовољавајуће решење. Испитана

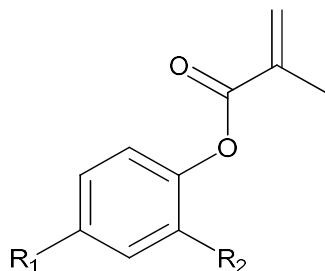
је примена монофункционалног мономера метакрилованог ванилина (МВ), Слика 7. и двофункционалног мономера глицерол-диметакрилата (ГДМ) за синтезу смоле.



Слика 7. Хемијска структура метакрилованог ванилина (МВ)

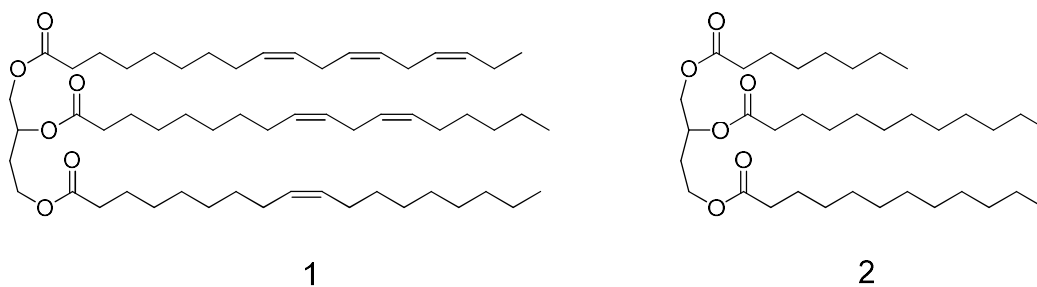
Добијени резултати очврсле смоле показују да је температура остакљивања 100 °С, док је модул сачуване енергије 3,6 GPa; што је у рангу са резултатима комерцијалних НПС. Међутим, синтетисана смола је имала већу вискозност у односу на НПС са стиреном (0,87 Pas у односу на 0,1 Pas), што значајно ограничава могућност примене [86].

Иста група аутора [87] је испитивала модел био уља на бази метакрилованог лигнина (МЛ) као потенцијалну замену за стирен, Слика 8. Уочено је да се и код ових НПС јавља проблем вискозитета. Гледано уопштено, вискозитети смола на бази деривата лигнина као реактивног растварача показују пораст вискозитета (25 - 40 пута већа вредност) у поређењу са НПС разређених стиреном. Управо је ово главни разлог немогућности коришћења смоле на бази лигнина у процесној индустрији.



Слика 8. Хемијска структура метакрилованог лигнина

Costa и сарадници [88], су синтетисали НПС која је базирана на биљним уљима (сојино и кокосово уље). Смола је синтетисана употребом „зелених“ компонената (1,2-пропандиол, 1,3-пропандиол, ћилибарна киселина) и различитих удела сојиног (СУ) и кокосовог уља (КУ), Слика 9., док је за реактивни растварач коришћен стирен у масеном уделу од 35 mas.%.



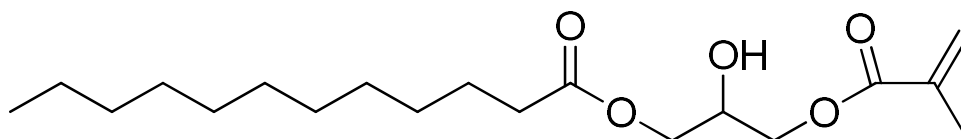
Слика 9. Хемијске структуре 1. сојиног уља и 2. кокосовог уља

Полимерна структура је потврђена АТР-ФТИР и ^1H НМР анализом. Уочено је да незасићени полиестар синтетисан употребом СУ и КУ има добра термичка својства, при чему су код предполимера са СУ ова својства нешто боља у односу на предполимер са КУ. Ради поређења добијених резултата синтетисана је и серија узорака предполимера са анхидридом фталне киселине уместо ћилибарне киселине. Увођење ароматског језгра доводи до опадања термичких карактеристика код предполимера са СУ, док се код оба предполимера смањује вредност температуре остакљивања T_g . Имајућу у виду све постигнуте резултате, може се рећи да су карактеристике смола, синтетисане у овом истраживању, врло сличне вредностима за комерцијалне НПС. Иако су за синтезу предполимера коришћене компоненте (дикиселине и диоли) из био-обновљивих извора, употреба стирена као реактивног растварача је присутна што наводи на констатацију да добијена био-НПС није 100 % заснована на био-изворима и да највећи проблем, замена стирена, није решен.

Као још једна алтернатива стирену као реактивном растварачу, су модификоване масне киселине [89, 90]. Ове киселине спадају у групу једињења која се добијају из обновљивих извора, тј. биљних уља и имају ниску цену и малу

испарљивост. Најчешће су коришћене епоксидоване, акриловане или метакриловане масне киселине, где су уствари, акрилне и метакрилне групе уведене као реактивне групе.

Scala и сарадници [91] су уочили да коришћење мономера на бази масних киселина (метакриловане масне киселине - ММК), Слика 10., као реактивног растварача у незасићеним полиестарским смолама доводи до ниже вредности температуре остакљивања и до пораста вредности вискозитета смоле.



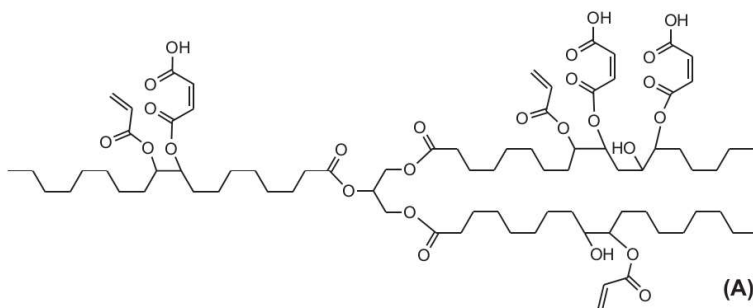
Слика 10. Хемијска структура метакриловане масне киселине (ММК)

Вредност вискозитета смоле са стиреном је око 0,1 Pas, док је вредност вискозитета смоле са метакрилованом масном киселином 0,7 - 2,0 Pas. Једини начин да се превазиђе проблем ниске температуре остакљивања и високе вредности вискозитета смоле, јесте да се користе мономери модификованих масних киселина са мањим бројем угљеникових атома. Са смањењем дужине базних ланаца масне киселине са 18 на 12 C атома, вредност T_g се повећава за 20 °C, док се вредност вискозитета смоле смањује са 2,5 на 1,0 Pas, што и даље прилично лимитира њихову употребу [91]. Наиме, вискозитет смола је веома битна карактеристика са аспекта примене, тј. начина прераде и обликовања.

Campanella и сарадници [92], су се такође бавили употребом мономера на бази масних киселина уместо стирена у НПС. Користили су метакриловану лауринску киселину (МЛК), добијену из биљних уља, а као средство за умрежавање користили су различите деривате триглицерида (акриловано епоксидовано сојино уље и рицинусово уље модификовано малеинском киселином). На основу анализе реолошких карактеристика смоле закључено је да су смоле на бази МЛК имале већи вискозитет у односу на оне са стиреном. Тај проблем се може регулисати смањењем концентрације МЛК и додавањем стирена, односно закључено је да се вискозитет пропорционално смањује са смањењем садржаја МЛК. Са друге стране то је директно повезано са повећањем вредности температуре остакљивања. Код био-

обновљиве смоле на бази МЛК температура остакљивања је износила око 60 °C, што је значајно нижа вредност у односу на смолу са стиреном. Трокомпонентне смеше на бази триглицерида, МЛК (10 mas.%) и стирена (25 mas.%) су показале најбоље резултате. Вредности механичких карактеристика су побољшане, вредност вискозитета смоле је смањена на прихватљиву вредност, али је вредност T_g и даље ниска.

Иста група аутора [93], наставила је истраживања у погледу побољшавања механичких својстава за смешу на бази стирена и сојиног уља које је епоксидовано, а затим су уведене малеинска и акрилна група (СУМАЕ), Слика 11. Аутори су испитали и композитне материјале на бази ове смола ојачане са стакленим влакнима и са природним влакнима, односно влакнима лана.

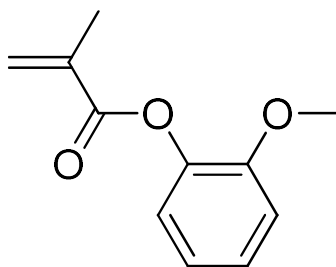


Слика 11. Хемијска структура епоксидованог сојиног уља у које су уведене малеинска и акрилна група (СУМАЕ)

Удео метакрилата масне киселине је био 13 %, а удео стирена 20 % у смоли. При овим уделима вредност вискозитета је била ниска, а задржала су се задовољавајућа својства саме смоле у погледу њене индустријске употребе. Иако је реактивни растварач (ММК-добијен из био-обновљивог извора) присутан у нешто већем уделу у односу на првобитну смешу, очито је да је стирен и даље неопходан да би се оствариле задовољавајуће карактеристике смоле. Када су извршена поређења композитних материјала са влакнима лана и композитних материјала са стакленим влакнима, уочено је да су код композитних материјала са стакленим влакнима вредност модула сачуване енергије (~21 GPa) као и вредност T_g (~125 °C) значајно веће у односу на комерцијалну НПС. Са друге стране, композитни материјали са

влакнима лана имају непромењену вредност T_g што указује на слабу интеракцију влакана са матрицом, док је вредност модула сачуване енергије нешто већа (~4 GPa) у односу на резултате комерцијалних НПС. Ово су обећавајући подаци који и даље не дају решење за незасићене полисетарске смоле које су 100 % добијене из био-обновљивих извора, односно синтетисане без присуства стирена.

Забележена је још једна у низу синтеза НПС коришћењем компонената које су добијене из обновљивих извора. Серија био-НПС је добијена реакцијом директне поликондензације коришћењем: итаконске киселине, 2,5-фурандикарбоксилне киселине, ћилибарне киселине и 1,3-пропандиола, док је за реактивни растварач употребљен гвајацил-метакрилат (ГМ), добијен из лигнина меког дрвета, Слика 12., чији је садржај био 40 mas.% [94].

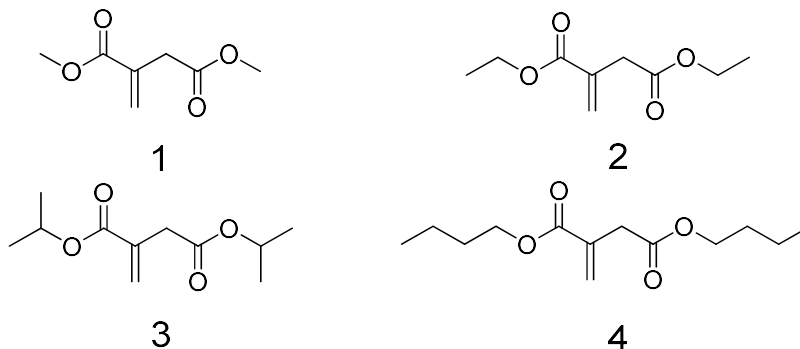


Слика 12. Хемијска структура гвајацил-метакрилата (ГМ)

Добијени резултати очврслих смола су показали да је напон при кидању, за серије узорака које садрже ћилибарну киселину (у уделу од 18 mol%), нижи од вредности напона при кидању комерцијалних смола. Са друге стране, узорци који су синтетисани са 27 mol% ћилибарне киселине су били превише меки (нису очврсли) па и нису били испитивани. Температура остакљивања је, такође, била нижа са вредностима испод 85 °C. Иако су коришћени реактанти на био-основи и као такви представљају добру алтернативу дериватима добијеним из фосилних горива, синтетисане био-НПС нису адекватна замена комерцијалним смолама за потенцијалну масовну производњу и употребу.

Управо из тих разлога, група аутора [95] је користила као реактивни растварач диалкил естре итаконске киселине као могућу алтернативу стирену. За

синтезу НПС коришћена је серија растварача диметил, диетил, диизопропил и дибутил итаконат, који су добијени из био-обновљивих извора, Слика 13.



Слика 13. Хемијске структуре 1. диметил, 2. диетил, 3. диизопропил и 4. дибутил итаконата

Смоле су синтетисане реакцијом поликондензације итаконске киселине са 1,2-пропандиолом, а као реактивни растварачи су употребљени диалкил итаконати. Испитана је испарљивост коришћених растварача, као и вискозитети смола, урађена је и ФТИР и ^1H НМР анализа, док су очврсли узорци карактерисани ДМА, ТМА и ТГА анализом и испитивањем једносног затезања. Добијени резултати очврслих смола су упоређени са референтном смолом, односно са смолом у којој је реактивни растварач стирен. Показано је да су сви диалкил итаконати мање испарљиви и да добро кополимеризују са предполимером што је свакако битно за њихово ефикасно коришћење као реактивни растварач.

ДМА анализа је показала да очврсли узорци имају густу и круту полимерну мрежу, са температуром остакљивања у опсегу 65 – 118 °C и модулима сачуване енергије у опсегу од 0,37 - 1,4 GPa. Испитивани узорци су, такође, показали умерену крутост (Јунгов модул еластичности се кретао од 270 до 660 МПа), док је напон при кидању (21 - 54 МПа) био релативно висок. Приликом поређења добијених резултата испитиване серије диалкил итаконата утврђено је да са повећањем дужине естарске групе у итаконату долази до нарушавања механичких карактеристика као последица смањења реактивности и лошијег паковања ланаца полимера. Коефицијент топлотног ширења смола припремљених са диалкил итаконатима, био је сличан у односу на незасићену полиестарску смолу припремљену са стиреном.

Незасићена полиестарска смола умрежена са ДМИ има веома слична својства са незасићеном полиестарском смолом умреженом са стиреном, са тим што је код смоле са ДМИ елиминисана токсичност и испарљивост у односу на стирен, а при томе се може подједнако користити као матрица за композитне материјале.

Оваква синтеза омогућава употребу обновљивих реактаната, као што је итаконска киселина и њених деривата, у термоочвршћавајућим смолама јер је то прилично прецизна, јасна и релативно јефтина метода. Синтеза се лако може извршити коришћењем постојеће опреме за производњу, а управо из тих разлога се може лако повећавати и у погледу индустријске производње.

Међутим, исти аутори су нашли да су смоле код којих је предполимер синтетисан искључиво од итаконске киселине и пропилен гликола (без засићених дикиселина) изузетно крте. То потиче од велике густине умрежености услед присуства само незасићене киселине у предполимерном ланцу. Поред тога, аутори су утврдили да при синтези овог предполимера често долази до желирања услед тенденције итаконске киселине да умрежава Мајкловом адицијом, као што је приказано на Схеми 2.

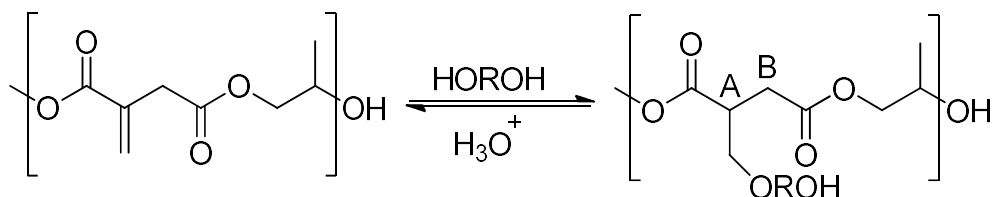


Схема 2. Умрежавање итаконске киселине Мајкловом адицијом

Из наведених разлога у оквиру ове дисертације је синтетисан низ предполимера где се поред итаконске киселине користе и засићене киселине (оксална, ћилибарна и адипинска). Као реактивни растварач коришћен је диметил итаконат са циљем добијања незасићених полиестарских смола које су у потпуности засноване на био-обновљивим изворима, а које при томе испуњавају физичко-механичке карактеристике и задовољавају економски аспект њихове индустријске производње.

2.5. Композитни материјали

Као што је горе описано, лошије механичке карактеристике био-обновљивих НПС у односу на петрохемијске НПС чине један од главних недостатака, а уједно и ограничавају широку индустријску примену био-обновљивих НПС. Иако су истраживања у правцу синтезе нових био-обновљивих НПС дала позитивне резултате, ти помаци ипак нису довољни за њихову масовну индустријску производњу. Један од начина којим би се утицало на побољшање механичких карактеристика јесте ојачавање смола другим материјалима, тј. прављење композитних материјала.

2.5.1. Структура композитних материјала

Композитни материјали представљају нове материјале сачињене из два или више различитих материјала који имају другачија својства у односу на полазне материјале. Формирањем композитног материјала постижу се побољшане карактеристике (већа крутост или чврстоћа, мања густина, боља термичка својства, боља отпорност на хабање, и тд.) у односу на почетни материјал. Скуп различитих својстава композита се постиже комбинацијом материјала на више нивоа - макроскопском, микроскопском и нивоу нано размера.

Посматрајући са становишта структуре, композитни материјали представљају вишекомпонентне и вишефазне материјале који имају различита физичко-механичка својства по фазама, при чему су фазе препознатљиве на микроскопском нивоу и одвојене су међуфазним границама. Основну структуру композитног материјала чине матрица и ојачање. Матрица чини континуалну фазу, док активан пунилац или ојачање представља дисконтинуалну фазу [96, 97].

Матрица, односно континуална фаза унутар композита, има улогу да задржи ојачање, преноси спољна оптерећења на њега, и да га штити од утицаја из окружења. Ако је дошло до оштећења, односно до прелома појединих ојачања унутар композита, матрица ће прераспоредити оптерећење на околна ојачања, чиме се спречава потпуни прелом материјала. Са друге стране, дисконтинуалну фазу, као што је већ поменуто, чини или ојачање, чиме се постиже побољшање механичких

својстава материјала (чврстоћа или тврдоћа), или активни пунилац чиме се могу модификовати и нека друга својства композита као што су: топлотна, акустична, електрична, магнетна, оптичка и тд.

Композитни материјали који су највише економски исплативи за производњу и који имају највећу примену у великом броју различитих врста производа су они са полимерном матрицом. Полимерни композити могу да се користе при релативно ниским температурама јер је материјал који чини матрицу подложен разградњи на високим температурама. На повишеним температурама могу да се примењују композити са металном или керамичком матрицом. Због својих изузетних својстава попут тврдоће, незапаљивости и неоксидативности, керамика се примењује при високотемпературним и корозивним условима [98, 99].

Последњих деценија незасићени полиестри су једна од најважнијих матрица, односно компонената за израду полимерних композитних материјала [100]. Овакви композити на бази незасићених полиестарских смола показују широк спектар механичких, хемијских, термичких и физичких својстава, која зависе од састава и структуре НПС [101].

2.5.2. Подела композитних материјала

Композитни материјали се могу класификовати на основу геометрије ојачања, односно облика дисперговане фазе, и то на: сфере (честице), цилиндри (vlakна, штапићи), плочасте слојеве (ламинат), неправилне плочице (љуспице) или неправилне честице (пуниоце) [97]. Генерално гледано, композитни материјали се на основу ојачања деле у две групе [102]:

1. композити ојачани честицама и
2. композити ојачани vlakнима.

1. Композитни материјали ојачани честицама се даље деле према типу честица на композитне материјале ојачане финим честицама (величине од 10 до 100 nm) и на композитне материјале ојачане грубим честицама (величине веће од 1µm) [103].

2. Композитни материјали ојачани влакнима, где влакно има функцију ојачања, мора имати висок модул еластичности, високу и униформну затезну чврстоћу, задовољавајућу термичку постојаност и еластично понашање приликом оптерећења [104,105]. Поред тога, влакна могу значајно допринети функционалним својствима композита. Својства композитних материјала ојачаних влакнима зависе од природе, пречника, дужине, оријентације или уређености приликом паковања влакана. Оријентација влакана одређује механичка, термичка и електрична својства композита. Дужина влакана има утицај на својства материјала – уколико су она континуална, оптерећење се преноси целом дужином; ако су кратка материјал постаје чвршћи. Даље, уколико је пречник влакана мањи то је већа чврстоћа материјала, што је поткрепљено чињеницом да се смањењем пречника површинске напрелине на влакну сведе на минимум [106].

2.5.3 Утицај ојачања на карактеристике композитних материјала заснованих на био-обновљивим изворима

Матрице израђене од НПС спадају у групу изузетно важних компонената за израду полимерних композитних материјала. До сада су највећу примену нашла влакнаста ојачања, међу којима се нарочито издвајају синтетичка влакна и то: стаклена, угљенична и кевлар влакна.

Како би се одржао тренд у погледу смањења загађења животне средине, употреба природних влакана као ојачања у композитним материјалима, тзв. био-композити, такође заузима важно место у оквиру многих истраживања.

Уочено је да природа влакана којима је ојачан композит имају изузетно мали допринос у погледу чврстоће финалног композита. Последица оваквих резултата лежи у структури природних влакана. Наиме, вредности затезне чврстоће природних влакана су доста ниже (нпр. влакна од дрвета 90 - 180 МПа, конопља 690 МПа, јута 200 - 770 МПа, памук 290 - 490 МПа, вуна 50 - 315 МПа, кокосово влакно 180 МПа) у односу на синтетска влакана (2200 - 3600 МПа за стаклено влакно, односно за угљенично влакно 3000 - 4000 МПа) што заправо условљава да је

чврстоћа композита ојачана природним влакнима мања у односу на вредности синтетских ојачаних композита [107].

Поред тога, Dhakal и сарадници [108], су увидели да слаба интеракција између матрице и влакана (хемијска некомпатибилност) резултује неефикасним преносом напона од матрице до влакана. Овај пренос напона је додатно отежан самим карактеристикама природних влакана (оријентација, нечистоће, апсорпција влаге и физичка својства).

Изузетно ниска термичка стабилност је још један у низу недостатака употребе природних влакана. Bettini и сарадници [109] су проучавали поред осталих карактеристика и температуру деградације природних влакана. Вредности температуре деградације се крећу око 200 °C, што у много чему ограничава њихову примену у полимерним матрицама и смањује могућност прераде таквих композитних материјала. Кад се посматра прерада финалног композита ојачаног са природним влакнима проблеми који настају су агломеризација влакана, висок вискозитет код био-композита чији садржај прелази 50 мас.% влакана, као и дисперзија влакана током прераде.

Група аутора [110] је испитивала утицај структуре природног влакна на механичке карактеристике. Влакна лана су коришћена у свом природном стању, али су и третирана са два агенса: анхидридом пропионске киселине и анхидридом метакрилне киселине. Резултати су упоређени са механичким карактеристикама композита ојачаног са синтетским влакнима (стаклена влакна). На основу добијених резултата може се увидети да је вредност Јунговог модула еластичности за нетретирана влакна лана приближно исти вредности за стаклена влакна (29,9 GPa; 30,6 GPa, редом), док су вредности за напон- σ и деформацију- ϵ при кидању много мањи у поређењу са стакленим влакнима (нетретирана влакна: $\sigma=304$ MPa и $\epsilon=1,73$ %; стаклена влакна $\sigma=695$ MPa и $\epsilon=2,37$ %). Третирана влакна су показала далеко ниже вредности напона и деформације, при чему су вредности за влакна третирана са анхидридом метакрилне киселине најнижа ($\sigma=165$ MPa и $\epsilon=0,79$ %). Приликом паковања третираних и нетретираних влакана лана у форму ламината (сендвич форма), добијени резултати механичких испитивања су врло слични. Ламинат формиран од нетретираних влакана има највећу вредност Јунговог модула еластичности, али су релативно ниске вредности напона и деформације.

С обзиром да је развој НПС попримио велику глобалну важност увођењем био-обновљивих компонената за њихову израду, развила се и потреба да се и полимерни композитни материјали унапреде и развију у истом том „зеленом“ погледу.

Rogres и сарадници [111] су увидели потребу за коришћењем незасићене полиестарске смоле на био-основи као матрице за ојачане композитне материјале. За синтезу био-НПС су коришћене компоненте из обновљивих извора (ћилибарна киселина, 1,4-бутандиол, анхидрид малеинске и фумарне киселине), док су се за умрежавање користили следећи реактивни растварачи: стирен, метакрилна киселина и смеша метакрилне и циметне киселине. Сваки од наведених реактивних растварача је додаван у смолу у уделу од 40 мас.%. Синтетисани полимерни композитни материјали су ојачани са тканином направљеном од стаклених влакана. Резултати су показали да је вредност модула сачуване енергије код композита ојачаних синтетичким влакнима са метакрилном киселином мањи од модула истог композита синтетисаног са стиреном као реактивним растварачем. Чињеница је да у поређењу са стиреном, метакрилна киселина не садржи велику бочну групу (ароматску групу), која онемогућава ротацију око полимерног ланца што додатно доводи до повећања крутости крајњег композитног материјала, па је модул смицања и модул сачуване енергије мањи у односу на композит синтетисан са стиреном. Поред метакрилне киселине, коришћена је и смеша реактивних растварача метакрилне и циметне киселине (60:40). Наиме, циметна киселина је мономер, дериват лигнина, структуре сличне стирену, па је њена улога да допринесе крутости крајњег композитног материјала. Поред тога, синтетисана је серија композита где је вариран удео поменуте смеше растварача. Уочено је да при употреби ове смеше растварача у уделу (85:15, метакрилна : циметна киселина) модул сачуване енергије композита расте. Односно, са уделом растварача (80:20) вредност испитиваног модула је приближна вредности модула код композита умреженог са стиреном (3×10^{10} Pa, 6×10^{10} Pa, редом). Иако је на основу резултата показано да се различити реактивни растварачи, добијени из био-извора, могу употребити као замена стирена за синтезу смоле, за ојачање је коришћен потпуно синтетски полимер. Самим тим добијени ојачани полимерни композитни материјал

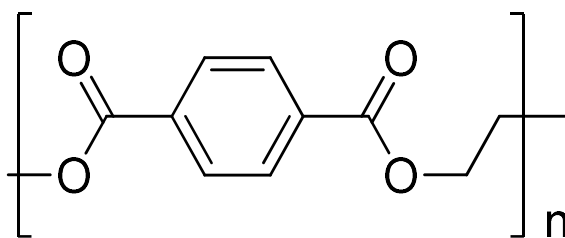
донекле може парирати комерцијалним композитима, али се због коришћења синтетског влакна као ојачања не може рећи да је синтетисани композит потпуно заснован на био-изворима.

Поред истраживања везаних за синтезу био-НПС, односно смола синтетисаних коришћењем компонената из природних извора, употреба природних влакана и рециклираних полимера као ојачања у композитним материјалима такође заузима важно место у оквиру истраживања.

У оквиру ове дисертације за дисконтинуалну фазу-ојачање у оквиру синтетисаног композитног материјала користила су се влакна од рециклираног поли(етилен-терефталата).

2.6. Поли(етилен-терефталат) - ПЕТ

Поли(етилен-терефталат) је полиестар линеарне структуре који припада групи техничких термопластичних полимера, Слика 14. Означава се као ПЕТ, и сматра се једним од најважнијих инжењерских полимера у последње две деценије, са процењеном годишњом производњом од 56 Mt у 2016. години [112].



Слика 14. Хемијска структура поли(етилен-терефталата)-ПЕТ

Главна одлика овог полимера је изврсна затезна и ударна чврстоћа, хемијска отпорност, прозирност, могућност лаке обраде и термичка стабилност [113].

ПЕТ има широку лепезу примене. Користи се у производњи текстила, пластичних флаша, делова у електричним и електронским инструментима, делова за електричне алате, делова за аутомобилску индустрију, производима за кућну

употребу, производима за расвету и у спортској опреми [114, 115]. Користи се и као инжењерски полимерни материјал јер може да замени алуминијум, гвожђе и друге метале у аутомобилској индустрији, електроници и другим областима [116].

2.7. Рециклирани поли(етилен-терефталат) (p-ПЕТ)

Један од највећих недостатака полимерних материјала са гледишта очувања и заштите животне средине се односи на њихово одлагање након употребе. Ово је условило велико ангажовање индустријског сектора, што је резултирало рециклажом полимерних материјала. Од укупне количине полимерних материјала који се рециклира, највише се рециклирају (чак око 80 %) полимерни материјали који се употребљавају за паковање, где је индустрија рециклаже ПЕТ-а високо котирана [117, 118].

Кључни аспекти који се јављају, а који уједно делују као покретачки импулс за све интензивнији развој индустрије рециклаже ПЕТ-а, јесу:

1. побољшање у управљању отпадом (највећа мана употребљене ПЕТ амбалаже је у томе што заузима велики запремински простор приликом одлагања, односно смештања на депонију) и
2. веома спори процес приликом природног распадања ПЕТ производа [119, 120].

Смањење отпада кроз поновну употребу или рециклажу доприноси очувању и заштити животне средине, уштеди природних ресурса и економском развоју што представља основу одрживог развоја [121-123]. Са друге стране, како се цена вирцин ПЕТ-а не мења на тржишту, нове и јефтиније технологије за рециклажу ПЕТ-а дају додатну вредност индустрији рециклаже ПЕТ-а. Самим тим тржишту се пружа релативно јефтинија сировина-рециклирани ПЕТ (p-ПЕТ).

2.7.1 Примена рециклираног поли(етилен-терефталата) (p-ПЕТ)

Познавајући чињеницу да због своје изузетно велике рециклабилности и у последње време већ релативно уобичајеног поступка прикупљања отпада насталог

од употребљеног ПЕТ-а који је у облику боца, р-ПЕТ је релативно брзо добио не тако мали тржишни удео као сировина са широким спектром примене. У циљу постизања што бољег квалитета р-ПЕТ-а, а уједно и успешне рециклаже ПЕТ-а, р-ПЕТ би требало да испуни одређене минималне захтеве, Табела 1. [114, 124, 125].

Табела 1. Приказ критеријума које треба да испуне љуспице од рециклираног ПЕТ-а

Карактеристике	Вредности
Гранични вискозитетни број	> 0,7 dl/g
Температура топљења	> 240 °C
Садржај воде	< 0,02 wt%
Величина љуспица	0,4 mm < D < 8,0 mm
Садржај боје	< 10 ppm
Индекс жуте боје	< 20
Садржај метала	< 3 ppm
Садржај поли(винил хлорида), ПВЦ	< 50 ppm
Садржај полиолефина	< 10 ppm

Међутим, одређена количина р-ПЕТ-а не задовољава критеријуме, а главни фактор који утиче на квалитет р-ПЕТ љуспица је ниво и природа загађивача присутних у љуспицама. Контаминација р-ПЕТ-а је главни узрочник који погоршава његове физичке и хемијске карактеристике током поновне обраде [126-128].

Имајући у виду чињеницу да се приликом рециклаже добија одређена количина р-ПЕТ-а, која је на неки начин контаминирана [129] и која као таква није погодна за коришћење у производима који су у директном контактку са човеком (амбалажни материјал, текстил, и тд.), ова сировина се може користити као ојачање у различитим композитним материјалима.

Последњих година многе студије су показале да се коришћењем р-ПЕТ као ојачања у грађевинском материјалу може утицати, поред ниже цене финалног производа, и на побољшање механичких карактеристика производа. Тако на

пример, додавање мање количине р-ПЕТ-а у цемент или бетон доводи до смањења ваздушних угрушака и утиче на повећање напона компресије [130].

2.7.2. Рециклирана ПЕТ влакна као ојачања код полимерних композитних материјала

У покушају да се да комерцијално приступачно решење проблема енормног нагомилавања отпадног ПЕТ-а, у свери истраживања се интензивно ради на употреби отпадног ПЕТ-а као ојачања за производњу полимерних композитних материјала.

Група истраживача [131] је проучавала са аспекта механичко-термичких, морфолошких и структурних карактеристика, полимерне композитне материјале који су ојачани отпадним ПЕТ-ом, односно р-ПЕТ влакнима која су добијена из отпадног ПЕТ текстила. Р-ПЕТ влакна су првобитно уситњена у млину, а потом умешана у полиетиленску матрицу композита ињекционим бризгањем. Коришћен је полиетилен високе густине, а за успешну расподелу влакана унутар полимерне матрице коришћен је РЕ-g-МАН (полиетилен функционализован анхидридом малеинске киселине) као компатибилно средство, са уделом од 10 мас.%. Рађена је серија узорака где је вариран удео р-ПЕТ влакана и то 2, 6, 10, 14 и 20 мас.%. Резултати су показали да механичка својства, која укључују затезну чврстоћу, модул савијања и енергију удара, расту са порастом удела р-ПЕТ влакана. Степен кристаличности такође је побољшан код композита са 20 мас.% р-ПЕТ влакана и он износи 62,8 %, док је термичка стабилност остала скоро непромењена. Ови резултати пружају велики допринос, не само развоју нових метода рециклаже отпадног ПЕТ-а, већ и могућности за развој нових композитних материјала који улазе у домен зелених технологија производње.

Са друге стране, М. Evstatiev и сарадници [132] су изучавали потенцијално нове врсте полимерно-полимерних композита, односно композите ојачане са микро-влакнима како би се добио материјал са задовољавајућим техничким карактеристикама. Микро-влакна су добијена из рециклираног ПЕТ полимера који углавном потиче из отпадних ПЕТ боца, а као полимерна матрица коришћен је полиетилен ниске густине (ПЕНГ), а сам процес производње је еквивалентан

индустријским условима. Рађена је серија узорака у односима 30/70 и 50/50 р-ПЕТ микро-vlakна/ПЕНГ, који су екструдовани, а саме карактеристике добијеног композита су праћене и анализирани различитим физичко-хемијским методама. На основу СЕМ анализе показано је да је екструдована мешавина изотропна, а да се након ињектирања vlakна високо оријентишу на температури испод температуре топљења ПЕТ-а. Композит ојачан р-ПЕТ микро-vlakнима такође показује изузетно добре механичке карактеристике, Јунгов модул еластичности је око 10 пута већи од модула за ПЕНГ. Још занимљивији резултат еластичног модула се бележи приликом поређења композита ојачаног р-ПЕТ микро-vlakнима са композитом исте матрице али ојачаног са стакленим vlakнима. Композит ојачан р-ПЕТ микро-vlakнима има отприлике 3 пута већи Јунгов модул еластичности. Затезна чврстоћа овог композита је такође већа, око два пута, у односу на ПЕНГ, али и у односу на ПЕНГ ојачан са стакленим vlakнима. Када је у питању ударна чврстоћа она се повећава за 50 % код узорака након ојачања са р-ПЕТ микро-vlakнима.

У недавном истраживању, Dehas и сарадници [133] су анализирали карактеристике ојачаног композита, где су у матрицу од НПС додавана vlakна р-ПЕТ као ојачање. Посматран је утицај концентрације и дужине р-ПЕТ vlakана на термичке, механичке и вискоеластичне карактеристике добијених ојачаних композитних полимера. За синтезу ојачаног полимерног композита као матрица коришћена је комерцијално доступна НПС, а за ојачање су коришћена, такође, комерцијално доступна vlakна р-ПЕТ-а која су додавана у различитим уделима. Р-ПЕТ vlakна су сечена на дужине од 2 - 3, 5, 10, 15 и 20 mm и додавана су у смолу у уделу од 5, 8, 13 и 18 делова на сто делова смоле. Анализирајући резултате густине, за ојачани композит, уочено је да се добијене вредности за овај параметар не мењају значајно са повећањем концентрације vlakана у смоли у односу на густину саме матрице. Са друге стране, када се посматрају добијене вредности затезне чврстоће уочава се да вредности у одређеном сегменту расту са повећањем удела р-ПЕТ vlakана. Тачније, највеће вредности затезне чврстоће су забележене за 5, односно 8 делова р-ПЕТ vlakана на сто делова смоле. Са даљим повећањем концентрације vlakана вредност затезне чврстоће опада.

Анализирајући добијене резултате за издужење уочава се пораст од 2,78 % за ојачани композит са уделом од 8 делова р-ПЕТ vlakана у односу на вредност чисте

смоле. Међутим, приликом даљег пораста удела р-ПЕТ влакана у смоли вредности за издужење опадају.

Вредност добијених резултата за ударну силу не показују значајан утицај присуства р-ПЕТ влакана на овај параметар, изузев код композита ојачаног са 8 делова р-ПЕТ влакана на сто делова смоле. Код ових узорака вредност силе удара је скоро 2 пута већа у односу на остале испитиване серије. Генерално гледано, објашњење пораста механичких карактеристика за серије узорака НПС са 5, односно 8 делова р-ПЕТ влакана се може приписати доброј компатибилности оба употребљена полимера (НПС и р-ПЕТ влакана) из разлога што оба полимера поседују естарске групе у својој структури.

Паралелно са испитивањем утицаја концентрације влакана на механичке карактеристике композита, посматрао се и утицај дужине р-ПЕТ влакана. Уочено је да код композита са уделом од 5 и 8 делова влакана у смоли, долази до повећане вредности затезне чврстоће и издужења у композитима израђеним са кратким р-ПЕТ влакнима, тј. влакнима дужине 2 - 3 mm и 5 mm. Са друге стране, дуга р-ПЕТ влакна се слабо импрегнирају у НПС чиме је пренос напона дуж композита смањен, а поред тога дуга р-ПЕТ влакна могу проузроковати пластично понашање композита, што збирно резултује смањењу затезне чврстоће и издужења.

Посматрајући резултате термичке анализе, у првом реду ДСЦ анализе, уочава се да је у композитном материјалу са 5 делова р-ПЕТ влакана дошло до повећања температуре остакљивања услед интеракције између влакана и матрице, тј. пораста густине умрежења. Са повећањем концентрације р-ПЕТ влакана долази до смањене вредности густине умрежења која доводи до смањења вредности T_g ојачаног композита.

У погледу термичке стабилности ојачаног композита уочава се да је код серије израђене са уделом од 5, односно 8 делова р-ПЕТ влакана она задовољавајућа, али додавањем више од 8 делова р-ПЕТ влакана долази до смањења термичке стабилности композита. Такође је уочено да се максимална температура деградације ојачаног композита повећава са повећањем количине р-ПЕТ влакана.

Са друге стране дужина влакана се одражава значајно на модул сачуване енергије. Код композита ојачаних са влакнима дужине 2 - 3 mm, овај модул је већи у односу на композите израђене са дужим р-ПЕТ влакнима. Овај утицај је нарочито

приметан у области температуре остакљивања где кратка р-ПЕТ влакна доводе до додатног ојачања композита што се одражава већим модулом сачуване енергије у односу на неојачан композит и серије композита ојачаних р-ПЕТ влакнима дужине 5 и 10 mm. Поред тога влакна дужа од 5 mm утичу на смањење вредности T_g због смањене флексибилности влакана и смањене вредности густине умрежења у полимерној матрици.

У циљу што бољег очувања животне средине, са аспекта поновне употребе полимера, у оквиру ове дисертације коришћена су влакна добијена рециклажом отпадних ПЕТ боца. Љуспице од употребљених ПЕТ боца, које су добијене претходном механичком рециклажом, су прерађене поступком екструзије и извучене су у влакна. Израђене су термоочвршћавајуће смоле засноване на био-обновљивим изворима које су ојачане оваквим влакнима. Процентуални удео р-ПЕТ влакана је вариран и испитана су физичко-хемијска својства добијених композитних материјала.

3. ЕКСПЕРИМЕНТАЛНИ ДЕО

3.1. Полазни материјали

За израду незасићених полиестарских смола, њено умрежавање, као и за карактеризацију очврсле НПС коришћене су хемикалије приказане у Табели 2. и Табели 3.

Табела 2. Хемикалије коришћене за синтезу и умрежавање НПС

Намена	Назив/скраћеница	Чистоћа	Произвођач
Синтеза предполимера	Засићена дикиселина	Оксална киселина (ОА)	р.а. Sigma Aldrich
	Засићена дикиселина	Ћилибарна киселина (SA)	р.а. Sigma Aldrich
	Засићена дикиселина	Адипинска киселина (AA)	р.а. Sigma Aldrich
	Незасићена дикиселина	Итаконска киселина (IA)	99,0% Sigma Aldrich
	Диол	1,2-пропандиол	99,0% Sigma Aldrich
	Хватач радикала/ инхибитор	Хидрохинон	99,0% Sigma Aldrich
	Средство за уклањање воде	Толуен	р.а. Sigma Aldrich
	Реактивни растварач	Диметил итаконат (ДМИ)	р.а. Sigma Aldrich
Умрежавање смоле	Иницијатор	Метил етил кетон пероксид (МЕКРО)	р.а. Sigma Aldrich
	Активатор	Кобалт октоат	р.а. Sigma Aldrich

Табела 3. Хемикалије коришћене за карактеризацију НПС

Испитивање		Назив/скраћеница	Чистоћа	Произвођач
Киселински број	Титрант	Калијум-хидроксид	85,0%	Sigma Aldrich
	Индикатор	Фенолфталеин	/	Sigma Aldrich
	Растварач	Толуен	р.а.	Sigma Aldrich
	Растварач	Изопропанол	р.а.	Sigma Aldrich
ГПЦ	Мобилна фаза	Хлороформ	≥ 99,9%	Sigma Aldrich
ХПЛЦ	Мобилна фаза	Метанол	≥ 99,9%	Sigma Aldrich
Садржај гел фазе	Припрема узорака	Дихлорметан	р.а.	Sigma Aldrich

3.2. Поступак синтезе незасићене полиестарске смоле

Предполимер је синтетисан поступком поликондензације дикиселина са 1,2-пропандиолом. Молски однос укупних дикиселина према 1,2-пропандиолу је 1:1,05; док су за сваку реакцију коришћене еквимоларне количине итаконске киселине и једне од засићених дикиселина (оксална, ћилибарна и адипинска киселина). Компоненте су помешане у четворогрлом балону са округлим дном запремине 500 mL. Реакција је вођена у атмосфери азота, а балон је повезан са мешалицом, термометром и Дин-Штарковим наставком. Дин-Штарков наставак је коришћен да би се уклонила вода која се ствара током реакције. Толуен, у масеном уделу од 0,5 % у односу на укупну реакциону смешу, додат је да би се олакшао уклањање воде.

У реакциону смешу је на самом почетку додат хидрохинон, у количини од 100 ppm, као хватач слободних радикала. Синтеза незасићене полиестарске смоле

се изводи у температурном опсегу 110 – 190 °C при чему је температура подизана за 10 °C на сваких сат времена.

Реакција је извођена све док киселински број (КБ) не достигне вредност 35 mg KOH/g.

Поступак одређивања КБ:

Узети узорак (око 0,5 g) из реакционог система, се одмери са тачношћу од 0,0001 g у ерленмајер запремине 250 cm³, раствори у 50 cm³ смеше толуен-изопропанол (запремински однос 1:1) и дода неколико капи 0,1 M раствора фенофталеина. Узорак се затим неутралише титрацијом са 0,5 M раствором калијум-хидроксида до појаве ружичастог обојења титрисаног раствора које се одржава током 15 s. Израчунавање КБ се врши према обрасцу (3):

$$\text{КБ} = \frac{56,1 \times C_m \times V}{m} \quad (3)$$

где је:

V- запремина утрошеног раствора KOH, cm³,

m- маса узорка, g и

C_m- концентрација раствора KOH, mol dm⁻³

Током овог истраживања синтезе незасићеног полиестра припремљеног од итаконске киселине уочена је појава гел-ефекта, односно умрежавања и то у случају када је вредност киселинског броја нижа од 35 (тј. КБ < 35). Из тог разлога синтеза је вођена док вредност киселинског броја није достигла 35.

По достизању вредности КБ ~ 35, прекида се загревање и реакциона смешасе се оставља у атмосфери азота да се охлади до температуре од 110 °C. Након хлађења, у реакциону смешу се додаје још 100 ppm хидрохинона. Повратни кондензатор се мења са Либиговим кондензатором и цео систем се веже за вакуум водену пумпу, Слика 15. Вакуумирање се врши док не престану да се стварају

балончићи у реакционој смеси, тј. док се не издвоји непрореаговали пропилен гликол и заостала вода и толуен.



Слика 15. Вакуумирање полиестарске смоле

Након тога у смолу се додаје реактивни растварач, диметил итаконат и смеша се меша још 30 минута. Удео реактивног растварача у крајњој НПС је вариран, и то 30, 35 и 40 mas.%.

3.3. Поступак добијања композитних материјала

Синтетисана незасићена полиестарска смола је помешане са влакнима добијеним од рециклираног ПЕТ-а, при чему је вариран удео влакана, у 0 mas.%, 3 mas.%, 6 mas.% и 9 mas.%. Умешавање влакана је вршено ручно до њихове потпуне хомогенизације у НПС.

С обзиром да је приликом израде првих очврсних узорака долазило до агломеризације и таложења р-ПЕТ влакана, неопходно је било додати одговарајуће адитиве (дисперзанте и реолошке адитиве). Као најбоље решење показало се додавање следећих адитива: САВ-О-SIL® М5, ВУК-А510 и ВУК-А966, и то 1,75

mas.%, 0,4 mas.% и 0,1 mas.% у односу на смолу, редом. Основне функције адитива су:

SAB-O-SIL® M5 – адитив на бази нано-силике који служи за контролисање реолошких карактеристика полимерних смола. Препоручено је додавање у уделу од 0 - 10 mas.% у односу на смолу.

ВУК-А510 – адитив који служи за ослобађање ваздуха у полимерним системима. Намењен је за: незасићене полиестарске смоле, винил естарске смоле и акрилате. Препоручено је додавање у уделу од 0,1 - 0,5 mas.% у односу на смолу.

ВУК-А966 – адитив који служи за влажење и дисперзију код смола ојчаних влакнима. Препоручено је да се користи у незасићеним полиестарским смолама, полиуретанским смолама и епоксидним смолама, и то у уделу од 0,5 - 1,5 mas.% у односу на смолу.

Такође, велики број експеримената је показао и потврдио, да се изузетни и репродуктивни резултати добијају када се адитиви додају директно у смолу у којој су већ рециклирана ПЕТ влакна равномерно диспергована, односно пре додатка иницијатора и активатора.

Да би се извршила дегазација узорци су стављани у ултра звучно купатило 5 минута. По завршетку дегазације, додат је активатор кобалт октоат (1,5 mas.% у односу на смолу) и иницијатор МЕКПО (2,5 mas.% у односу на смолу). Смеша је лагано умешана, све док се није добио хомогени систем.

Припремљени ојчани композит је изливан у тефлонске калупе, Слика 16., који су након тога постављени на вакуум водену пумпу (у трајању од 15 минута), да би се заостали ваздух уклонио из узорака.



Слика 16. Узорци ојачаног композита изливени у тефлонски калуп

Тефлонски калупи су потом постављени у ваздушну сушницу и остављени на 60 °С у временском интервалу од 24 сата, а по истеку тог времена температура у сушници је подигнута на 120 °С и узорци су остављени у њој сат времена да потпуно очврсну.

3.4. Поступак израде рециклираних ПЕТ влакана

За израду рециклираних влакана добијених од љуспица отпадних ПЕТ боца, коришћен је поступак екструзије. Љуспице су набављене од фирме „ЈУГОПЛАСТИК“ доо, са карактеристикама димензија љуспица (која се креће у распону 8 - 12 mm) и садржајем влаге мањим од 1 %. С обзиром да љуспице испуњавају минималне захтеве, употребљене су у поступку екструзије без додатног пречишћавања и обраде.

За експериментални део који подразумева израду р-ПЕТ влакана коришћен је вертикални лабораторијски екструдер. Екструдер се састоји од дела за храњење-улаз екструдера, двојног грејног подручја где се прво подручје налази непосредно после улаза и програмиран је да ради у интервалу од 255 – 265 °С, а друго подручје је непосредно пред излаз екструдера и програмирано је за рад у температурном интервалу од 145 – 155 °С. Лабораторијски екструдер ради под атмосферским

притиском, док је максимални капацитет екструдера 100 g. Глава екструдера је опремљена алатом кружног попречног пресека пречника 2 mm.

Екструдер је пуњен љуспицама р-ПЕТ-а у количинама од по 50 g, које се у првом грејном режиму растапају и прелазе у други режим где се делимично хладе и кроз алат, на глави екструдера, излазе у виду танке нити која се намотава на калем. На Слици 17. а) приказана су влакна добијена од р-ПЕТ, која се потом уситњавају на мању, жељену димензију, Слика 17. б). Просечна дужина уситњених влакана је око $1\pm 0,2$ mm.



Слика 17. а) Узорци влакана добијених од рециклираног ПЕТ-а и б) Уситњена влакна добијена од рециклираног ПЕТ-а

3.5. Хемијски третман рециклираних ПЕТ влакана

У циљу побољшања интеракција између р-ПЕТ-а и НПС извршена је модификација површине р-ПЕТ-а. Модификација је вршена тако што су р-ПЕТ влакна прво подвргнута аминолизе, а затим су третирана хлоридом итаконске киселине ради увођења итаконске групе на површину р-ПЕТ-а.

Реакција аминолизе изведена је према Vech et al [134]. Рециклирана ПЕТ влакна (1,5 g) су пренета у балон са округлим дном који садржи 25 cm^3 одговарајућег диаминa (1,6-диаминохексана или 3,6-диокса-1,8-диаминооктана),

који је претходно темперирани на 50 °C у уљаном купатилу. Реакциона смеша је мешана 20 минута. Влакна су затим пажљиво издвојена цеђењем на вакууму, сукцесивно испирани метанолом и водом и осушена на воденом вакууму на собној температури током 8 сати. Губитак масе је занемарљив.

Аминована ПЕТ влакна (1,0 g) су диспергована у 20 cm³ дихлорметана, а затим је додато 0,055 cm³ итаконил-хлорида и 0,65 cm³ триетиламина. Реакциона смеша је умерено мешана 1 сат на собној температури. Влакна су затим издвојена цеђењем на вакууму, сукцесивно испирани засићеним воденим раствором NaHCO₃ и водом и сушена на воденом вакууму на собној температури током 8 сати.

3.6. Карактеризација предполимера

Одређивање моларне масе и расподеле моларних маса предполимера рађено је гел-пропусном хроматографијом (ГПЦ) на инструменту произвођача Waters, серије 1500 са РИ детектором и софтвером Waters Breeze, који је опремљен са четири аналитичке колоне (Waters HR 2, HR 3, HR 4 and HR 5E). Колоне су калибрисане са полистиренским стандардом уских расподела моларних маса. Сва мерења су изведена на собној температури у хлороформу као мобилној фази, са брзином протока од 1 cm³ min⁻¹.

3.7. Карактеризација рециклираних ПЕТ влакана и функционализованих честица ПЕТ-а

Пречник и расподела пречника влакана рециклираног ПЕТ-а, као и величина и расподела величина функционализованих честица ПЕТ-а, су одређена оптичком микроскопијом (Olympus CX41RF, Јапан), уз коришћење ImageJ софтера.

3.8. Карактеризација незасићене полиестарске смоле

3.8.1. Испитивање вискозитета узорака

Мерење вискозитета је вршено у изотермним условима на 25 ± 0,1 °C на геометрији Пелтиер конус/плоча. Коришћен је челични конус од 20 mm 1° са

угаоном шупљином од 25 μm и минималном запремином узорка од 0,04 cm^3 . Мерења су вршена тако што је брзина смицања повећавана постепено од 1 s^{-1} до 100 s^{-1} , при чему је прикупљен довољан број тачака (21 тачка) да би се могло јасно уочити било које нењутновско понашање. Напон смицања је мерен на сваке 2 секунде, при задатој брзини смицања. Брзина смицања, напон смицања и вискозитет су бележени од тренутка када је стабилизована брзина смицања која подразумева до 5 % толеранцију за три узастопне тачке.

3.8.2. Испитивање заостале количине неизреаговалог реактивног растварача хроматографском методом

За одређивање количине заосталог непрореаговалог реактивног растварача у узорцима очврсле НПС коришћена је метода течне хроматографије високих перформанси (ХПЛЦ).

Узорци умрежене смоле масе $0,1 \pm 0,01 \text{ g}$ су пажљиво самлевени и потопљени у метанол (15 cm^3). Посуде са узорцима су потом херметички затворене и остављене на тамном месту 24 дана. Након тога, садржај је пажљиво профилиран и узиман је одговарајући аликвот (1 cm^3). Хроматографско одређивање мономера изведено је на колони Waters Spherisorb 5 μm ODS 2; $4,6 \times 250 \text{ mm}$. За мобилну фазу коришћен је метанол у изократском моду, са брзином протока $1,0 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$, док су пикови праћени коришћењем УВ детектора на 210 nm .

3.8.3. Мерење садржаја гел фазе

Очврсли узорци испитиване смоле су исечени (на димензију $40 \times 10 \times 4 \text{ mm}$) и измерени (w_i). Тако припремљени узорци су потопљени у дихлорметан и остављени на собној температури током 30 дана. Заостала нерастворна фракција је потом филтрирана, пажљиво осушена под вакуумом и на крају измерена (w_{sol}). Садржај гел фазе израчунава се према једначини (4):

$$U_{\text{deo gel faze, \%}} = \frac{w_{\text{sol}}}{w_i} \times 100\% \quad (4)$$

3.8.4. Динамичко-механичка анализа

Чврсти узорци НПС и композитних материјала испитани су динамичко-механичком анализом (ДМА) у режиму торзионе деформације коришћењем инструмента РМС 605, Rheometric Scientific, Piscataway NJ, USA. Експерименти су изведени у температурном опсегу од 25 °С до 180 °С, при константној деформацији од 0,1 % и фреквенцији од 1 Hz. Одређени су следећи параметри: модул сачуване енергије, тј. акумулације, који представља меру енергије акумулиране у материјалу при деформацији (G'), модул изгубљене енергије, који представља меру вискозног удела у комплексном модулу (G'') и фазни угао, односно угао кашњења деформације за напоном који се често назива и угао губитка (δ), као и тангенс овог угла, који се назива фактор пригушења ($\text{tg}\delta$). Температура остакљивања (T_g) израчуната је као температура у којој је $\text{tg}\delta$ имао максималну вредност.

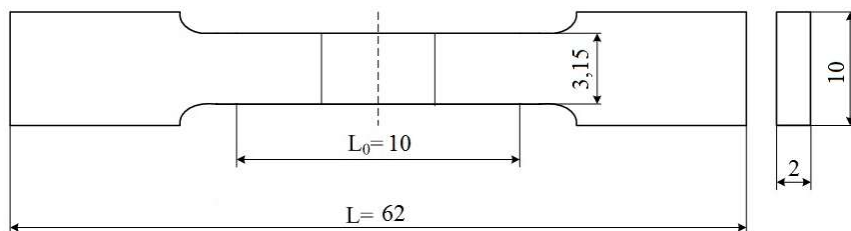
3.8.5. Термо-механичка анализа

Термо-механичка анализа (ТМА) се заснива на мерењу деформације испитиваног узорка са променом температуре при константном оптерећењу. Помоћу ове анализе могуће је одредити бројне параметре, коефицијенте и карактеристике испитиваних материјала. Неке од величина које се добијају коришћењем ТМА методе су: температура остакљивања, модул затезања, модул компресије, коефицијент температурног ширења, температура топлења, температура прелаза у кристалну фазу и температура разградње, које заправо имају улогу да дају јаснију слику о самом испитиваном материјалу.

Испитивани узорци НПС су подвргнути термо-механичком испитивању, у режиму експанзије, која су извршена на уређају Q400 TA Instrument, USA. Температурни опсег испитивања био је од 0 °С до 115 °С, при брзини грејања од 10 °С min^{-1} и то у атмосфери аргона (100 $\text{cm}^3 \text{min}^{-1}$). Узорци су били изложени константном оптерећењу од 10 mN.

3.8.6. Механичка испитивања једоосним затезањем

Механичке карактеристике испитиваних очврслих узорака НПС вршена су једноосним истезањем коришћењем кидалице Instron 3300 (Instron, USA) и Shimadzu ServoPulser. Испитивања су вршена на амбијенталној температури, при брзини од $0,5 \text{ mm min}^{-1}$. Сви узорци НПС су припремљени према ASTM D3039 стандарду и урађено је по пет мерења за сваки испитивани узорак. Овим испитивањем су праћене следеће величине: средња вредност напона при кидању и средња вредност деформације при кидању, док су вредности Јунговог модула еластичности израчунате из почетне, праволинијске зависности криве напон-деформација. На Слици 18. је приказан узорак припремљене епрувете за механичка испитивања затезањем.



Слика 18. Епрувета за механичко испитивање једноосним истезањем

3.8.7. Скенирајућа електронска микроскопија

Морфологија композита ојачаног модификованим и немодификованим р-ПЕТ влакнима је испитана скенирајућом електронском микроскопијом (СЕМ) (JEOL JSM-6610L, Јапан). Анализа је вршена посматрањем површине прелома настале након испитивања затезањем. Пре испитивања површина узорака је превучена танким слојем платине (LEICA SCD005, Јапан).

3.8.8. Капацитет апсорпције течности НПС и композитних материјала

Једна од важних карактеристика за различите примене НПС заснованих на био-основи у реалним условима јесте и количина апсорбоване воде.

Одређивање капацитета апсорпције воде испитиваних узорка НПС и композитних материјала рађено је на собној температури у трајању од 15 дана. Узорци облика диска пречника 25 mm и дебљине 2 mm су потапани у дестиловану воду, а маса је мерена на сваких 24 часа на аналитичкој ваги. Пре сваког мерења су нежно брисани филтер папиром. Вредност удела апсорбоване воде (ω) је добијена коришћењем следеће једначине (5):

$$\omega, \% = \frac{m_{su} - m_{mu}}{m_{su}} \times 100\% \quad (5)$$

где је m_{su} - почетна маса сувог испитиваног узорка, а m_{mu} - маса потопљеног узорка. За сваки испитивани узорак рађена су по четири мерења и дата је средња вредност.

4. РЕЗУЛТАТИ И ДИСКУСИЈА

Резултати и дискусија су подељени у две целине. У првој целини су анализирани резултати испитивања незасићених полиестарских смола синтетисаних коришћењем три различите засићене дикиселине (оксална, адипинска и ћилибарна), итаконске киселине и пропилен гликола и реактивног растварача диметил итаконата (у различитом процентуалном уделу). У другој целини су испитана својства НПС ојачаних модификованим и немодификованим рециклираним влакнима поли(етилен-терефталата).

4.1. Карактеризација предполимера

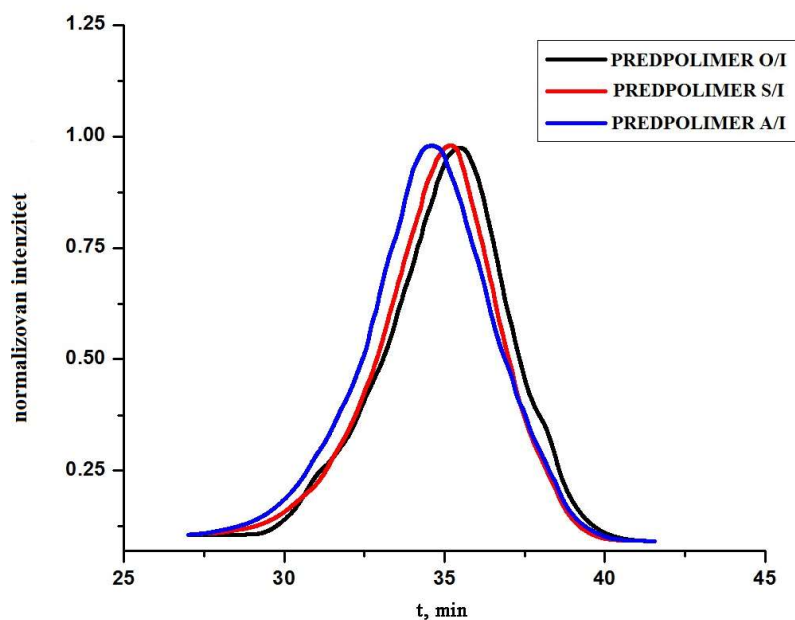
4.1.1. Расподела моларних маса предполимера одређена методом гел пропусне хроматографије

Као што је већ речено, за синтезу нових незасићених полиестара коришћени су мономери из обновљивих извора уместо мономера из петрохемијских извора [135, 28]. Код комерцијалних НПС стирен се најчешће користи као реактивни растварач зато што одлично кополимеризује са двоструком везом из малеинске киселине која улази у састав предполимера. Главни разлог зашто многи реактивни растварачи не дају смоле добрих својстава, као стирен, је тај што лоше кополимеризују са незасићеним везама из предполимера. Због тога је у овом раду синтетисан предполимер на бази итаконске киселине, а као реактивни растварач је коришћен диметил итаконат јер је њихова добра кополимеризација потврђена у литератури [95].

Поред итаконске киселине коришћена је и серија три различите врсте дикиселина које су такође базиране из био-обновљивих извора: оксална, ћилибарна и адипинска киселина. Група аутора са сарадницима су утврдили да са порастом броја угљеникових атома у алкидном ланцу, односно дужине алкидног ланца, расте и флексибилност незасићених полиестара, што је битан фактор приликом очвршћавања у реакцији умрежавања [136, 137]. Повећање флексибилности, тј. смањење крутости умрежених узорака је један од главних разлога за њихову употребу поред природног/обновљивог порекла.

Синтетисана је серија предполимера у еквимоларном односу итаконска киселина (IA) са три различите врсте дикиселина (оксална (OA), ћилибарна (SA) и адипинска (AA) киселина) уз коришћење пропилен гликола као алифатског диола.

Синтетисани предполимери ознаке O/I, S/I, A/I су карактерисани методом гел пропусне хроматографије. Добијени ГПЦ хроматограми су приказани на Слици 19., а добијени резултати средње бројне вредности моларне масе, средње масене вредности моларне масе, као и индекса полидисперзности приказани су у Табели 4.



Слика 19. Хроматограми синтетисаних предполимера

Табела 4. Резултати средње бројне вредности моларне масе (\overline{M}_n), средње масене вредности моларна масе (\overline{M}_w) и индекса полидисперзности (PDI) за испитиване предполимере

Ознака узорка	\overline{M}_n , g mol ⁻¹	\overline{M}_w , g mol ⁻¹	PDI
Предполимер O/I	1658	3979	2,40
Предполимер S/I	1847	4155	2,25
Предполимер A/I	2015	5319	2,64

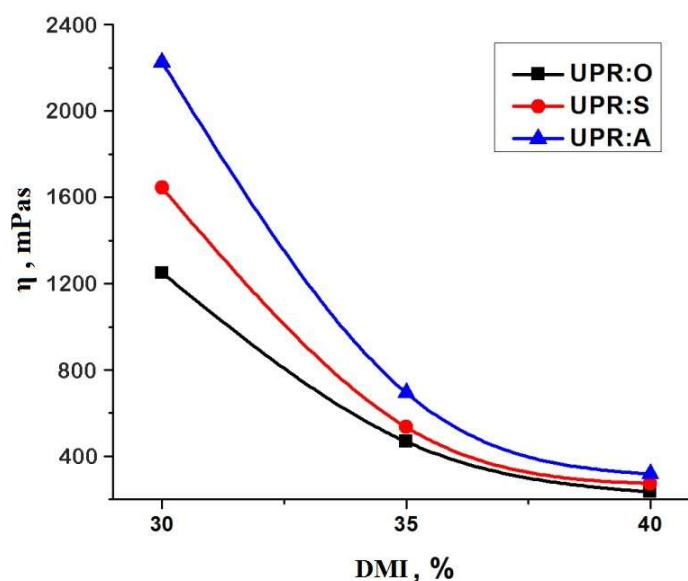
Према приказаним резултатима може се уочити да вредност моларне маса расте са повећањем дужине алкидног ланца у оквиру коришћених дикиселина. Ове вредности су очекиване и у складу су са подацима из литературе [138]. Са друге стране индекс полидисперзности (PDI), који представља однос средње масене вредности моларне масе и средње бројне вредности моларна масе, је такође у складу са очекиваним, и има највећу вредност код предполимер А/І.

4.2. Карактеризација незасићених полиестарских смола

4.2.1. Вискозитет синтетисаних смола

Синтетисана серија предполимера је, након одређивања вредности моларних маса, растворена у реактивном растварачу и тако су добијене НПС. За сваки синтетисан предполимер направљена је серија НПС тако што је реактивни растварач, ДМИ, тако да га у финалној смоли има 30, 35 и 40 mas.%. Добијене незасићене полиестарске смоле, засноване искључиво на био-обновљивим изворима, су хомогене, транспарентне и није било уочено било какво раздвајања фаза.

Вискозитет је једна од изузетно важних карактеристика НПС која има велики утицај на начин прераде. Из тог разлога испитан је вискозитет синтетисаних смола под изотермним условима на 25 °С, а добијени резултати су приказани на Слици 20..



Слика 20. Зависност вискозитета (η) у функцији удела реактивног раставарача (DMI) у НПС

Обзиром да вискозитет НПС зависи од четири главна фактора: температуре, садржаја реактивног растварача, моларне масе предполимера и мешљивости предполимера и реактивног растварача, добијене вредности вискозитета и само понашање испитиваних смола се могу појаснити преко ових кључних фактора.

Утицај температуре као једног од фактор који утиче на вискозитет раствора полимера је приликом овог испитивања сузбијен јер су испитивања изведена у изотермним, на 25 °C.

Посматрајући утицај количине реактивног растварача, односно ДМИ, у серији испитиваних смола, добијени су очекивани резултати. Вредност вискозитета се смањује са повећањем садржаја ДМИ. Смањење вискозитета следи понашање правила које је уобичајено за полимерне растворе [139].

НПС синтетисана са адипинском киселином (НПС-А) је показала највише вредности вискозитета у односу на остале смоле. Вредности вискозитета за ову смолу се крећу у распону од 318 mPas до 2226 mPas, у зависности од масеног удела реактивног растварача. Са друге стране, смоле са оксалном киселином (НПС-О) су показале најниже вредности вискозитета, и оне се крећу у распону од 234 mPas до 1250 mPas. Овакви резултати се могу објаснити моларном масом предполимера и

мешљивошћу предполимера са ДМИ. Наиме, позната је чињеница да средња масена вредност моларне масе предполимера, \overline{M}_w , има значајан утицај на вискозност раствора полимера. Као што је приказано у Табели 4., вредност \overline{M}_w предполимера се повећава са повећањем дужине алкидног ланца, што уједно доводи до повећања вискозности. Поред тога, узимајући у обзир структуру предполимера, може се претпоставити да се мешљивост предполимера са ДМИ повећава по следећем редоследу НПС-О > НПС-S > НПС-А. Познато је да се вискозитет концентрованих полимерних раствора смањује са повећањем мешљивости растварача и полимера [140, 141], тако да ова чињеница такође доприноси појашњењу повећања вискозитета са повећањем дужине алкидног ланца.

Са друге стране, вискозитет комерцијалних незасићених полиестарских смола, добијених коришћењем стирена као реактивног растварача, се креће у распону од 500 до 1000 mPas [142]. Узимајући у обзир добијене резултате за вискозност био-обновљивих НПС-а, као и чињеницу да се комерцијалне смоле са овим вредностима вискозитета користе у различитим техникама обликовања у калупима и наношење ваљцима, може се извести закључак да се синтетисане смоле могу користити у комерцијалне сврхе.

Такође, добијени резултати показују да са варирањем садржаја ДМИ, на један врло једноставан начин може вршити корекција а тиме и прилагођавање реолошких карактеристика синтетисаних незасићених полиестарских смола заснованих на био-обновљивим изворима.

4.3. Карактеризација очврсlih узорака НПС

4.3.1. Количина неизреаговалог реактивног растварача

Као што је раније поменуто, одабрани реактивни растварач ДМИ који је у основи добијен из био-обновљивих извора и који представља замену за до сада најчешће коришћени растварач-стирен, треба да поседује способност да хомополимеризује и кополимеризује са незасићеним везама из предполимера под задатим условима. Ако је реактивност одабраног растварача мала, у очврслom

узорку смоле може бити присутна велика количина неизреаговалог реактивног растварача, што би значајно утицало на погоршање механичких својстава. Поред тога, заостали растварач може довести до стварања ваздушних мехурова и шупљина на површини финалног ливеног производа. Стога је одређивање количине заосталог реактивног растварача, односно ДМИ у очврслем узорку НПС, веома важно.

Количине заосталог ДМИ у очврслим узорцима НПС су одређене коришћењем течне хроматографије високих перформанси, а добијени резултати су приказани у Табели 5.

Табела 5. Резултати количине заосталог ДМИ и удео гел фазе у испитиваним узорцима очврслих НПС

Ознака узорка	ДМИ, mas. %	Удео гел фазе, %
НПС:О-30	$2,7 \pm 0,10$	85 ± 2
НПС:О-35	$3,1 \pm 0,20$	92 ± 3
НПС:О-40	$3,5 \pm 0,15$	94 ± 2
НПС:С-30	$2,1 \pm 0,20$	87 ± 1
НПС:С-35	$2,4 \pm 0,10$	94 ± 2
НПС:С-40	$2,2 \pm 0,20$	95 ± 3
НПС:А-30	$2,5 \pm 0,10$	85 ± 2
НПС:А-35	$2,2 \pm 0,20$	88 ± 3
НПС:А-40	$2,6 \pm 0,15$	90 ± 4

На основу резултата приказаних у Табели 5., може се уочити да се количина заосталог мономера у очврслим узорцима креће у интервалу од 2 до 3 mas.%. Такође је уочено, да није било значајнијег утицаја структуре предполимера на количину заосталог ДМИ. Овакви резултати су и били очекивани јер су коришћене дикиселине сличне структуре, па тиме и слични предполимери.

Са друге стране, ако се пореде количине заосталог реактивног растварача у комерцијалним смолама, односно количина заосталог стирена, са добијеним

вредностима заосталог ДМИ, може се уочити да су вредности заосталог ДМИ веће. Количине заосталог стирена у очврслим комерцијалним смолама, добијеним под сличним условима, се крећу у интервалу од 0,06 до 1,20 мас.% [143, 144].

Међутим, узимајући у обзир чињеницу да је токсичност стирена неупоредиво већа од ДМИ, као и његов изразито велик негативни утицај на животну средину у поређењу са ДМИ, може се закључити да су добијене смоле базиране на био-обновљивим изворима далеко еколошки прихватљивије у односу на комерцијалне смоле.

Добијени резултати садржаја гел фазе у очврслим узорцима НПС су приказани у Табели 5. На основу ових резултата може се закључити да се са повећањем количине ДМИ повећава и садржај гел фазе, што указује да количина додаваног ДМИ има кључну улогу у реакцији умрежавања. Посматрајући све три серије узорака које су умешаване са ДМИ у процентуалном уделу од 30 мас.% добијене су знатно ниже вредности садржаја гел фазе у поређењу са серијама узорака у којима је већи процентуални удео реактивног растварача, што наводи на закључак да је процентуални удео од 30 мас.% ДМИ недовољан за правилно умрежавање. Испитивана серија смола са адипинском киселином (НПС-А) је показала ниже вредности садржаја гела у поређењу са серијом смола синтетисаним из оксалне (НПС-О) и ћилибарне киселине НПС-С.

4.3.2. Механичка испитивања НПС

Као што је раније речено, незасићене полиестарске смоле се користе у производњи: кровних конструкција, вештачких мермера и китова, премаза, пропелера за ветрогенераторе, разних делова у аутомобилској индустрији, заштитних облога, изолационих материјала, покривки, санитарнија и делова за купатила, цеви, резервоара за хемикалије и тд. Због своје изузетно широке примене, која неминовно условљава њихову константну изложеност дејству спољашњих сила, неопходно је испитати њихова механичка својства. Тако на пример, код пропелера за ветрогенераторе су јако битне механичке карактеристике јер пропелери трпе велике напоне на смицање и динамичка оптерећења.

За синтетисане НПС урађена је детаљна анализа механичких карактеристика које се заснивају на динамичко-механичким испитивањима и на испитивањима једноосног затезања.

4.3.3. Динамичко-механичка испитивања НПС

Динамичко-механичка анализа (ДМА) коришћена је за испитивање термо-механичких својстава очврслих смола како би се утврдили ефекти предполимерне структуре и количине ДМИ на карактеристике добијених термоочвршћавајућих смола. У Табели 6. приказане су вредности модула сачуваних енергија (G') добијених на температурама 25 °C (стакласто стање) и 130 °C (гумолико стање), као и температура остакљивања (T_g), која је израчуната као температура у којој фактор пригушења ($\text{tg}\delta$) има максималну вредност. На Слици 21 а), б) и в) су приказани дијаграми зависности модула сачуване енергије и фактора пригушења у функцији температуре за серије синтетисаних очврслих НПС.

Табела 6. Резултати добијених вредности модула сачуване енергије на 25 °C ($G'_{25^{\circ}\text{C}}$) и на 130 °C ($G'_{130^{\circ}\text{C}}$), густине умрежења (n_e) и темпетаруре остакљивања (T_g) за испитиване очврсле узорке НПС

Ознака узорка	$G'_{25^{\circ}\text{C}}$, GPa	$G'_{130^{\circ}\text{C}}$, MPa	n_e , mol m ⁻³	T_g , °C
НПС:О-30	0,57	5,95	1790	74,3
НПС:О-35	1,14	7,41	2227	91,1
НПС:О-40	1,30	7,66	2304	96,6
НПС:С-30	0,71	7,64	2298	66,4
НПС:С-35	0,78	7,80	2345	70,4
НПС:С-40	0,83	8,48	2549	72,6
НПС:А-30	0,27	6,29	1890	60,5
НПС:А-35	0,32	6,49	1950	62,9
НПС:А-40	0,63	7,13	2145	73,6

Поредећи добијене резултате вредности модула сачуване енергије ($G'_{25^{\circ}\text{C}}$) за узорке испитиване на 25 °C, уочено је да се за узорке смола синтетисаних са оксалном киселином, НПС-О, добијају највеће вредности ($G'_{25^{\circ}\text{C}}$), док се за узорке смола синтетисаних са адипинском киселином, НПС-А, добијају најниже вредност ($G'_{25^{\circ}\text{C}}$). Имајући у виду да је модул сачуване енергије мерило чврстоће, односно крутости материјала, што значи да је он уско везан за покретљивост макромолекула испитиваног материјала, добијене вредности се могу појаснити на следећи начин: смањење вредности модула ($G'_{25^{\circ}\text{C}}$) код узорка НПС-А у поређењу са осталим узорцима је последица повећане покретљивости макромолекулских ланаца услед дужег, а самим тим и покретљивијег, алкидног ланца. Поред тога, НПС-А показује ниже вредности садржаја гел фазе у поређењу са НПС-О и НПС-С што указује да је у НПС-А мања густина умрежења, па су самим тим вредности модула сачуване енергије мање.

Овај тренд се задржава и код модула сачуване енергије у гумоликом стању. Добијене вредности за модул ($G'_{130^{\circ}\text{C}}$), за узорке НПС синтетисаних са оксалном киселином, су такође веће у односу на узорке смола синтетисане са адипинском киселином. Такође, посматрајући вредности модула сачуване енергије у стакластом и гумоликом стању за узорке синтетисане од истог предполимера а различитог удела ДМИ, може се уочити да су мање изражене разлике у вредностима $G'_{130^{\circ}\text{C}}$ у гумоликом стању него у стакластом стању. Ово указује на то да су интермолекуларне поларне интеракције израженије у узорцима са краћим алкидним ланцима.

Удео реактивног растварача у НПС је важно својство које утиче, а уједно и регулише, механичка својства синтетисаних НПС-а. Посматрајући добијене резултате може се уочити да повећање садржаја ДМИ доводи до повећања вредности (G'). Већа концентрација ДМИ-а у НПС указује на већу концентрацију двоструких веза која заправо доводи до повећања степена умрежења у очврслим смолама. Важно је нагласити да то није уобичајена појава. Наиме, ако реактивни растварач не кополимеризује добро са предполимером, полимерна мрежа се неће формирати, што резултује стварању гумоликих материјала са ниским вредностима (G'). Овакав резултат указује да је одабрани реактивни растварач добра замена стирену.

Експериментална густина умрежења (n_e) одређена је на основу кинетичке теорије гумолике еластичности коришћењем следеће једначине (6):[145]

$$G' = n_e \times R \times T \quad (6)$$

Где је:

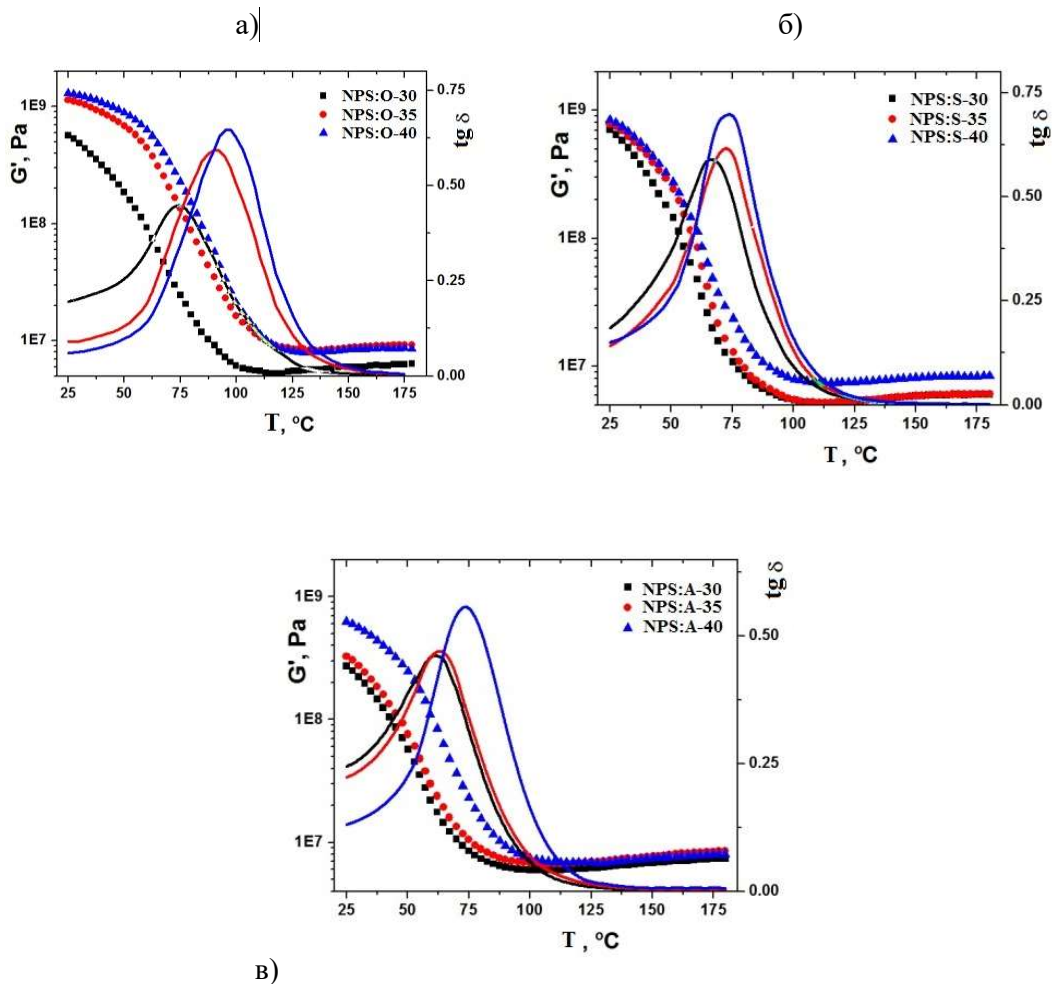
G' - модул сачуване енергије у очврслим узорцима, у области гумоликог платоа,

R - гасна константа ($8,314 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$),

T - апсолутна температура у К.

Кинетичка теорија гумолике еластичности полази од претпоставке да је полимерна мрежа идеална и да су сви ланци укључени у еластичну деформацију [145]. Међутим, због сложености поступка умрежавања, односно очвршћавања синтетисаних смола, унутар саме полимерне мреже могу се јавити бројне

несавршености, попут формирања петље у ланцу. Израчунате вредности (n_e) приказане су у Табели 6. Као што је и очекивано, густина умрежења расте са повећањем садржаја ДМИ. Међутим, занимљиво је да су смоле НПС-S показале највеће вредности густине умрежења. Са друге стране, имајући у виду да су вредности G' , на собној температури, највише за узорке НПС-О, очекивано је да овај сет узорака такође има највеће вредности за густину умрежења и у гумоликом стању. Међутим, у гумоликом стању НПС-О има нешто ниже вредности густине умрежења, али знатно веће вредности модула сачуване енергије у поређењу са НПС-S. Објашњење веће вредности модула код НПС-S у гумоликом стању од модула НПС-О у односу на добијене вредности на собној температури се може појаснити већом чврстоћом предполимерног ланца НПС-О (ланци су крући) и израженијим, односно јачим, интермолекулским поларним интеракцијама. Израчунате вредности густине умрежења су у складу са добијеним вредностима садржаја гела тј. узорци са највећом густином умрежења имају и највећи садржај гел фазе што додатно потврђује да се ту најбоље формирала мрежа.



Слика 21. Криве зависности модула сачуване енергије (G') и фактора пригушења ($\text{tg}\delta$) у функцији температуре (T) за узорке: а) НПС-О, б) НПС-С и в) НПС-А

На дијаграмима приказаним на Слици 21., а на основу облика $\text{tg}\delta$ кривих може се закључити да је кополимеризација ДМИ са свим испитиваним предполимерима дала жељене резултате. Наиме, слична ширина $\text{tg}\delta$ кривих указује да су добијене мреже сличне хомогености. Међутим, ниске вредности модула сачуване енергије (G'), густине умрежња (n_c), као и приметно већа ширина $\text{tg}\delta$ криве за узорак НПС-О-30 у поређењу са осталим испитиваним узорцима, указују на то да кополимеризација ДМИ са НПС-О који садржи 30 мас.% ДМИ није потпуна. Односно, наводи на закључак да је формирана мање хомогена полимерна мрежа са већим уделом хомополимера.

Као што је познато, положај максимума на кривој $\text{tg}\delta$ означава температуру остакљивања, која се у случају испитиваних узорака помера ка вишим температурама са повећањем количине додаваног ДМИ. На вредност T_g утиче велики број фактора, а међу њима значајно место заузимају интермолекулске интеракције, моларна маса, флексибилност ланаца, гранање и густина умрежења. Анализирајући синтетисане узорке може се претпоставити да су моларне масе и гранање макромолекула слични за све испитиване узорке, па се у складу са тим може закључити да су густина умрежења, флексибилност ланаца и интермолекулске интеракције главни фактори који утичу на вредности T_g . Као што је већ речено, већа количина ДМИ довела је до веће густине умрежења, што као последицу има утицај на вредности T_g , односно доводи до повећања вредности T_g . Са друге стране, утицај коришћених дикиселина на вредности T_g се огледа у флексибилности ланца и интермолекулским интеракцијама. Наиме, повећање дужине алкидног ланца остатка дикиселине доводи до повећања флексибилности полимерног ланца, а то уједно доводи до повећања покретљивости сегмената ланца што утиче на смањење T_g . Поред повећања флексибилности, дужи алкидни низ остатка дикиселине утиче и на смањење поларних интеракција међу полимерним ланцима. Ово смањење интермолекулских интеракција додатно повећава покретљивост полимерних ланаца што као резултат додатно смањује вредности T_g .

4.3.4. Испитивање НПС једноосним затезањем

Очврсле синтетисане полиестарске смоле су испитиване једноосним затезањем. Испитивања су рађена према ASTM D638 методи, а добијени експериментални резултати модула еластичности, напона при кидању и деформације при кидању испитиваних смола су приказани у Табели 7. Дијаграми зависности напона од деформације су приказани на Слици 22.

Табела 7. Резултати испитивања једноосног затезања, Јунгов модул (Е), напона при кидању (σ) и деформације при кидању (ϵ) за испитиване очврсле узорке НПС

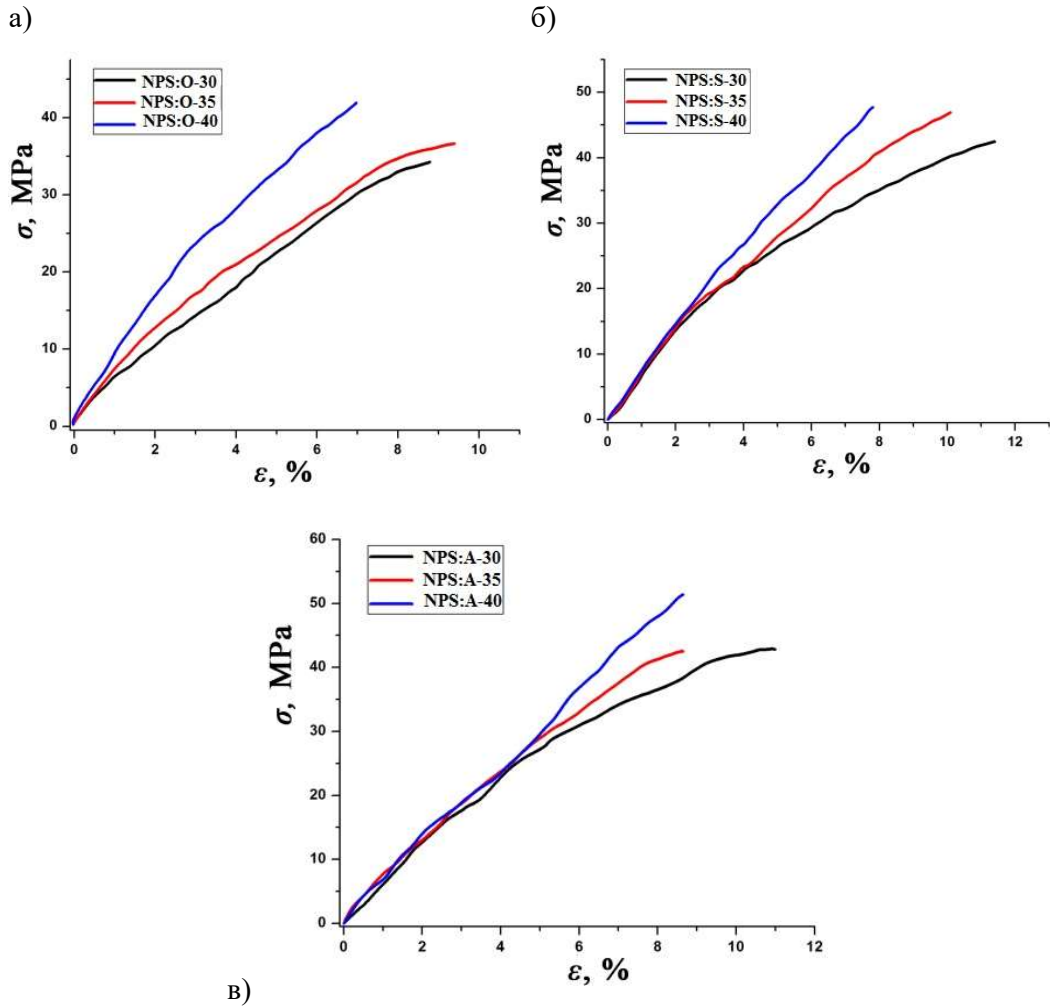
Ознака узорака	Е, GPa	σ , МПа	ϵ , %
НПС:О-30	0,55	37 ± 3	8,7 ± 0,9
НПС:О-35	0,61	38 ± 2	9,2 ± 1,1
НПС:О-40	0,69	42 ± 4	7,8 ± 0,7
НПС:С-30	0,60	44 ± 2	11,2 ± 0,8
НПС:С-35	0,61	49 ± 2	10,5 ± 0,9
НПС:С-40	0,66	48 ± 3	7,6 ± 1,2
НПС:А-30	0,64	44 ± 4	9,4 ± 0,9
НПС:А-35	0,62	45 ± 5	8,9 ± 1,2
НПС:А-40	0,70	52 ± 1	8,2 ± 0,9

На основу приказаних резултата може се закључити да се Јунгов модул тј. модул еластичности (Е) и напон при кидању (σ) повећавају са повећањем количине реактивног растварача, ДМИ. Овакав тренд је очекиван, јер се и густине умрежења (Табела 6.) у оквиру сваког сета испитиваних узорака повећава са повећањем количине ДМИ.

Посматрајући добијене вредности деформација при испитивању затезањем уочава се благо смањење деформације са повећањем удела ДМИ.

Структура предполимера утиче на затезна својства на начин да доводи до повећања вредности Е и σ са повећањем дужине алкидног ланца. Као што је већ речено, у оквиру анализираних резултата добијених са ДМА, узорци НПС са оксалном киселином су показали највећу крутост, док је крутост анализираних узорака НПС са адипинском киселином најмања. Генерално гледано, крући материјали су мање отпорни, односно имају ниже вредности напона приликом испитивања на затезање, што аутоматски повлачи да им је и вредност деформације мања. Међутим, добијене неочекивано високе вредности напона за испитиване

узорке НПС-А се могу објаснити структуром узорка. Наиме, НПС-А имају велику флексибилност због дугачког алкидног ланца, а тиме је и њихова способност за деформацијом већа пре самог лома испитиваних епрувета.



Слика 22. Дијаграми зависности напона (σ) од деформације (ϵ) за узорке: а) НПС-О, б) НПС-S и в) НПС-А

Добијене вредности напона, испитиваних смола на био-обновљивој основи, су нешто ниже од вредности напона за комерцијалне НПС које се крећу у распону од 50 до 70 МПа. Исти тренд се наставља посматрајући вредности модула еластичности. Код комерцијалних НПС модул еластичности се креће од 2 - 4 GPa, док је код испитиваних узорка знатно нижи (0,55 - 0,70 МПа). Међутим, вредности

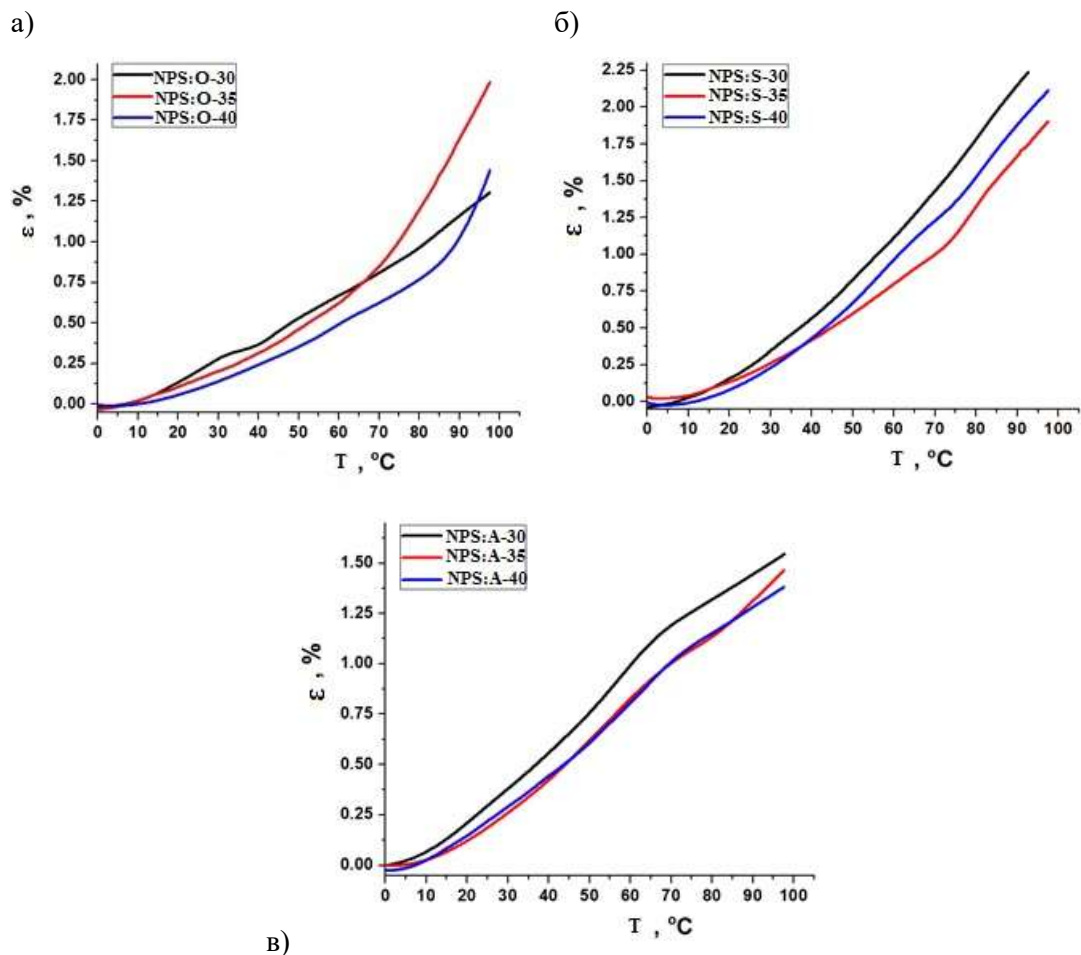
деформације код синтетисаних смола су веће (за око 2%) у поређењу са комерцијалним НПС.

Иако су добијене вредности модула еластичности ниже у односу на вредности комерцијалних смола, то се не треба сматрати недостатком синтетисаних смола на био-обновљивој основи. Наиме, НПС са нижим модулом еластичности и већим вредностима деформације се врло често користе у индустрији премаза. Са друге стране, НПС се све чешће користе као матрице за синтезу композитних материјала, при чему се у оваквим системима модул еластичности може значајно повећати додатком одговарајућег пунила.

4.3.5. Термо-механичка анализа НПС

Као што је већ речено НПС се често користе као матрица у композитним материјалима. При изради композитних материјала јако је важно изабрати материјале за матрицу и ојачање тако да им коефицијент температурног ширења (енглески coefficient of thermal expansion-СТЕ), буде сличан. Наиме, уколико им се коефицијенти температурног ширења међусобно доста разликују онда се две фазе различито шире и скупљају, услед чега могу настати унутрашња оптерећења која могу изазвати микро пукотине и напрслине. Уколико је разлика у СТЕ веома велика или уколико дође до нагле и велике температурне промене то може довести до пуцања и урушавања материјала. Из тог разлога веома је битно прецизно утврдити СТЕ и дефинисати факторе који утичу на овај коефицијент.

Како је серија синтетисаних био-обновљивих НПС рађена и испитивана са циљем добијања полимера са адекватним карактеристикама који ће надаље представљати матрицу полимерног композитног материјала, коефицијент температурног ширења је битна карактеристика и потребно га је детаљно испитати. Добијене термо-механичке криве зависности деформације од температуре су приказане на Слици 23.



Слика 23. Термо-механичке криве зависности деформације (ϵ) од температуре (T) за узорке: а) НПС-О, б) НПС-S и в) НПС-A

Линеарни коефицијент температурног ширења представља однос промене димензије испитиваног узорка са променом температуре. Линеарни коефицијент температурног ширења (α), се може израчунати користећи једначину (7):

$$\alpha = \frac{\Delta \epsilon}{\Delta T} \quad (7)$$

где $\Delta \epsilon$ представља промену деформације у посматраном температурном интервалу, ΔT , у којој је промена деформације линеарно зависна од температуре.

Анализирајући добијене термо-механичке криве утврђено је да на нижим температурама зависност деформације од температуре није линеарна. Међутим,

уочено је да у посматраној тачки (T_L), зависност постаје линеарна са повећањем температуре. У складу са тим, вредност α је константна изнад температуре T_L . Утврђено је да су вредности температуре T_L биле сличне или нешто више од T_g сем за испитиване узорке НПС са оксалном киселином и уделом ДМИ од 35 и 40 мас.% где су биле ниже 10 °C и 12 °C од T_g (Табела 8).

Са друге стране, за температуре ниже од T_L , вредност α није константна, па је неопходно израчунати средњу вредност коефицијента температурног ширења за одређени температурни опсег ($\bar{\alpha}$). Средње вредности ($\bar{\alpha}$) су израчунате за опсег 0 - 50 °C, као и за цео испитивани температурни интервал, односно за интервал температуре од 0 °C до 100 °C, а добијене вредности су приказане у Табели 8.

Табела 8. Резултати средње вредности линеарног коефицијента температурног ширења за интервал температура 0 - 50°C ($\bar{\alpha}_{0-50}$) и 0 - 100°C ($\bar{\alpha}_{0-100}$) и вредности температуре T_L и T_g за испитиване очврсле узорке НПС

Ознака узорака	T_L , °C	$\bar{\alpha}_{0-50}$, $10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$	$\bar{\alpha}_{0-100}$, $10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$	T_g , °C
НПС:О-30	78,5	106	134	75,8
НПС:О-35	78,0	93	203	90,3
НПС:О-40	88,0	71	148	98,6
НПС:С-30	69,2	168	242	67,9
НПС:С-35	72,3	119	195	71,3
НПС:С-40	73,1	135	217	74,1
НПС:А-30	67,6	151	158	63,2
НПС:А-35	67,3	124	150	64,9
НПС:А-40	73,2	121	141	73,2

На приказаним термо-механичким кривама за испитиване узорке НПС-О и НПС-С, Сlike 23 а) и б), уочено је да је на температурама изнад T_g , дошло до пораста испитиваног коефицијента. Овај пораст се види као повећање нагиба криве. Док се са друге стране, за испитиване узорке НПС са адипинском киселином јавио

благ и пад вредности коефицијента и то у температурном интервалу који се налази изнад T_g .

Битно је нагласити да на вредности линеарног коефицијента температурног ширења утичу различити фактори, међу којима највећи утицај има структура испитиваних једињења: флексибилност, односно крутост ланаца, стерне сметње, поларност и интермолекулске силе, моларна маса, карактеристичне групе на крајевима ланаца и густина умрежења. Повећање вредности испитиваног коефицијента, изнад температуре T_g је последица како повећаних вибрација унутар основног ланца, тако и повећања покретљивости самог ланца макромолекула.

Ако се посматрају средње вредности испитиваног коефицијента у температурном интервалу од 0 – 50 °C уочава се да је добијена вредност за узорке НПС-О нижа у односу на серију узорака НПС-S и НПС-А. Објашњење за добијене ниже средње вредности испитиваног коефицијента код НПС-О лежи у чињеници да је код ових узорака мања покретљивост полимерних ланаца и да су јаче поларне интермолекулске интеракције у односу на остале две испитиване серије.

Са друге стране, средње вредности коефицијента линеарног ширења за узорке НПС са ћилибарном киселином биле су највеће за температурни интервал од 0 – 100 °C.

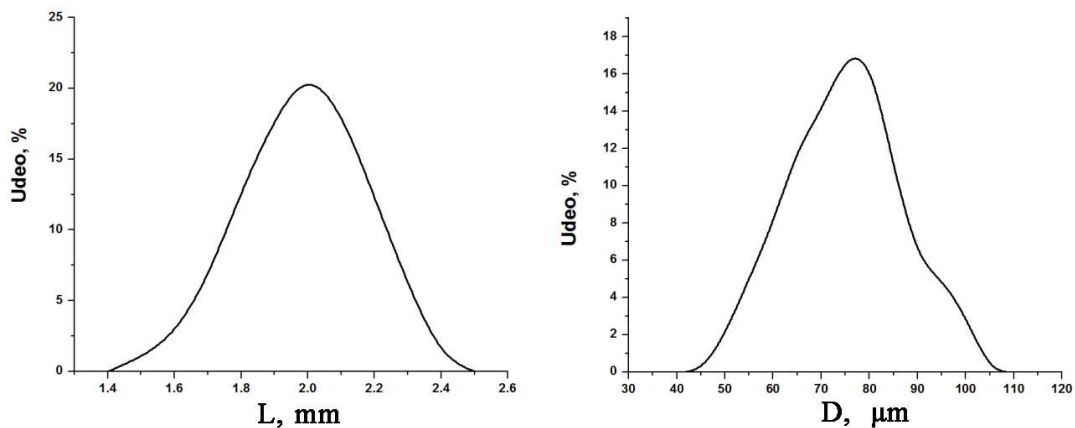
Генерални закључак који се може извести приликом испитивања коефицијента температурног ширења код незасићених полиестарских смола, јесте да он зависи од удела реактивног растварача. Односно, да вредност испитиваног коефицијента опада са повећањем количине ДМИ због повећања густине умрежења. Свакако, добијене вредности за коефицијент температурног ширења за испитиване НПС су приближно истог реда величине као и вредности комерцијалних смола које се крећу, на нижим температурама, у интервалу од $80 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ до $120 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ [139, 146].

4.4. Карактеризација НПС ојачаних немодификованим р-ПЕТ влакнима

У првом делу ове докторске дисертације показано је да НПС синтетисане у потпуности из био-обновљивих извора поседују задовољавајуће карактеристике. Међутим, главни недостатак су нешто лошије механичке карактеристике. Због тога су у другом делу рада коришћена рециклирана влакна поли(етилен-терефталата), као активни пунилац, да би се побољшале механичке и термичке карактеристике синтетисаних НПС. Са друге стране, имајући у виду да ефикасност пуниоца углавном зависи од његове интеракције са матрицом, површина р-ПЕТ влакана је модификована увођењем двоструке везе. Испитана су својства НПС ојачаних модификованим и немодификованим пуниоцем-рециклираним поли(етилен-терефталата), који је додаван у матрицу у уделу од 3, 6 и 9 мас.%. У овим испитивањима је коришћена смола синтетисана од еквимоларног односа итаконске и ћилибарне киселине и пропилен гликола, разблажена са 40 мас.% ДМИ, за коју је у претходним истраживањима утврђено да поседује оптималне карактеристике.

4.4.1. Величина и расподела величина немодификованих рециклираних ПЕТ влакана

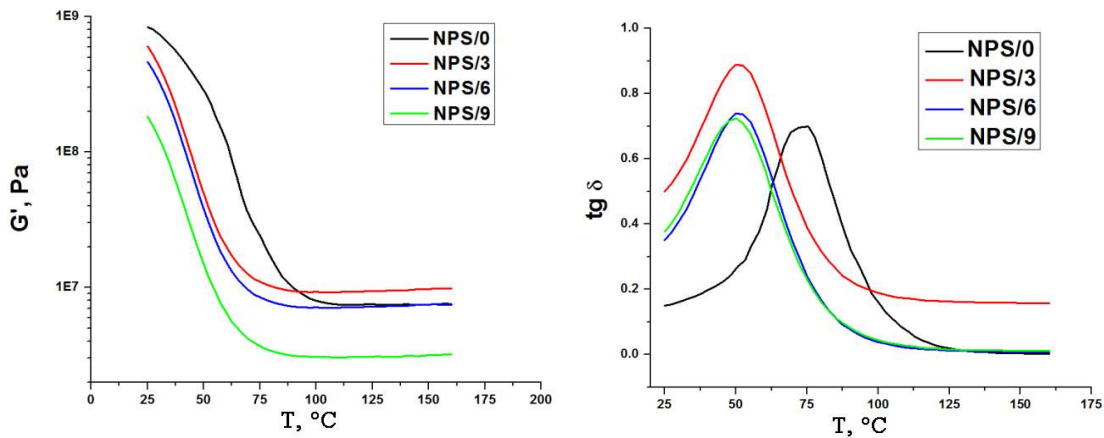
За карактерисање расподеле величине (дужина и пречник) немодификованих р-ПЕТ влакана коришћен је оптички микроскоп. Резултати испитивања су приказани на Слици 24. Са слике се види да су влакна прилично униформна, средње дужине $2 \pm 0,3$ mm и пречника 75 ± 25 μ m.



Слика 24. Расподела величине немодификованих р-ПЕТ влакана

4.4.2. Динамичко-механичка испитивања НПС ојачаних немодификованим рециклираним ПЕТ влакнима

На Слици 25. су приказане добијене зависности модула сачуване енергије (G') и фактора пригушења ($\text{tg}\delta$) у функцији температуре за серије испитиваних НПС ојачаних са р-ПЕТ влакнима методом ДМА.



Слика 25. Дијаграми зависности модула сачуване енергије (G') и фактора пригушења ($\text{tg}\delta$) у функцији температуре (T) за серије испитиваних НПС ојачаних са немодификованим р-ПЕТ влакнима

На основу приказаних резултата уочава се да се вредност модула сачуване енергије смањује са додатком рециклираних влакана у посматраном температурном опсегу, Табела 9.

Табела 9. Резултати испитивања модула сачуване енергије на 25 °C ($G'_{25^{\circ}\text{C}}$) и 125°C ($G'_{125^{\circ}\text{C}}$), густина умрежења (n_e), и температура остакљивања (T_g) за испитиване узорке НПС ојачане са нетретираним р-ПЕТ влакнима

Ознака узорка	$G'_{25^{\circ}\text{C}}$, GPa	$G'_{125^{\circ}\text{C}}$, MPa	n_e , mol m ⁻³	T_g , °C
НПС/0	0,62	6,17	1918	72,3
НПС/3	0,60	9,44	3179	51,6
НПС/6	0,47	7,26	2178	50,3
НПС/9	0,18	3,09	1030	49,8

Пре појашњења добијених резултата потребно је истаћи да постоје кључни фактори који утичу на карактеристике ојачаног композита, а то су: структура пуниоца, покретљивост полимерног ланца у полимерној матрици и на крају специфична хемијска интеракција између пуниоца и полимерне матрице [147]. С обзиром да је оптичком микроскопијом утврђена униформна расподела величине р-ПЕТ влакана може се претпоставити да структура пуниоца нема значајан утицај на динамичко-механичке карактеристике. Такође, с обзиром да је коришћен само један тип матрице (незасићена полиестарска смола) претпоставља се да је покретљивост полимерних ланаца иста што указује да се добијене вредности могу приписати хемијским интеракцијама између полимерне матрице и пуниоца.

Наиме, како је смањење вредности модула сачуване енергије врло изражено са повећањем концентрације влакана, може се констатовати да је интеракција између р-ПЕТ и матрице веома лоша. У прилог томе, поред приказаних резултата (Табела 9.) где је смањење модула (G') најизраженије код узорака са 9 мас.% влакана, иду и добијени резултати приказани у даљим испитивањима (поглавља 4.4.3. и 4.4.6.).

Експериментална густина умрежења (n_c) је одређена на основу кинетичке теорије гумолике еластичности коришћењем једначине (6) [145]. На основу израчунате вредности за густину умрежења може се уочити да и она опада са повећавањем концентрације пуниоца и да је најмања за узорке са 9 мас.% влакана, Табела 9. Управо је то још један показатељ да није дошло до формирања ојачане мреже.

У домену гумоликог платоа, тј. на температурама изнад температуре остакљивања, долази до великог смањења вредности модула сачуване енергије, које је и овога пута најизраженије код узорка са 9 мас.% р-ПЕТ. Ово смањење се објашњава порастом покретљивости полимерних ланаца на температурама већим од T_g .

На Слици 25. је приказана зависност фактора пригушења ($tg\delta$) у функцији температуре. Може се уочити да је дошло до померања $tg\delta$ кривих ка нижим вредностима са порастом концентрације р-ПЕТ влакана. Будући да положај максимума на кривој $tg\delta$ означава температуру остакљивања уочава се пад вредности за T_g , Табела 9., што указује да није дошло до формирања хомогене мреже. Такође је познато да су главни фактори који утичу на вредности T_g флексибилност ланаца и интермолекулске интеракције. Као што је већ речено, већа количина р-ПЕТ влакана је довела до смањења густине умрежења, што доводи до смањења вредности T_g . Лоша интермолекулска интеракција између пуниоца и матрице додатно повећава покретљивост полимерних ланаца што као резултат додатно смањује вредности T_g , а то је нарочито изражено код узорка са 9 мас.% р-ПЕТ.

4.4.3. Карактерисање НПС ојачаних немодификованих рециклираним ПЕТ влакнима методом једноосног истезања

У Табели 10. су приказани резултати затезних својстава синтетисане био-смоле која је ојачана са немодификованим р-ПЕТ влакнима. Може се уочити да различит садржај влакана у испитиваним узорцима доводи до промене механичких карактеристика и то тако што се вредности напона при кидању и деформација код ојачаног композита смањује са повећавањем садржаја пуниоца у односу на узорке

смоле без ојачања. Исти тренд се уочава и код вредности модула еластичности, где су добијене највеће вредности код узорака са 3 мас.%, а најмање код узорака са 9 мас.%.

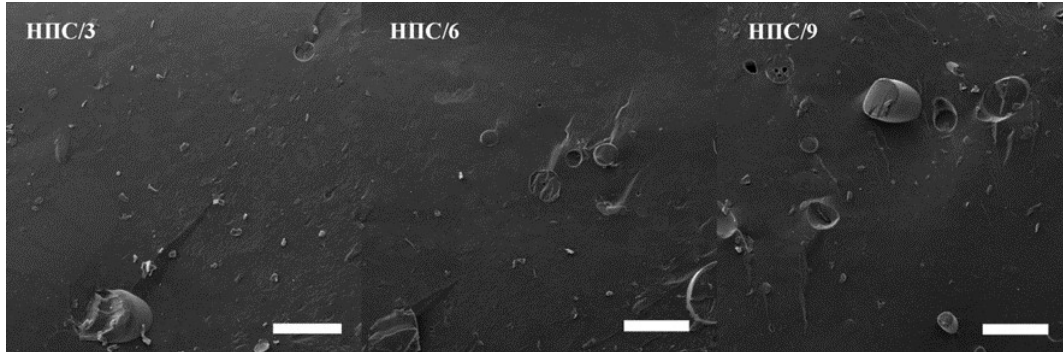
Генерално, узорци који садрже 9 мас.% пуниоца показују најлошије резултате, при чему су вредности напона при кидању и Јунговог модула мањи у односу на резултате чисте смоле за 2-3 пута. За узорке са 3 мас.% пуниоца, на основу добијених резултата, може се рећи да су нешто лошији у односу на вредности за узорке чисте НПС. Овакви резултати се могу објаснити изузетно лошим интеракцијама између матрице и влакана. Услед лоших интеракција, у току истезања матрица не преноси напон на влакна и трпи целокупно оптерећење сама. Услед тога са повећањем удела влакана долази до смањења Јунговог модула и напона при кидању.

Табела 10. Резултати напона при кидању (σ), деформације при кидању (ϵ) и Јунговог модула (E) за испитиване узорке НПС ојачане са немодификованих р-ПЕТ влакнима

Ознака узорка	σ , МПа	ϵ , %	E , МПа
НПС/0	48 ± 3	$7,6 \pm 1,2$	660
НПС/3	37 ± 3	$6,31 \pm 1,5$	510
НПС/6	31 ± 4	$5,73 \pm 1,3$	430
НПС/9	23 ± 6	$5,23 \pm 1,9$	212

4.4.4. Карактерисање површине лома НПС ојачане са немодификованим рециклираним ПЕТ влакнима

Најпрецизнији начин да се дефинише природа лома (након извршеног испитивања затезањем) ојачаних композита и испита постигнути ниво дисперзности р-ПЕТ пуниоца, јесте карактеризација скенирајућом електронском микроскопијом (СЕМ). Испитивани узорци су снимани са увећањем од 200 пута, Слика 26., а за побољшање контраста узорци су напарени платином коришћењем небулајзера LEICA SCD005.



Слика 26. СЕМ снимци НПС ојачане са 3, 6 и 9 mas.% рециклираних ПЕТ влакана (увећање 200x, бар 200 μm)

Приликом анализирања нивоа дисперзности пуниоца у испитиваној НПС матрици може се уочити да се код свих испитиваних узорак јавља равномерно распоређивање р-ПЕТ влакана унутар матрице. Такође се може видети да код свих испитиваних узорак композита није дошло до формирања агломерата (Слика 26.).

Са друге стране, приликом анализе природе насталог лома, након испитивања затезањем, уочава се присуство великог броја шупљина. Потребно је нагласити да шупљине које су присутне нису узроковане заостајањем ваздушних угрушака у НПС матрици, већ су последица издвајања и извлачења влакана из НПС матрице. Овакво понашање р-ПЕТ влакана унутар испитиваног композита је присутно код узорак са 6 mas.% пуниоца, а најизраженије је код узорак са 9 mas.% р-ПЕТ. У прилог томе иду и добијени резултати испитивања методом једносног истезања где најлошије карактеристике управо показују узорци са 9 mas.% р-ПЕТ влакана (Табела 10.). Овакво понашање р-ПЕТ влакана само потврђује претпоставку да је интеракција између НПС и влакана лоша.

4.4.5. Карактерисање НПС ојачаних са немодификованим рециклираним ПЕТ влакнима термо-механичком анализом

У Табели 11. су приказане вредности коефицијента температурног ширења (СТЕ) у два температурна интервала 20 – 45 °C и 90 – 115 °C, као и вредности температуре остакљивања. Вредности овог коефицијента су израчунате из нагиба

термо-механичких кривих добијених у оквиру другог термичког циклуса. На основу приказаних резултата може се уочити да се испитивани материјали шире са повећањем температуре, али испитивани коефицијент ширења је далеко већи приликом преласка из стакластог у гумолико стања.

Табела 11. Резултати испитивања вредности линеарног коефицијента температурног ширења за интервал температура 20 – 45 °C ($\overline{\alpha_{20-45}}$) и 90 – 115 °C ($\overline{\alpha_{90-115}}$) и температуре остакљивања (T_g) за испитиване узорке НПС ојачане са немодификованим р-ПЕТ влакнима

Ознака узорка	СТЕ, 10 ⁻⁶ °C ⁻¹		T _g , °C	
	20 – 45 °C	90 – 115 °C	DMA	TMA
НПС/0	96,8	141,4	72,3	74,5
НПС/3	97,8	147,9	51,6	68,7
НПС/6	94,3	154,6	50,3	67,9
НПС/9	88,7	167,2	49,8	69,4

У оквиру првог испитиваног температурног интервала који је испод температуре остакљивања, (20 – 45 °C), уочава се да се вредности коефицијента температурног ширења смањују са повећањем удела р-ПЕТ влакана. Да би се добијени резултати анализирали, потребно је истаћи да утицај на овај коефицијент, у посматраном систему, имају два кључна фактора: покретљивост полимерних ланаца и количина микро-празнина [148, 149]. Наиме, уколико је изражена покретљивост полимерних ланаца испитиваног узорка вредност коефицијента температурног ширења је већа, док је та вредност мања уколико је присутна велика количина микро-празнина. Будући да је на температурама испод T_g (испитивани интервал) ширење смањено због мање покретљивости полимерних ланца, може се закључити да микро-празнине унутар испитиваних композита играју кључну улогу. Најниже вредности коефицијента температурног ширења су забележене код

узорака са 9 мас.% р-ПЕТ влакана где је присутна највећа концентрација микро-празнина.

У оквиру другог испитиваног температурног интервала који је изнад температуре остакљивања, (90 – 115 °С), уочава се да вредности коефицијента температурног ширења расту са повећањем удела р-ПЕТ влакана. Ова чињеница заправо указује да је лоша дисперзибилност р-ПЕТ пуниоца унутар матрице, као и да је интеракција између пуниоца и матрице слаба, што за последицу има изузетно изражену покретљивост полимерних ланаца и манифестује се као пораст вредности коефицијента температурног ширења у посматраном интервалу.

4.4.6. Испитивање апсорпције воде НПС ојачаних немодификованим рециклираним ПЕТ влакнима

Да би ојачани композитни материјали засновани на био-основи и немодификованим р-ПЕТ влакнима имао такође широку употребну вредност, потребно је испитати његову апсорпциону способност. Наиме, познато је да су полимерни материјали засновани на био-обновљивој основи осетљиви на влагу и подложни деградацији у влажним условима за разлику од полимера добијених из петрохемијских извора. Поред тога, велика апсорпција воде често негативно утиче на многе карактеристике као што су: механичке, топлотне, диелектричне и баријерне [150, 151].

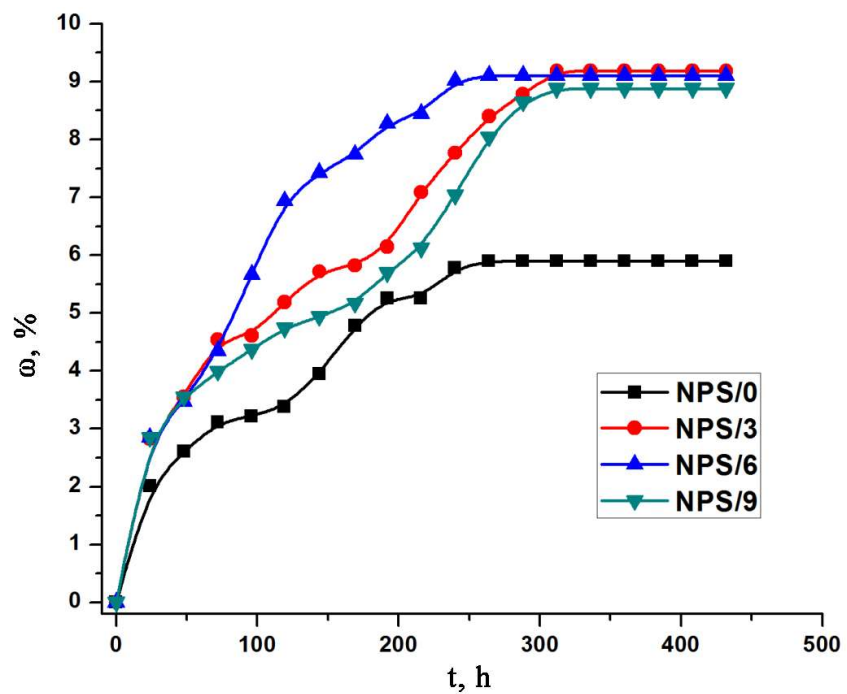
Резултати испитивања зависности количине апсорбоване воде од времена за ојачане НПС са немодификованим р-ПЕТ влакнима су приказани на Слици 27.

На основу добијених резултата уочава се да су испитивани узорци ојачани са 3, односно 9 мас.% р-ПЕТ влакана, достигли засићење након 13 дана испитивања, док су узорци ојачани са 6 мас.% р-ПЕТ влакана достигли максималну количину апсорбоване воде након 11 дана испитивања. Уочава се да композитни материјали упијају већу количину воде од чисте смоле, али да је укупна апсорпција слична код свих композитних материјала.

Познато је да се пенетрација воде у полимерни композитни материјал одиграва на следећи начин: (1) дифузија молекула воде кроз микро-шупљине у полимерној матрици настале током процеса припреме композита; (2) капиларни

пренос у слободан простор у међуфазној граници између полимера и пуниоца насталим услед лоше квашљивости пуниоца и (3) дифузија молекула воде у шупљине између полимерног ланца и пуниоца [152, 153]. Поред наведеног и специфичне међумолекулске интеракције које су последица поларност компонената система утичу на дифузију течности [154]. За прва три описана начина, дифузија течности је контролисана и зависи једино од расположивог слободног простора, односно присутних микро-празнина, шупљина или других морфолошких недостатака. Тако да, повећавање слободног простора доприноси да се повећа пенетрација воде. Насупрот томе, дифузија течности молекулским интеракцијама је контролисана поларношћу система и доступношћу хидрофилних сегмената. Такође, поред структуре и морфологије полимерне матрице, на апсорпцију течности код композитних материјала утичу и коришћена влакна и то: удео влакана, хемијска природа влакана (хидрофилна влакна апсорбују већу количину течности), геометрија влакана, а нарочито компатибилност између влакана и матрице (код веће компатибилности побољшана је адхезија у међуфазној граници што води до смањене апсорпције воде, док је код мале компатибилности апсорпција воде већа) [155, 156].

Механичка испитивања и СЕМ анализа су указали на постојање слабих интеракција између НПС и р-ПЕТ влакана, док је термо-механичка анализа указала на постојање већег броја микро-пора у композитним материјалима, па се повећана апсорпција воде композитних материјала може приписати овим факторима. Наиме, и ако су синтетисана НПС и ПЕТ хидрофобни полимерни материјали, њихов композитни материјал има већи капацитет сорпције воде услед лоше компатибилности. Чињеница да удео р-ПЕТ влакана нема значајан утицај на степен апсорпције воде указује на то да се највећа количина апсорбоване воде налази у микро-порама и пукотинама насталим у току припреме композитних материјала.



Слика 27. Зависност количине апсорбоване воде (ω) од времена (t) за узорке НПС ојачане са немодификованим р-ПЕТ влакнима

4.5. Карактеризација НПС ојачане са модификованим рециклираним ПЕТ влакнима

У претходном поглављу је показано да се немодификована р-ПЕТ влакна не могу користити као добра пунила за НПС услед лоше интеракције између смоле и површине р-ПЕТ влакана. Из тог разлога је испитана могућност употребе површински функционализованих р-ПЕТ влакана као пунила за НПС синтетисане из био-обновљивих сировина.

Као што је већ поменуто, рециклиране ПЕТ љуспице су екструдоване, а добијена влакна су затим функционализована путем двостепене модификације. У првом ступњу је на површину р-ПЕТ-а уведена амино група поступком аминолизе (као што је објашњено у поглављу 2.5). С обзиром да су коришћена два различита диаминина: 1,6-диаминохексана и 3,6-диокса-1,8-диаминооктана, добијени модификовани р-ПЕТ пуниоци су означени као р-ПЕТ-Х и р-ПЕТ-О, док су композити ојачани са оваквим пуниоцима означени као НПС-Х и НПС-О. На Схеми 3. је дат механизам одигравања функционализације и структуре финално модификованих рециклираних ПЕТ влакана.

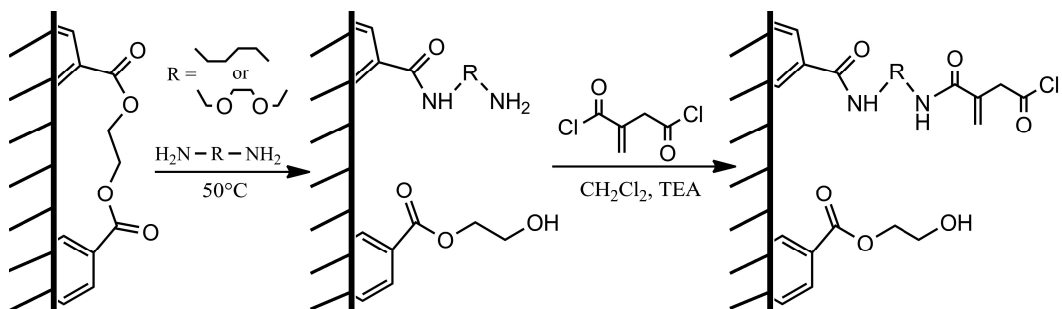


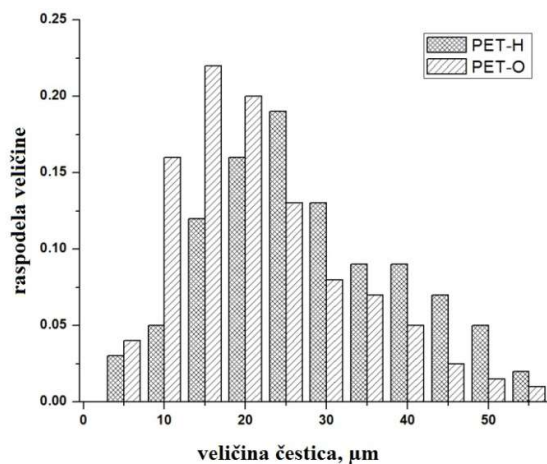
Схема 3. Механизам одигравања површинске функционализације р-ПЕТ влакана са диаминима и итаконил хлоридом

4.5.1. Одређивање расподеле модификованих рециклираних ПЕТ влакана

За одређивање расподеле величине честица третираних р-ПЕТ влакана коришћен је оптички микроскоп.

Након извршене функционализације, уочено је да је дошло до смањења величине р-ПЕТ влакана на величину честица. Ово смањење у величини није резултат губитка тежине (као последица настала због растварања р-ПЕТ влакана), већ је то заправо резултат цепања р-ПЕТ влакана на мање делове. Објашњење оваквог феномена понашања рециклираних влакана приликом функционализације лежи заправо у самом поступку екструдовања, односно поступку превођења љуспица рециклираног ПЕТ-а у влакна. Наиме, рециклиране ПЕТ љуспице су екструдоване под атмосферским притиском, а управо због тог ниског притиска током процеса екструзије, у структури добијених влакана дошло је до формирања великог броја микро-пукотина и других микро-дефеката. Присуство ових аномалија у екструдованим влакнима је разлог због којег је током процеса третирања површине влакана дошло до цепања, тј. уситњавања влакана.

Коначна расподела величине модификованих рециклираних ПЕТ честица је приказана на Слици 28.



Слика 28. Расподела величине модификованих р-ПЕТ-Х и р-ПЕТ-О честица

Резултати оптичке микроскопије показују да се у процесу функционализације површине влакана у којем је коришћен 3,6-диокса-1,8-диаминооктан добијају честице са мањом расподелом величине. Појашњење оваквих резултата лежи заправо у већој ефикасности интеракција између 3,6-диокса-1,8-диаминооктана и р-ПЕТ влакана у односу на интеракцију влакана са 1,6-диаминохексаном. Наиме, старска група из 3,6-диокса-1,8-диаминооктана интерагује дипол-дипол интеракцијама са ПЕТ макромолекулом што води до бржег и интензивнијег продирања до р-ПЕТ микро-дефеката чиме се иницира цепање, тј. уситњавање р-ПЕТ влакана.

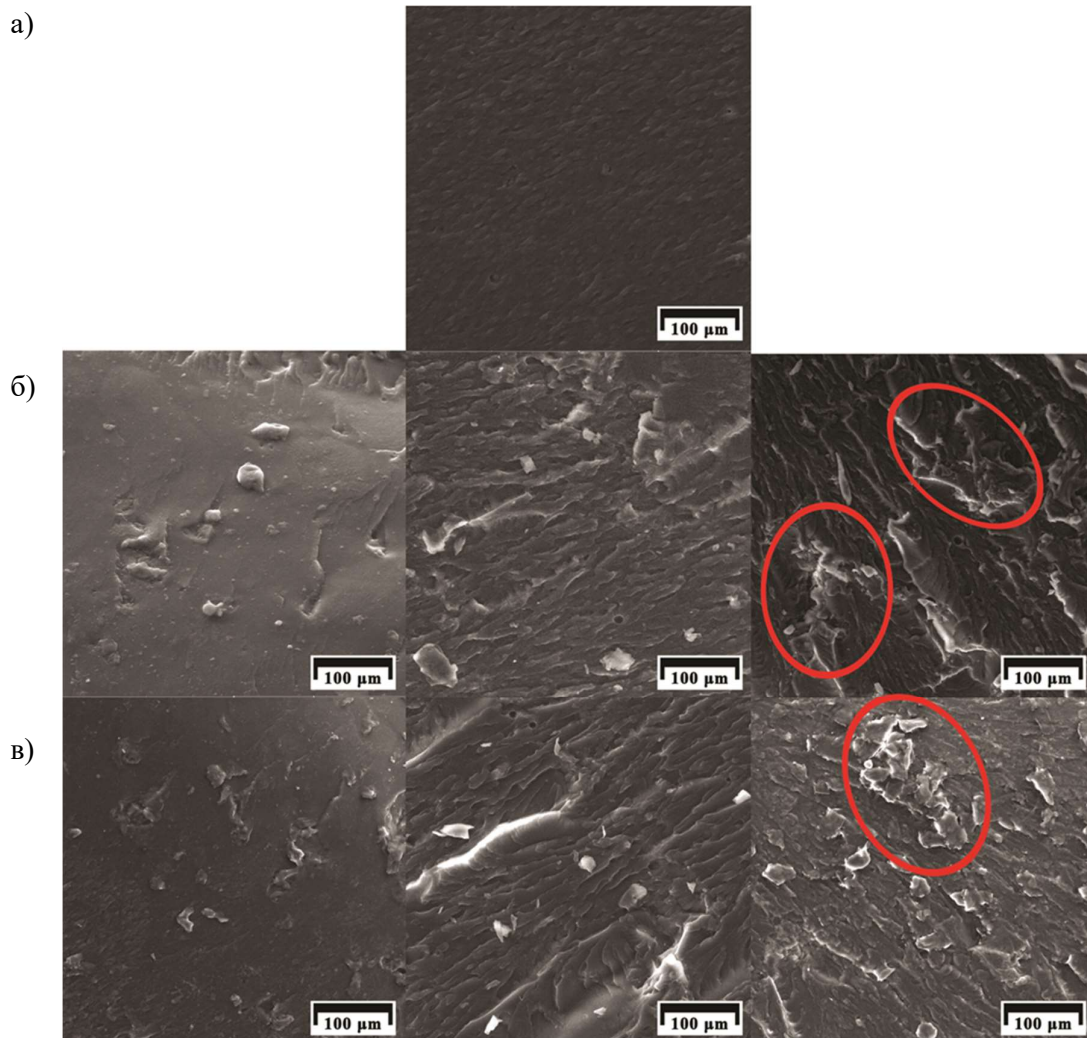
4.5.2. Карактерисање површине лома НПС ојачане са модификованим рециклираним ПЕТ влакнима скенирајућом електронском микроскопијом

Испитане површине прелома узорак НПС ојачане са модификованим р-ПЕТ влакнима су снимани са увећањем од 500 пута, Слика 29.

Када се анализира квалитет дисперговања пуниоца у испитиваној НПС може се уочити да се код узорак третираних р-ПЕТ честица (код оба типа честица) у концентрацијама од 3, односно 6 мас.% јавља равномерна расподела унутар матрице. Међутим, код узорак који садрже 9 мас.% р-ПЕТ пуниоца (код оба типа честица) се манифестује појава делимичне агломерације (Слика 29 б) и в), означено црвеном елипсом).

Приликом анализе природе насталог лома прво се мора посматрати узорак чисте смоле. На површини лома узорак чисте смоле могу се уочити јасно дефинисане танке линије што заправо представља типичан крти лом, Слика 29 а). За узорке који садрже 3 мас.% р-ПЕТ уочава се слична морфологија на површини прелома. Међутим, са повећавањем количине р-ПЕТ пуниоца на површини посматраног лома јављају се гребенаста испупчења и линије које имају изглед набора, а које заправо указују на пластичну деформацију, односно указују на појаву течења при смицању. Наиме, објашњење за различиту природу лома лежи заправо у процентуалном уделу, односно у количини додатог ојачања. Наиме, НПС матрица, у погледу механике лома, представља крт материјал, а модификована рециклирана ПЕТ влакна представљају дисперговану дуктилну фазу, па при већим

уделима модификованих р-ПЕТ честица долази до развлачења материјала. До развлачења долази услед више фактора као што су: премошћавање пукотине, заробљавања пукотине, заштите пукотине или комбинације ових фактора [157].



Слика 29. СЕМ снимци:(а) НПС, (б) р-ПЕТ-Х честица (у уделу 3, 6 и 9 mas.%) у НПС и (в) р-ПЕТ-О честица (у уделу 3, 6 и 9 mas.%) у НПС

Свакако, чињеница која указује да је механизам лома измењен и да се он креће од кртог до пластичног, заправо показује да су третирана р-ПЕТ влакна коришћена као ојачање у НПС изузетно снажно везана за крту матрицу и да су уз то ослобођена од унутрашњих напрезања [158].

4.5.3. Карактерисање НПС ојачаних модификованих рециклираним ПЕТ влакнима динамичко-механичком анализом

Могућност коришћења третираних рециклираних ПЕТ влакана као потенцијалног ојачања/пуниоца за НПС испитана је динамичко-механичком анализом. На Слици 30. су приказани дијаграми зависности модула сачуване енергије (G') и фактора пригушења ($tg\delta$) у функцији температуре за серије испитиваних НПС ојачаних са р-ПЕТ-Х и р-ПЕТ-О пуниоцима.

На основу приказаних резултата уочава се да се вредност модула сачуване енергије повећава са додатком рециклираног пуниоца (било да је пунилац типа р-ПЕТ-Х или р-ПЕТ-О) у целом мереном температурном опсегу, Табела 12. Објашњење добијених вредности се може приписати карактеристикама, али и понашању коришћеног ојачања. Наиме, највеће повећање вредности модула (G') се јавља при додатку ојачања у концентрацији од 6 мас.% код оба типа испитиваних композита. Са даљим повећањем садржаја р-ПЕТ-а вредности модула се смањују код обе серије испитиваних узорка. С обзиром да је основна улога пуниоца, у ојачаним композитима, да допринесе ојачању а самим тим и да поспешити карактеристике материјала, у конкретном случају смањење вредности модула у узорцима чији је садржај пуниоца 9 мас.% може бити узрокован лошом дисперзијом р-ПЕТ пуниоца услед формирања агломерата р-ПЕТ.

Када се изврши поређење добијених резултата композита ојачаних са пуниоцем р-ПЕТ-Х и р-ПЕТ-О, уочава се да су узорци ојачани са р-ПЕТ-О показали боља механичка својства. Кључни фактори који утичу на карактеристике ојачаног композита су: пунилац-у погледу микроструктуре (величина честица, облик и евентуална агломеризација), полимерна матрица-са аспекта покретљивости полимерног ланца и на крају интеракција између пуниоца и полимерне матрице [159]. Будући да је показано да су оба амина успешно интераговала са р-ПЕТ влакнима и да се код оба агенса интеракција између смоле и агенса врши преко итаконилне групе, може се сматрати да је утицај структуре агенса занемарљив. Може се претпоставити да су хемијске интеракције између полимерне матрице и пуниоца (р-ПЕТ-Х и р-ПЕТ-О) сличне, јер куплујући агенси сличне структуре (Схема 3.).

У погледу анализе утицаја покретљивости полимерног ланца матрице може се претпоставити да је код оба испитивана типа композита исти јер је коришћен само један тип матрице засноване на био-обновљивој бази, односно незасићене полиестарске смоле. На основу свега наведеног може се закључити да је облик и структура коришћеног р-ПЕТ-а пуниоца заправо једини и главни фактор који доприноси побољшању механичких својстава испитиваног ојачаног композита. Заправо, веће вредности модула (G') за узорке припремљене са р-ПЕТ-О у поређењу са узорцима припремљеним са р-ПЕТ-Х се могу објаснити преко величине коришћених пуниоца. Наиме, пуниоци р-ПЕТ-О има мању величину честице и већу специфичну површину која резултује формирањем гушће ојачане мреже, тј. има већу густину умрежења.

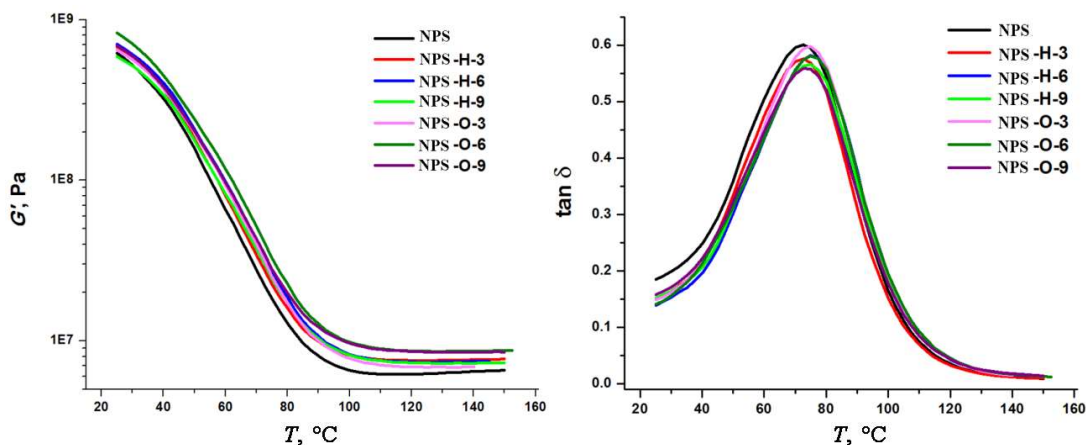
Да би се додатно потврдила поменута претпоставка, одређена је експериментална густина умрежења (n_c) [145]. На основу израчунате вредности за густину умрежења, које су приказане у Табели 12., може се уочити да испитивана серија узорака која је припремљена са р-ПЕТ-О има веће вредности за густину умрежења у односу на серију узорака припремљене са р-ПЕТ-Х. Управо је то показатељ да је формирана гушћа ојачана мрежа са р-ПЕТ-О пуниоцем, односно доказују и потврђују почетну претпоставку.

На температурама изнад температуре остакљивања, у домену гумоликог платоа, долази до великог смањења вредности модула сачуване енергије. Ово смањење се објашњава порастом покретљивости полимерних ланаца на температурама већим од T_g . Поред тога, потребно је нагласити да је код узорака са 9 мас.% р-ПЕТ-а мање изражено смањење вредности модула (G') у поређењу са другим испитиваним узорцима што указује да су агломерисане р-ПЕТ честице задржале молекуларну покретљивост и деформабилност гумолике матрице.

Израчунат је и параметар „С“, коришћењем једначине (8), који указује на смањење модула сачуване енергије композита у поређењу са модулом сачуване енергије чисте смоле када се температура повећава изнад температуре остакљивања, односно када материјал пролази кроз стакласто стање. Ниже вредности параметра „С“ указују на јаче ојачање у композиту у гумоликом стању.

$$C = \frac{\left(\frac{G'}{G'_{125^{\circ}\text{C}}}\right)_{\text{kompozit}}}{\left(\frac{G'}{G'_{125^{\circ}\text{C}}}\right)_{\text{čista smola}}} \quad (8)$$

У Табели 12. су приказане израчунате вредности параметра „C“. Како се израчунате вредности овог параметра крећу близу вредности 1, може се закључити да су оба типа пуниоца једнако добро ојачали композитни материјал и у стаклом и у гумоликом стању. Овакви резултати су били очекивани јер је температура остакљивања ПЕТ-а око 76 °C и изнад је температуре остакљивања композита која се креће око 74 °C, што заправо указује да су се честице коришћеног пуниоца, али и сама матрица налазили у гумоликом стању. Такође се на основу приказаних резултата може уочити да је код узорак припремљених са 9 мас.% р-ПЕТ-а (код обе серије) дошло до већег тј. јачег ојачања у односу на остале испитиване узорке. Разлог за овакво понашања највероватније лежи у јачим интеракцијама међу самим честицама пуниоца услед веће додирне површине [160].



Слика 30. Дијаграми зависности модула сачуване енергије (G') и фактора пригушења ($\text{tg}\delta$) у функцији температуре (T) за серије испитиваних НПС ојачаних са модификованим р-ПЕТ вланима (р-ПЕТ-Х и р-ПЕТ-О)

Табела 12. Резултати испитивања модула сачуване енергије на 25 °C ($G'_{25^{\circ}\text{C}}$) и 125 °C ($G'_{125^{\circ}\text{C}}$), густине умрежења (n_e), температуре остакљивања (T_g), густине на 25 °C ($\rho_{25^{\circ}\text{C}}$) и прерачунате густине на 125 °C ($\rho_{125^{\circ}\text{C}}$) за узорке НПС ојачане са модификованим р-ПЕТ влакнима (р-ПЕТ-Х и р-ПЕТ-О)

Ознака узорка	$G'_{25^{\circ}\text{C}}$, GPa	$G'_{125^{\circ}\text{C}}$, MPa	n_e , mol m ⁻³	T_g , °C	$\rho_{25^{\circ}\text{C}}$, g dm ⁻³	$\rho_{125^{\circ}\text{C}}$, g dm ⁻³	E, MPa	C
НПС	0,62	6,17	1918	72,3	20,68	7,32	198	/
НПС-Х-3	0,68	7,55	2289	72,5	19,53	5,71	303	0,90
НПС-Х-6	0,71	7,39	2238	75,2	30,51	4,96	652	0,96
НПС-Х-9	0,59	7,26	2198	74,3	36,49	6,24	569	0,81
НПС-О-3	0,65	6,86	2077	74,4	24,06	4,46	344	0,94
НПС-О-6	0,83	8,62	2611	75,3	30,27	4,92	807	0,96
НПС-О-9	0,69	8,52	2580	73,5	34,5	5,72	627	0,81

Као што је већ поменуто раније, реактивност коришћеног реактивног растварача, ДМИ, је мања у поређењу са до сада коришћеним комерцијалним растварачем-стиреном што наводи на закључак да је очврсла смола синтетисана са ДМИ далеко више осетљивија на различите утицаје. Раауw и Pizzi [161], су закључили да се код органских пуниоца јавља већа вероватноћа интеракције са реактивним растварачем у току процеса очвршћавања чиме се неминовно утиче на структуру полимерне мреже, а уједно и на карактеристике очврсле смоле.

На Слици 30. је приказан дијаграм зависности фактора пригушења ($\text{tg}\delta$) у функцији температуре и може се видети да су криве сличних облика што указује на то да су сви узорци имали сличну хомогеност у погледу полимерне мреже, али и да коришћени третирани р-ПЕТ пуниоци нису имали значајан утицај на очвршћавање/умрежавање смоле, као и на формирање полимерне мреже. Вредности T_g за испитиване ојачане композите, као и за саму смолу, су добијене, као положај максимума на кривој $\text{tg}\delta$, и такође су приказани у Табели 12. Уочава се да су вредности T_g за ојачани композит нешто веће од вредности за чисту смолу

услед сметњи приликом покретања сегмената полимерних ланаца у подручју међуфазне границе, тј. границе између пуниоца и полимерне матрице.

4.5.4. Карактерисање НПС ојачаних модификованим рециклираним ПЕТ влакнима једноосним истезањем

У Табели 13. су приказани резултати добијени после једноосног истезања синтетисане био-смоле која је ојачана модификованим р-ПЕТ пуниоцима. Може се уочити да се вредности напона при кидању и Јунговог модула код ојачаног композита повећавају са повећавањем садржаја пуниоца. Узорци који садрже 9 мас.% пуниоца (код обе серије третираних р-ПЕТ влакана) показују највеће вредности напона при кидању, док се код узорака са 6 мас.% пуниоца, у обе серије испитиваних композита, јављају највеће вредности модула еластичности као и модула сачуване енергије. Овако добијени резултати могу деловати контрадикторно, али се исти могу објаснити узимајућу у обзир деформацију при мерењу. Наиме, модул еластичности и модул сачуване енергије се мере под јако малим деформацијама (0,2 и 0,1 %, редом), док се напон при кидању добија дејством доста већих деформација (више од 4,5 %). Наиме, код малих деформација кључни фактор су међумолекулске силе које утичу на механичке карактеристике и то тако што материјали са изузетно јаким интрамолекулским интеракцијама показују веће вредности модула.

Анализирајући узорке са 6 мас.% р-ПЕТ пуниоца (за обе серије композита) уочава се да они показују највеће вредности густине умрежења услед добре дисперзије пуниоца. Такође, вредности модула еластичности као и модула сачуване енергије су, у поређењу са осталим испитиваним узорцима, показали највеће вредности јер је релаксација матрице била смањена због велике густине умрежења [162]. Са друге стране, ови узорци имају мали капацитет апсорпције енергије деформације која неминовно брже доводи до лома и уједно и до нижих вредности деформација при кидању, Табела 13.

Са друге стране, са повећавањем садржаја р-ПЕТ-а, као што је већ речено, долази до формирања агломерата што доводи до смањења густине умрежења. Из тог разлога материјал има већу способност да апсорбује енергију у матрици, што

смањује могућност да дође до брзог ширења пукотина [162.]. Формирани агломерати р-ПЕТ-а су, заправо, довели до настајања микро-празнина, које међутим, када су у питању пуниоци од дуктилног материјала, дају мали допринос апсорпцији енергије лома. Наиме, локално посматрано, настале микро-празнине могу допринети да се ојача напон при кидању, и то тако што долази до дисипације енергије кроз иницирање напрслине и/или пуцања матрице око ње, што генерално води до формирања кртог лома [163-165]. Због свих наведених разлога узорци са 9 мас.% р-ПЕТ су показали највеће вредности напона при кидању и издужења, при испитивању затезањем, у односу на остале испитиване серије узорака.

Табела 13. Резултати испитивања напона при кидању (σ), деформације при кидању (ϵ) и Јунговог модула (E) за испитиване узорке НПС ојачане са модификованим р-ПЕТ влакнима (р-ПЕТ-Х и р-ПЕТ-О)

Ознака узорка	σ , МПа	ϵ , %	E, МПа
НПС	20,68	7,32	198
НПС-Х-3	19,53	5,71	303
НПС-Х-6	30,51	4,96	652
НПС-Х-9	36,49	6,24	569
НПС-О-3	24,06	4,46	344
НПС-О-6	30,27	4,92	807
НПС-О-9	34,50	5,72	627

4.5.5. Испитивање НПС ојачаних са модификованим рециклираним ПЕТ влакнима термо-механичком анализом

Вредности коефицијента температурног ширења су приказане у Табели 14., а одређене су из нагиба у оквиру другог термичког циклуса и то у два различита интервала, односно испод и изнад очекиване температуре остакљивања. Генерално, полимерни материјали показују постепену експанзију, односно ширење са

повећањем температуре [166], али је ово повећање занемарљиво у поређењу са варирањем вредности СТЕ приликом проласка из стакластог у гумолико стање.

Уочено је да у оквиру првог посматраног температурног интервала (20 – 45 °С), који је испод температуре остакљивања, долази до смањења вредности коефицијента температурног ширења код испитиваних узорака код којих се садржај р-ПЕТ повећава. У оквиру овог температурног опсега, ширење је смањено јер полимерни ланци имају смањени простор за вибрацију због гушћег паковања и јачих интрамолекулских сила. Заправо, повећана густина умрежења, заједно са повећањем садржаја пуниоца, доводи до смањења вредности коефицијента температурног ширења. Поред тога, вредност коефицијента температурног ширења је смањена због постојања микро-празнина унутар испитиваних композита. Утицај микро-празнина на смањење вредности коефицијента температурног ширења је изучаван од стране других аутора [167]. Код испитиваних узорака најниже вредности коефицијента температурног ширења су забележене код обе серије узорака са 9 мас. % р-ПЕТ-а, због највеће концентрације микро-празнина.

Исти тренд се бележи и за вредности коефицијента температурног ширења мерених у другом температурном интервалу (90 – 115 °С), односно у подручју изнад температуре остакљивања. Наиме, добијене ниже вредности коефицијента температурног ширења испитиваних композита у поређењу са вредностима за чисту смолу су израженије у области гумоликог стања него у области стакластог стања. Ова чињеница заправо указује да је дисперзибилност р-ПЕТ пуниоца унутар матрице, као и адхезија између пуниоца и матрице, добра што доприноси чињеници да је кретање полимерних ланаца онемогућено а тиме су вредности коефицијента температурног ширења смањене у посматраном интервалу.

Табела 14. Коэффициент температурног ширења (СТЕ) у температурном интервалу 20 – 45 °С ($\overline{\alpha_{20-45}}$) и 90 – 115 °С ($\overline{\alpha_{90-115}}$) и температура остакљивања (T_g) за испитиване узорке НПС ојачане са модификованим р-ПЕТ влакнима (р-ПЕТ-Х и р-ПЕТ-О)

Ознака узорка	СТЕ, 10 ⁻⁶ °С ⁻¹		T_g , °С	
	20 – 45 °С	90 – 115 °С	DMA	TMA
НПС	96,8	141,4	72,3	74,5
НПС-Х-3	96,4	127,4	72,5	72,5
НПС-Х-6	94,1	126,2	75,2	72,7
НПС-Х-9	77,3	117,0	74,3	79,9
НПС-О-3	96,4	137,2	74,4	75,8
НПС-О-6	91,3	124,7	75,3	76,5
НПС-О-9	88,6	121,3	73,5	79,9

4.5.6. Испитивање апсорпције воде НПС ојачаних модификованим рециклираним ПЕТ влакнима

Приликом проучавања апсорпције воде за НПС ојачане са немодификованим р-ПЕТ влакнима уочено је да се максимална количина апсорбоване воде достиже за 11 до 13 дана. Сличан тренд је и код узорака ојачаног композита са модификованим р-ПЕТ влакнима где је код већине узорака максимална апсорбована вредност достигнута након 11 дана.

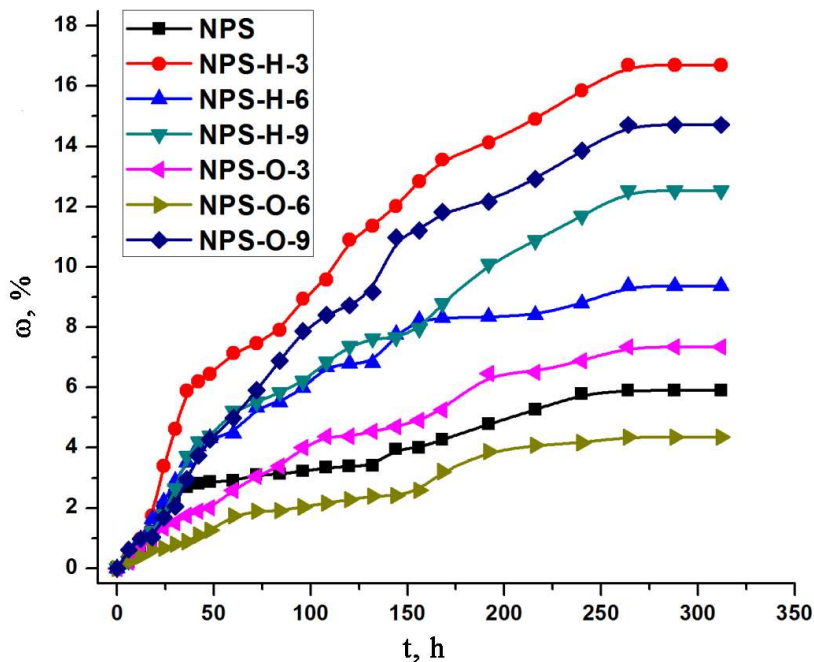
На основу резултата приказаних на Слици 31., може се закључити да композитни материјали апсорбују већу количину воде него чиста смола, али да не постоји јасан тренд утицаја количине додатог пунила на количину апсорбоване воде. Из ових резултата се може извести неколико закључака:

1. Саме честице пунила упијају значајно мање воде него смола, па повећање удела пунила у композиту нема значајног утицаја на укупну количину апсорбоване воде.

2. Чињеница да сви узорци упијају максималну количину воде након сличног временског интервала указује да је механизам дифузије код свих узорака исти и да је највероватније контролисан брзином дифузије молекула воде кроз полимерни матрикс до пора.

3. Узимајући у обзир да је НПС хидрофобна, и да је у претходним испитивањима потврђена јака интеракција између честица пунила и смоле, укупна количина апсорбоване воде искључиво зависи од присуства микро-пора и разних других дефеката у материјалу. Ови дефекти настају у току процеса мешања смоле и пунила и у току процеса очвршћавања.

4. Потребно је осмислити нови поступак умешавања и хомогенизације честица модификованог р-ПЕТ-а у НПС да би се максимално смањила количина заосталог ваздуха, а самим тим и микропора у очврслном материјалу.



Слика 31. Зависност удела апсорбоване воде (ω) од времена (t) за НПС ојачану са модификованим р-ПЕТ влакнима (р-ПЕТ-Х и р-ПРТ-О)

5. ЗАКЉУЧАК

У циљу проучавања структуре и својства ојачаних композитних полимерних материјала, у оквиру ове дисертације синтетисана је серија нових незасићених полиестарских смола, у потпуности базираних на сировинама из био-обновљивих извора, које су ојачане са два типа пуниоца: немодификованим и модификованим влакнима добијеним од рециклираног поли(етилен-терефталата). Серија предполимера је синтетисана поступком поликондезације. Употребљене су различите засићене дикиселине: оксална, ћилибарна и адипинска киселина, итаконска киселина и 1,2-пропандиол. За реактивни растварач коришћен је диметил итаконат, у количини од 30, 35 и 40 мас.%. Синтетисани предполимер је карактерисан гел пропусном хроматографијом, док су за добијену незасићену полиестарску смолу испитане реолошке карактеристике. За умрежене узорке незасићене полиестарске смоле одређен је садржај гел фазе, а затим су изведена механичка испитивања (динамичко-механичка и термо-механичка испитивања, као и испитивања једноосним истезањем). На основу добијених резултата може се закључити да:

- 1) Са порастом угљеникових атома у алкидном ланцу засићених дикиселина (посматрајући редом: оксална, ћилибарна и адипинска киселина) расте вредност моларне масе предполимера и вискозност, док је индекс полидисперзности сличан.
- 2) Вискозност смола експоненцијално опада са уделом реактивног растварача (са 2226 mPas до 318 mPas) за НПС синтетисану од адипинске киселине. НПС разблажене са 40 мас.% поседују вискозитет који омогућава њихово коришћење у различитим техникама прераде (обликовања у калупе, наношење ваљцима, прскање, и тд.) чиме се превазишао један од главних изазова за њихову масовну примену.
- 3) Све три серије узорака синтетисане са 40 мас.% реактивног растварача (ДМИ) показују да је дошло до формирања правилне мреже током очвршћавања.

- 4) Све три серије узорака синтетисане са 40 mas.% реактивног растварача имају највеће вредности модула сачуване енергије, густине умрежења, модула еластичности и температуре остакљивања.
- 5) У оквиру посматране серије коришћених дикиселина (оксална, ћилибарна, адипинска) нађено је да долази до смањења модула сачуване енергије, као и температуре остакљивања са повећањем дужине алкидног ланца дикиселине.
- 6) Вредности Јунговг модула и напона при кидању расту са повећањем удела ДМИ, док се вредности деформације при кидању смањују.
- 7) Вредности коефицијента температурног ширења за испитиване НПС синтетисане са 40 mas.% реактивног растварача су приближно истог реда величине као и вредности за комерцијално доступне незасићене полиестарске смоле синтетисане са стиреном.

С обзиром да су синтетисане НПС показале добре карактеристике, направљени су ојачани композитни полимерни материјали. За матрицу је узета смола синтетисана са итаконском киселином, ћилибарном киселином и пропилен гликолом, разређена са 40 mas.% диметил итаконата. Као ојачање коришћена су влакна добијена из рециклираног поли(етилен-терефталата). Влакна су добијена поступком екструзије од љуспица рециклираног ПЕТ-а која су потом уситњавана на жељену димензију. Удео влакана у матрици био је 3, 6 и 9 mas.%. Урађена је карактеризација ојачаних композитних материјала и добијени су следећи резултати:

- 1) Методом скенирајуће електронске микроскопије потврђено је да су влакна добро диспергована у полимерној матрици. Испитивањем површине лома након једноосног истезања нађено је да одређени проценат влакана није пукао, већ се одвојио и „извукао“ из матрице, што указује на лошу интеракцију између матрице и пунила.
- 2) Динамичко-механичка анализа и анализа једноосним истезањем су показале да композитни материјали имају лошије карактеристике од чисте смоле као последица лоших интеракција између влакана и матрице.

- 3) Термо-механичка анализа је показала да композитни материјали имају нешто нижи коефицијент термичког ширења од чисте смоле на температурама нижим од температуре остакљивања као последица присуства веће количине микро-пора. Такође је, у оквиру испитивања количине апсорбоване воде, показано да присуство веће количине микро-пора у композитним материјалима доводи до апсорбције веће количине воде у одноду на чисте смоле.

У циљу побољшања интеракције и компатибилности између био-обновљиве незасићене полиестарске смоле и рециклираног ПЕТ пуниоца, приступило се површинској модификацији ПЕТ-а графтовањем итаконил групе. Функционализација рециклираног ПЕТ-а рађена је двостепеним поступком, где се у првом ступњу на површину уводи амино група (поступком аминолизе), а у другом ступњу се врши даља активација увођењем итаконил групе. Како су коришћена два различита диамини: 1,6-диаминохексан и 3,6-диокса-1,8-диаминооктан испитиване су обе серије ојачаних композитних полимерних материјала где је количина додатих влакана била: 3, 6 и 9 мас.%, за обе испитиване серије. На основу добијених резултата може се закључити да:

- 1) Са количином од 6 мас.% р-ПЕТ пуниоца постиже се хомогена дисперзија пуниоца у полимерној матрици. Са додатним повећањем садржаја р-ПЕТ пуниоца долази до агломерације честица и стварања празнина између тако агломерисаних честица.
- 2) ДМА и тестови једносног истезања показали су да ојачани композитни материјали имају боље механичке карактеристике у поређењу са резултатима чисте смоле.
- 3) Модул сачуване енергије, код обе серије испитиваних ојачаних композита, при додатку ојачања у масеној концентрацији од 6 % је највећи, а смањује се даљим повећањем концентрације пуниоца.
- 4) Испитивани узорци ојачаних композита који су припремљени са р-ПЕТ третираним са 3,6-диокса-1,8-диаминооктаном имају веће вредности густине умрежења у односу на узорке са р-ПЕТ третираним са 1,6-диаминохексаном.

- 5) Вредности напона при кидању код обе испитиване серије узорака које су ојачане са 6, односно 9 мас.% за оба типа р-ПЕТ пуниоца су преко 50% веће у односу на вредност напона добијеног за чисту смолу.
- 6) Коефицијент температурног ширења, код обе серије испитиваних ојачаних композита, је мањи од вредности овог параметра за чисту смолу, због повећане густине умрежења и постојања микро-празнина унутар испитиваних узорака.
- 7) Генерално, након двостепене функционализације р-ПЕТ влакана дошло је до формирања различитих величина р-ПЕТ пуниоца што за последицу даје варијацију у механичким својствима испитиваних ојачаних композита.
- 8) Сличан облик криви зависности фактора пригушења ($\text{tg}\delta$) од температуре указује да су сви узорци имали сличну хомогеност мреже и веома битну чињеницу да коришћени модификовани р-ПЕТ пуниоци нису имали негативан утицај приликом очвршћавања смоле и формирања мреже.

Резултати остварени у овој дисертацији доприносе проширењу фундаменталних знања из области синтезе и карактеризације био-обновљивих незасићених полиестарских смола ојачаних рециклираним поли(етилентерефталатом), као и бољем разумевању односа њихове структуре и својстава. Поред тога, потребно је имати у виду да ојачани композити на био-обновљивој основи садрже велики удео сировина из обновљивих извора и да рециклирани ПЕТ-а пунилац има релативно ниску тржишну цену. Ови композити показују обећавајућа својства за израду комерцијалних производа са високим садржајем обновљивих сировина.

ЛИТЕРАТУРА:

- [1] P. T. Anastas, J. C. Warner, *Green Chemistry: Theory and Practice*, Oxford University Press, Oxford, (1998), 5-17.
- [2] J. Cousinet, A. Ghadban, I. Allaoua, F. Lortie, D. Portinha, E. Drockenmuller, J.-P. Pascault, Biobased vinyl levulinate as styrene replacement for unsaturated polyester resins, *J. Polym. Sci. A: Polym.Chem.*, 52, (2014), 3356-3364.
- [3] V. Besse, F. Camara, C. Voirin, R. Auvergne, S. Caillol and B. Boutevin, Synthesis and applications of unsaturated cyclocarbonates, *Polym. Chem.*, 4, (2013), 4545-4561.
- [4] J. M. Sadler, F. R. Toulan, A. P. T. Nguyen, R. V. Kayea Iii, S. Ziaee, G. R. Palmese, J. J. La Scala, Isosorbide as the structural component of bio-based unsaturated polyesters for use as thermosetting resins, *Carbohydr. Polym.*, 100, (2014), 97-106.
- [5] M. Atta, M. E. Abdel-Raouf, S. M. Elsaeed, and A.-A. A. Abdel-Azim, Mechanical characterization and chemical resistances of cured unsaturated polyester resins modified with vinyl ester resins based on recycled poly(ethylene terephthalate), *J. Appl. Polym. Sci.*, 103, (2007), 3175-3182.
- [6] S. M. Al-Salem, P. Lettieri, and J. Baeyens, Recycling and recovery routes of plastic solid waste (PSW): A review, *Waste. Manage.*, 29, (2009), 2625-2643.
- [7] F. Awaja, D. Pavel, Review: Recycling of PET, *Eur. Polym. J.*, 41, (2005), 1453-1477.
- [8] G. Akovali, Z. M. O. Rzaev, D. H. Mamedov, Plasma surface modification of propylene-based polymers by silicon and tin-containing compounds, *J. Appl. Polym. Sci.*, 58, (1995), 645-651.
- [9] D. S. Bag, V. P. Kumar, S. Maiti, Chemical modification of LDPE film, *J. Appl. Polym. Sci.*, 71, (1999), 1041-1048.
- [10] M. R. Sanchis, V. Blanes, M. Blanes, D. Garcia, R. Balart, Surface modification of low density polyethylene (LDPE) film by low pressure O₂ plasma treatment, *Eur. Polym. J.*, 42, (2006), 1558-1568.
- [11] M. Friedman, G. Walsh, High performance films: Review of new materials and trends, *Polym. Eng. Sci.*, 42, (2002), 1756-1788.
- [12] S. Y. Chen, W. M. Liang, P. S. Yen, Reinforcement of Acrylic Denture Base Resin by Incorporation of Various Fibers, *J. Biomed. Mater. Res.*, 58, (2001), 203–208.

- [13] M. Evstatiev, S. Fakirov, B. Krasteva, K. Frtedfuch, J. A. Covas, A. M. Cunha, Recycling of Poly(ethylene terephthalate) as Polymer-Polymer Composites, *Polym. Eng. Sci.*, 42, (2002), 826-835.
- [14] Z. Wang, W. Xi, J. Zhou, J. Xu, G. Li, Preparation and Properties of Recycled PET Fibers Filled Polyethylene Composites, *Mater. Sci. Forum*, 848, (2016), 89-93.
- [15] W. Dehas, M. Guessoum, A. Douibi, J. A. Jofre-Reche, J. M. Martin-Martinez, Thermal, Mechanical, and Viscoelastic Properties of Recycled Poly(ethylene terephthalate) Fiber-Reinforced Unsaturated Polyester Composites, *Polym. Compos.*, 37, (2016), 2109-2120.
- [16] <https://www.plasticseurope.org/en>
- [17] R. M. N. Fisher, John P., Antonios G. Mikos, Pierre M. Galletti, Tissue Engineering, Prostheses and Artificial Organs, in *The Biomedical Engineering Handbook: Tissue Engineering and Artificial Organs*, 3^a ed., J. D. Bronzino, Ed. Taylor & Francis Group, LLC, (2006), 78-84.
- [18] M. Brown, Special Report: Biomaterials revolution, Royal Society of Chemistry, 2010. [Online]. Available: <http://www.rsc.org/chemistryworld/Issues/2010/July/BiomaterialsRevolution.asp>.
- [19] I. Fabela, Photopolymerization and Characterization of Unsaturated Polyesters Resins, MSc thesis, University of Coimbra, 2012.
- [20] D. Andjelkovic, D. Culkin, and R. Loza, Unsaturated Polyester Resins Derived from Renewable Resources, in *Composites & Polycon*, (2009), 1–6.
- [21] J. Gowsika; R. Nanthini, Synthesis, characterization and in vitro anti-cancer evaluation of itaconic acid based random copolyester, *J. Chem.*, 2014, 1-7. doi:10.1155/2014/173814.
- [22] T. Tang, T. Moyori, A. Takasu, Isomerization-free polycondensations of cyclic anhydrides with diols and preparation of polyester gels containing cis or trans carbon double bonds via photo-cross-linking and isomerization in the gels, *Macromol.*, 46, (2013), 5464–5472.
- [23] K. Jonhson and L. Yang, Preparation, Properties and Applications of Unsaturated Polyesters, in *Modern Polyesters: Chemistry and Technology of Polyesters and Copolyesters*, UK: John Wiley & Sons, Inc., (2003), 699–712.

- [24] J.-M. Raquez, M. Deléglise, M.-F. Lacrampe, and P. Krawczak, Thermosetting (bio)materials derived from renewable resources: A critical review, *Prog. Polym. Sci.*, 35, (2010), 487–509.
- [25] Unsaturated polyester resin market: global industry analysis, size, share, growth, trends and forecast, 2013-2019, Dublin, Ireland, 2014.
- [26] J. K. Fink, *Reactive polymers fundamentals and application*, Elsevier, Oxford, UK, Second edition, (2013), 43-46.
- [27] O. C. Zaske and S.H.Goodman, *Unsaturated Polyester and Vinyl Ester Resins*, in: Goodman, S. H., (Ed.), *Handbook of Thermoset Plastics*, 2. Ed., Noyes Publication, Westwood, (1998), 65-67.
- [28] M. N. Belgacem and A. Gandini, Eds., *Monomers, Polymers and Composites from Renewable Resources*, 1^a ed. UK: Elsevier, (2008), 34-39.
- [29] S. Dworakowska, W. Kasprzyk, S. Bednarz, and D. Bogdał, *Polyesters from renewable sources*, in 15th International Electronic Conference on Synthetic Organic Chemistry, 2011.
- [30] C. Okkerse, H. Van Bekkum, *From fossil to green*, *Green Chem.*, 1, (1999), 107-114.
- [31] A. Corma, S. Iborra, A. Veltry, *Chemical Routes for the Transformation of Biomass into Chemicals*, *Chem. Rev.*, 107, (2007), 2411-2502.
- [32] S. N. Naik, V. V. Goud, P. K. Rout, A. K. Dalai, *Production of first and second generation biofuels: a comprehensive review*, *Renew. Sust. Energ. Rev.*, 14, (2010), 578-597.
- [33] M. Paster, J. L. Pellegrino, T. M. Carole, *Industrial bioproducts: today and tomorrow*. Prepared by Energetics, Inc., Columbia, Maryland for the US Department of Energy, Office of Energy Efficiency and Renewable Energy, Office of Biomass Program, Washington, D.C. 2003.
- [34] Y. P. H. Zhang, *Reviving the carbohydrate economy via multi-product lignocellulose biorefineries*, *J. Ind. Microbiol. Biot.*, 35, (2008), 367-375.
- [35] S. Cousinet, A. Ghadban, E. Fleury, F. Lortie, J. P. Pascault, D. Portinha, *Toward replacement of styrene by bio-based methacrylates in unsaturated polyester resins*, *Eur. Polym. J.*, 67, (2015), 539-550.

- [36] H. Boerhaave, *E. Chemiae*, 2, Basil, Switzerland: Johann Rudolph Imhoff, (1745), 35-38.
- [37] H. E. Roscoe, C. Schorlemmer, *A Treatise on Chemistry*, 3, New York, New York: D. Appleton and Co., (1890), 105-110.
- [38] L. Gmelin with H. Watts, *Hand-book of Chemistry*, 9, London, England: Cavendish Society, (1855), 111-119.
- [39] T. Bergman with J. Afzelius, *Dissertatio chemica de acido sacchari* [Chemical dissertation on sugar acid], Uppsala, Sweden: Edman, (1776), 238-263.
- [40] T. Bergman, *Opuscula Physica et Chemica*, 1, Leipzig (Lipsia), (Germany): I.G. Müller, (1776), 238-263.
- [41] C. W. Scheele, "Om Rhabarber-jordens bestånds-delar, samt sått at tilreda Acetosell-syran" (On rhubarb-earth's constituents, as well as ways of preparing sorrel-acid), [*New Proceedings of the Royal Academy of Science*], 2, (1784), 183-187.
- [42] F. Wöhler, "Om några föreningar af Cyan" (On some compounds of cyanide), *Kungliga Vetenskapsakademiens Handlingar* [*Proceedings of the Royal Academy of Science*], (1824), 328-333.
- [43] F. Wöhler, "Ueber Cyan-Verbindungen" (On cyanide compounds), *Annalen der Physik und Chemie*, 2nd series, (1825), 177-182.
- [44] W. Riemenschneider, M. Tanifuji "Oxalic acid" in *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Wiley-VCH, Weinheim, 2002, 1-14. doi: 10.1002/14356007.a18_247.
- [45] C. Fumagalli, *Succinic acid and succinic anhydride*, *Kirkothmer encyclopedia and chemical technology*. John Wiley and Sons, Inc. Hoboken, N.J., 22, (1997), 1074-1088.
- [46] B. Cornils and P. Lappe, *Dicarboxylic acids*, *Ullmann's encyclopedia of industrial chemistry*, 10, (2003), 525-526.
- [47] L. Natrass, M. Aylott, A. Higson, *Nnfcc Renewable Chemicals Fact Sheet: Succinic Acid*; NNFCC: (2013), 1-12.
- [48] P. F. H. Harmsen, M. M. Hackmann and H. L. Bos, *Green building blocks for bio-based plastics*, *Biofuel. Bioprod. Bior.*, 8, (2014), 306-324.

- [49] Weastra, WP 8.1 Determination of market potential for selected platform chemicals. Itaconic acid, succinic acid, 2,5-furandicarboxylic acid. [Online] (2012). Available at: http://www.bioconcept.eu/wp-content/uploads/BioConSepT_Market-potential-for-selected-platform-chemicals_report1.pdf
- [50] T. Beardslee and S. Picataggio, Bio-based adipic acid from renewable oils, *Lipid Technology*, 24, 10, (2012), 223-225.
- [51] P. F. H Harmsen, M. M. Hackmann, H. L. Bos, *Biofuels*, Green building blocks for bio-based plastics, *Biofuel. Bioprod. Bior.*, 8, (2014), 306-324.
- [52] E. de Jong, A. Higson, P. Walsh, M. Wellisch, *Bio-Based Chemicals: Value Added Products from Biorefineries*; Avantium Chemicals (Netherlands), NNFCC (UK), Energy Research Group (Ireland), and Agriculture and Agri-Food Canada (Canada), (2012), 23-25.
- [53] Y.-S. Jang, B. Kim, J. H. Shin, Y. J. Choi, S. Choi, C. W. Song, J. Lee, H. G. Park, S. Y. Lee, Bio-based production of C2–C6 platform chemicals, *Biotechnol. Bioeng.* 109, (2012), 2437–2459.
- [54] S. Baup, Ueber eine neue Pyrogen-Citronensäure, und über Benennung der Pyrogen-Säuren überhaupt, *Ann. Chim. Phys.*, 19, (1837), 29–38.
- [55] R. G. Berg and D. S. Hetzel, Preparation of Citraconic An-hydride, US4100179A, 1978.
- [56] G. P. Chiusoli, Process for preparing itaconic acid and 2,3-butandienoic acid, US3025320, 1962.
- [57] J. Y. Dai, S. Q. Ma, X. Q. Liu, L. Q. Han, Y. G. Wu, X. Y. Dai, J. Zhu, Synthesis of bio-based unsaturated polyester resins and their application in waterborne UV-curable coatings, *Prog. Org. Coat.*, 78, (2015), 49-54.
- [58] J. Y. Dai, S. Q. Ma, Y. G. Wu, L. J. Han, L. S. Zhang, J. Zhu, X. Q. Liu, Polyesters derived from itaconic acid for the properties and bio-based content enhancement of soybean oil-based thermosets, *Green Chem.*, 17, (2015), 2383-2392.
- [59] J. Y. Dai, S. Q. Ma, Y. G. Wu, J. Zhu, X. Q. Liu, High bio-based content waterborne UV-curable coatings with excellent adhesion and flexibility, *Prog. Org. Coat.*, 87, (2015), 197-203.

- [60] S. Q. Ma, X. Q. Liu, Y. H. Jiang, Z. B. Tang, C. Z. Zhang, J. Zhu, Bio-based epoxy resin from itaconic acid and its thermosets cured with anhydride and comonomers, *Green Chem.*, 15, (2013), 245-254.
- [61] S. Q. Ma, X. Q. Liu, L. B. Fan, Y. H. Jiang, L. J. Cao, Z. B. Tang, J. Zhu, Synthesis and Properties of a Bio-Based Epoxy Resin with High Epoxy Value and Low Viscosity, *Chemsuschem.*, 7, (2014), 555-562.
- [62] T. Willke, K. D. Vorlop, Biotechnological production of itaconic acid, *Appl. Microbiol. Biot.*, 56, (2001), 289–295.
- [63] M. Okabe, D. Lies, S. Kanamasa, E. Park, Biotechnological production of itaconic acid and its biosynthesis in *Aspergillus terreus*, *Appl. Microbiol. Biot.*, 84, (2009), 597–606.
- [64] Transparency Market Research, Market Report Itaconic Acid, 2015, 2015.
- [65] T. Werpy, G. Petersen, Top Value Added Chemicals from Biomass, Volume I—Results of Screening for Potential Candidates from Sugars and Synthesis Gas; DOE/GO-102004-1992; U.S. Department of Energy, (2004), 42-45.
- [66] R. K. Saxena, P. Anand, S. Saran, J. Isar, L. Agarwal, J. Indian, Microbial production and applications of 1,2-propanediol, *Indian J. Microbiol.*, 50, (2010), 2–11.
- [67] A. Behr, J. Eilting, K. Irawadi, J. Leschinski, F. Lindner, Improved utilization of renewable resources: New important derivatives of glycerol, *Green Chem.*, 10, (2008), 13–30.
- [68] A. J. Ragauskas, C. K. Williams, B. H. Davison, G. Britovsek, J. Cairney, C. A. Eckert, W. J. Frederick, J. P. Hallett, D. J. Leak, C. L. Liotta, J. R. Mielenz, R. Murphy, R. Templer, T. Tschaplinski, The path forward for biofuels and biomaterial, *Science*, 311, (2006), 484–489.
- [69] M. Hartlep, W. Hussman, N. Prayitno, I. Meynial-Salles, A. P Zeng, Study of two-stage processes for the microbial production of 1,3-propanediol from glycerol, *Appl. Microbiol. Biot.*, 60, (2002), 60–66.
- [70] G. Chottani, T. O. Dodge, A. Hsu, M. Kumar, R. La Duca, D. Trimbur, W. Weler, K. Sanford The commercial production of chemicals using pathway engineering, *Biochim. Biophys. Acta*, 1543, (2000), 434–455.

- [71] D. C. Cameron, N. E. Altaras, M. L. Hoffman, A. J. Shaw, Metabolic engineering of propanediol pathway, *Biotechnol. Progr.*, 14, (1998), 116–125.
- [72] G. N. Bennett, K. Y. San, Microbial formation, biotechnological production and applications of 1,2-propanediol, *Appl. Microbiol. Biot.*, 55, (2001), 1–9.
- [73] IEA Bioenergy task 42 website, www.iea-bioenergy.task42-biorefineries.com
- [74] J.-P. Pascault, H. Sautereau, J. Verdu, R. J. J. Williams, In *thermosetting polymers*, *Plastics Engineering Series/64*, New York: Marcel Dekker; 2002.
- [75] H Dodiuk, S. H. Goodman, In *handbook of thermoset plastics*. 3rded. Oxford: Elsevier; (2013), 345-376.
- [76] A. Säämänen, *Methods to Control Styrene Exposure in the Reinforced Plastics Industry*, Doctoral Thesis, University of Kuopio, 1998.
- [77] Environmental protection agency, 68, 2003.
- [78] Report on carcinogens. US department of health and human services, public health services, National toxicology program, 12th ed., 2011.
- [79] S. Ma, T. Li, X. Liu, J. Zhu, Research progress on bio-based thermosetting resins, *Polym. Int.*, 65, (2016), 164-173.
- [80] C. Vilela, A. F.vSousa, A. C. Fonseca, A. C. Serra, J. F. J. Coelho, C. S. R. Freire, A. J. D. Silvestre, The quest for sustainable polyesters - insights into the future, *Polym. Chem.*, 5, (2014), 3119-3141.
- [81] A. Matsumoto, H. Kamigaki, M. Oiwa, Studies of the polymerization of diallyl compounds. XXXVII. Copolymerizations of diallyl phthalate with dialkyl fumarates, *J. Polym. Sci. Polym. Chem.*, 20, (1982), 2611-2620.
- [82] C. C. Price, T. C. Schwan, Copolymerization characteristics of ethyl vinyl ether and its beta-bromo and beta-carbomethoxy derivatives, *J. Polym. Sci.*, 16, (1955), 577-588.
- [83] S. Cousinet, A. Ghadban, E. Fleury, F. Lortie, J. P. Pascault, D. Portinha, Toward replacement of styrene by bio-based methacrylates in unsaturated polyester resins, *Eur. Polym. J.*, 67, (2015), 539-550.
- [84] J. J. Bozell, L. Moens, D. C. Elliott, Y. Wang, G. G. Neuenschwander, S. W. Fitzpatrick, R. J. Bilski, J. L. Jarnefeld, Production of levulinic acid and use as a platform chemical for derived products, *Resour. Conserv. Recy.*, 28, (2000), 227–239.

- [85] S. Cousinet, A. Ghadban, I. Allaoua, F. Lortie, D. Portinha, E. Drockenmuller, J.-P. Pascault, Biobased vinyl levulinate as styrene replacement for unsaturated polyester resins, *J. Polym. Sci. A: Polym. Chem.*, 52, (2014), 3356-3364.
- [86] J. F. Stanzione III, J. M. Sadler, J. J. La Scala, K. H. Reno, R. P. Wool, Vanillin-based resin for use in composite applications, *Green Chem.*, 14, (2012), 2346-2352.
- [87] J. F. Stanzione III, P. A. Giangiulio, J. M. Sadler, J. J. La Scala, R. P. Wool, Lignin-based bio-oil mimic as biobased resin for composite applications, *ACS Sustain. Chem. Eng.*, 1, (2013), 419-426.
- [88] C. S. M. F. Costa, A. C. Fonseca, J. Moniza, M. Godinhua, A. C. Serra, J. F. J. Coelho, Soybean and coconut oil based unsaturated polyester resins: Thermomechanical characterization, *Ind. Crop. Prod.*, 85, (2016), 403-411.
- [89] L. K. Soybeans, *Chemistry, technology, and utilization*, New York, Chapman and Hall; (1997), 27-30.
- [90] H. G. Kirschenbauer, *Fats and oils: an outline of their chemistry and technology*, New York: Reinhold Publishing Corp; (1960), 146-156.
- [91] J. J. La Scala, J. M. Sands, J. A. Orlicki, E. J. Robinette, G. R. Palmese, Fatty acid-based monomers as styrene replacements for liquid molding resins, *Polym.*, 45, (2004), 7729-7737.
- [92] A. Campanella, J. J. L. Scala, R. P. Wool, Fatty acid-based comonomers as styrene replacements in soybean and castor oil-based thermosetting polymers, *J. Appl. Polym. Sci.*, 119, (2011), 1000-1010.
- [93] A. Campanella, M. Zhan, P. Watt, A. T. Grous, C. Shen, R. P. Wool, Triglyceride-based thermosetting resins with different reactive diluents and fiber reinforced composite applications, *Compos. A*, 72, (2015), 192-199.
- [94] J. Dai, S. Ma, N. Teng, X. Dai, X. Shen, S. Wang, X. Liu, J. Zhu, 2,5-Furandicarboxylic Acid- and Itaconic Acid-Derived Fully Biobased Unsaturated Polyesters and Their Cross-Linked Networks, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 56, (2017), 2650-2657.
- [95] V. V. Panic, S. I. Seslija, I. G. Popovic, V. D. Spasojevic, A. R. Popovic, V. B. Nikolic, P. M. Spasojevic, Simple One-Pot Synthesis of Fully Biobased Unsaturated Polyester Resins Based on Itaconic Acid, *Biomacromol.*, 18, (2017), 3881-3891.

- [96] C. Shi, Y. L. Mo, High-Performance Construction Materials: Science and Applications in engineering materials for Technological Needs, Editor World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd.; 1, (2004), 120-134.
- [97] Р. Алексић, Основи композитних материјала, Београд, ТМФ; 2004.
- [98] P. K. Mallick, Fiber-reinforced composites: materials, manufacturing and design, Boca Raton: Taylor & Francis Group, LLC CRC Press; (2008), 54-78.
- [99] Р. Алексић, Све о материјалима, ауторизована скрипта
- [100] O. C. Zaske, S.H. Goodman, Unsaturated Polyester and Vinyl Ester Resins, in: Goodman, S. H., (Ed.), Handbook of Thermoset Plastics, Noyes Publication, Westwood, 2, (1998), 98-112.
- [101] F. L. Matthews, R.D.Rawlings, Composite Materials: Engineering and Science, Chapman & Hall, London, (1994), 67-98.
- [102] С. Путић, Механичка својства полимерних композитних материјала, ТМФ, Београд, 2006.
- [103] R. Pol, Rheology of Dispersions and Composites, Series editor, Hubbard AT. Boca Raton: CRC Press, (2007), 187-199.
- [104] R. M. Jones, Mechanicals of composite materials, Philadelphia: Taylor and Francis Ins; 2, (1999), 67-90.
- [105] N. L. Hancoxs, An overview of the impact behavior of fiber-reinforced composites, In: Editors, R. Reid and G. Zhou, Impact behavior of fiber-reinforced composite materials and structures, Cambridge: Woodhead Publishing Ltd, (2000), 321-334.
- [106] C. B. Bucknall, New criterion for craze initiation, Polym., 48, (2007), 1030-1041.
- [107] M. P. Staiger, N. Tucker, K. Pickering, Natural-fibre composites in structural applications, Properties and Performance of Natural-fibre Composites, Woodhead Publishing, Cambridge, UK, (2008), 269-300.
- [108] H. N. Dhakal, M. Misra, J. K. Pandey, A. K. Mohanty, Mechanical performance of PC-based biocomposites, Biocompos., (2015), 303-317.
- [109] S. H. P. Bettini, A. T. Uliana, D. Holzschuh, Effect of process parameters and composition on mechanical, thermal, and morphological properties of polypropylene/sawdust composites, J. Appl. Polym. Sci., 4, (2008), 2233-2241.
- [110] T. Väisänen, O. Das, L. Tomppo, A review on new bio-based constituents for naturalfiber-polymer composites, J. Clean. Prod., 149, (2017), 582-596.

- [111] N. A. Rorrer, D. R. Vardon, J. R. Dorgan, E. J. Gjersinga, G. T. Beckham, Biomass-derived monomers for performance-differentiated fiber reinforced polymer composites, *Green Chem.*, 19, (2017), 2812–2825.
- [112] S. Laville, M. Taylor, A million bottles a minute: world's plastic binge 'as dangerous as climate change, [TheGuardian.com](http://www.theguardian.com)
- [113] R. J. Caldicott, The basics of stretch blow molding PET containers, *Plast. Eng.*, 35, (1999), 35–38.
- [114] O. Olabisi, Handbook of thermoplastics, New York, USA: Marcel Dekker Inc., (1997), 56-67.
- [115] C. E. Carraher, R. B Seymour, Polymer chemistry, New York, USA: Marcel Dekker Inc., (2000), 345-356.
- [116] J. A. Brydson, Plastics materials, Oxford, UK: Butter-worth-Heinemann, 1995.
- [117] F. Awaja, D. Pavel, Recycling of PET - Review, *Eur. Polym. J.*, 41, (2005), 1453-1477.
- [118] C. Miller, Polyethylene terephthalate Waste Age, 33, (2002), 102–106.
- [119] M. Edge, M. Hayes, M. Mohammadian, N. S. Allen, T. S. Jewitt, K. Brems, K. Jones, Aspects of poly(ethylene terephthalate) degradation for archival life and environmental degradation, *Polym. Degrad. Stabil.*, 32, (1991), 131–153.
- [120] Pacia, Pacia National Plastics Recycling Survey 2002 Available from: <http://www.pacia.org.au2002>.
- [121] J. L. Throne, Effect of recycle on properties and profits, algorithms, *Adv. Polym. Tech.*, 7, (1987), 347–360.
- [122] N. Yoda, Corporate management in the age of global environmental awareness, a case study of PET-bottle-recycling issues in Japan, *Polym. Int.*, 48, (1999), 944–951.
- [123] M. S. Farahat, A. A. Abdel-Azim, M. E. Abdel-Raowf, Modified unsaturated polyester resins synthesized from poly(ethylene terephthalate) waste, 1. Synthesis and curing characteristics, *Macromol. Mater. Eng.*, 283, (2000), 1–6.
- [124] J. Scheirs, T. E. Long, Polymer recycling, science, technology and application, John Wiley and Sons Ltd, (1998), 34-41.
- [125] A. Pawlak, M. Pluta, J. Morawiec, A. Galeski, M. Pracella, Characterization of scrap poly(ethylene terephthalate), *Eur. Polym. J.*, 36, (2000), 1875–1884.

- [126] G. Giannotta, G. Po, N. Cardi, Processing effects on poly(ethylene terephthalate) from bottle scraps, *Polym. Eng. Sci.*, 34, (1994), 1219-1223.
- [127] N. Torres, J. J. Robin, B. Bountvin, Study of thermal and mechanical properties of virgin and recycled poly(ethylene terephthalate) before and after injection molding, *Eur. Polym. J.*, 36, (2000), 2075–2080.
- [128] F. Villain, J. Coudane, M. Vert, Thermal degradation of polyethylene terephthalate, study of polymer stabilization, *Polym. Degrad. Stabil.*, 49, (1995), 393–397.
- [129] P. G. Demertzis, F. Johansson, C. Lievens, R. Franz, Studies on the development of a quick inertness test procedure for multi-use PET containers-sorption behaviour of bottle wall strips, *Packag. Technol. Sci.*, 10, (1997), 45–58.
- [130] L. Á. Córdoba, G. Martínez-Barrera, C. B. Díaz, F. U. Nuñez, A. L. Yañez, Effects on Mechanical Properties of Recycled PET in Cement-Based Composites, *Int. J. Polym. Sci.*, (2013), 1-6.
- [131] Z. Wang, W. Xi, J. Zhou, J. Xu, G. Li, Preparation and Properties of Recycled PET Fibers Filled Polyethylene Composites, *Mater. Sci. Forum*, 848, (2016), 89-93.
- [132] M. Evstatiev, S. Fakirov, B. Krasteva, K. Frtedfuch, J. A. Covas, A. M. Cunha, Recycling of Poly(ethylene terephthalate) as Polymer-Polymer Composites, *Polym. Eng. Sci.*, 42, (2002), 826-835.
- [133] W. Dehas, M. Guessoum, A. Douibi, J. A. Jofre-Reche, J. M. Martin-Martinez, Thermal, Mechanical, and Viscoelastic Properties of Recycled Poly(ethylene terephthalate) Fiber-Reinforced Unsaturated Polyester Composites, *Polym. Compos.*, 4, (2016), 454-461.
- [134] L. Bech, T. Meylheuc, B. Lepoittevin, P. Roger, Chemical surface modification of poly(ethylene terephthalate) fibers by aminolysis and grafting of carbohydrates, *J. Polym. Sci. A*, 45, (2007), 2172-2183.
- [135] J. K. Fink, *Reactive Polymers Fundamentals and Applications: a Concise Guide to Industrial Polymers*, New York, USA: William Andrew Publishing, 2005.
- [136] M. Worzakowska, Curing reaction of unsaturated (epoxy) polyesters based on different aliphatic glycols, *J. Therm. Anal. Calorim.*, 102, (2009), 745–750.
- [137] N. Mohammad, Synthesis, characterization and properties of the new unsaturated polyester resins for composite applications, MARA University of Technology, (2007), 45-56.

- [138] A. Kandelbauer, G. Tondi, O. C. Zasko, S. H., Handbook of Thermoset Plastics, (Third Edition), Goodman, William Andrew Publishing, Boston, (2014), 378-399.
- [139] Y.-S. Yang, Viscosities of unsaturated polyester resins: Combining effects of prepolymer structure, resin composition, and temperature, *J. Appl. Polym. Sci.*, 60, (1996), 2387-2395.
- [140] M. V. S. Rao, Viscosity of dilute to moderately concentrated polymer solutions, *Polym.*, 34, (1993), 592-596.
- [141] Y. Isono, M. Nagasawa, Solvent Effects on Rheological Properties of Polymer Solutions, *Macromol.*, 13, (1980), 862-867.
- [142] K. G. Johnson, L. S. Yang, Modern Polyesters: Chemistry and Technology of Polyesters and Copolyesters, John Wiley & Sons, (2004), 212-231.
- [143] X. Cao, L. J. Lee, Control of shrinkage and residual styrene of unsaturated polyester resins cured at low temperatures: I. Effect of curing agents, *Polym.*, 44, (2003), 1893-1902.
- [144] K. Sakaguchi, Investigation of Conversion of Styrene and Fumarate Double Bonds in Unsaturated Polyester Resins, *J. Macromol. Sci.:A – Chem.*, 8, (1974), 477-498.
- [145] J. E. Mark, Experimental Determinations of Crosslink Densities, *Rubber. Chem. Technol.*, 55, 3, (1982), 762-768.
- [146] C. Aldrighetti, P. Tassone, F. Ciardelli, G. Ruggeri Polymer Degradation and Stability, 90, 2, (2005), 195-346.
- [147] J. E. Mark, Physical Properties of Polymers Handbook, 2nd ed.; Springer: New York, (2007), 178-185.
- [148] T. Takei, H. Hatta, M. Taya, Thermal expansion behavior of particulate-filled composites I: Single reinforcing phase, *Mater. Sci. Eng. A*, 131, (1991), 133-143.
- [149] T. Takei, H. Hatta, M. Taya, Thermal expansion behavior of particulate-filled composites II: Multi-reinforcing phases (hybrid composites), *Mater. Sci. Eng. A*, 131, (1991), 145-152.
- [150] E. Faguaga, C. J. Pérez, N. Villarreal, E. S. Rodriguez, V. Alvarez, Effect of water absorption on the dynamic mechanical properties of composites used for windmill blades, *Mater. Design.*, 36, (2012), 609-616.

- [151] M. H. Zamri, H. M. Akil, A. A. Bakar, Z. A. M. Ishak, L. W. Cheng, Effect of water absorption on pultruded jute/glass fiber-reinforced unsaturated polyester hybrid composites, *J. Compos. Mater.*, 46, (2012), 51-61.
- [152] J. Comyn, *Polymer permability*, London: Chapman&Hall, (1985), 19-23.
- [153] F. Vilaplana, E. Strömberg, S. Karlsson, Environmental and resource aspects of sustainable biocomposites; *Polym. Degrad. Stabil.*, 95, (2010), 2147-2161.
- [154] P. Spasojević, D. Stamenković, R. Pjanović, N. Bošković-Vragolović, J. Dolić, S. Grujić, S. Veličković, Diffusion and solubility of commercial poly(methyl methacrylate) denture base material modified with dimethyl itaconate and di-n-butyl itaconate during water absorption/desorption cycles, *Polym. Inter.*, 61, (2012), 1272-1278.
- [155] A. Bismarck, I. Aranberri-Askargorta, J. Springer, T. Lampke, B. Wielage, A. Stamboulis, I. Shenderovich, H. H. Limbach, Surface characterization of flax, hemp and cellulose fibers; Surface properties and the water uptake behavior, *Polym. Compos.*, 23, (2002), 872-894.
- [156] A. Espert, F. Vilaplana, S. Karlsson, Comparison of water absorption in natural cellulosic fibres from wood and one-year crops in polypropylene composites and its influence on their mechanical properties, *Compos. A*, 35, (2004), 1267-1276.
- [157] G. Wypych, 8-THE effect of fillers on the mechanical properties of filled materials. *Handbook of fillers*. fourth ed. ChemTec Publishing; (2016), 467–531.
- [158] V. D. Krstic, On the fracture of brittle-matrix/ductile-particle composites, *Philos. Mag. A.*, 48, (1983), 695–708.
- [159] T. Davris, M. R. B. Mermet-Guyennet, D. Bonn, A. V. Lyulin, Filler size effects on reinforcement in elastomer-based nanocomposites: experimental and simulational insights into physical mechanisms, *Macromol.*, 49, (2016), 7077–7087.
- [160] H. L. Ornaghi, A. S. Bolner, R. Fiorio, A. J. Zattera, S. C. Amico, Mechanical and dynamic mechanical analysis of hybrid composites molded by resin transfer molding, *J. Appl. Polym. Sci.*, 118, (2010), 887–896.
- [161] M. Paauw, A. Pizzi, Some filler effects on cross-linking of unsaturated polyesters, *J. Appl. Polym. Sci.*, 50, (1993), 1287–1293.

- [162] S.-Y. Fu, X.-Q. Feng, B. Lauke, Y.-W. Mai, Effects of particle size, particle/matrix interface adhesion and particle loading on mechanical properties of particulate–polymer composites, *Compos. B Eng.*, 39, (2008), 933–961.
- [163] A. Galeski, Z. Bartczak, Cavitation and cavity-free deformation of filled crystalline polymer systems, *Macromol. Symp.*, 194, (2003), 47–62.
- [164] Y. Kayano, H. Keskkula, D. R. Paul, Fracture behaviour of some rubber-toughened nylon 6 blends, *Polym.*, 39, (1998), 2835–2845.
- [165] J. Z. Liang, R. K. Y. Li, Rubber toughening in polypropylene: a review, *J. Appl. Polym. Sci.*, 77, (2000), 409–417.
- [166] C. Aldrighetti, P. Tassone, F. Ciardelli, G. Ruggeri, Reduction of the thermal expansion of unsaturated polyesters by chain-end modification, *Polym. Degrad. Stabil.*, 90, (2005), 346–353.
- [167] H. Hatta, T. Takei, M. Taya, Effects of dispersed microvoids on thermal expansion behavior of composite materials, *Mater. Sci. Eng.*, 285, (2000), 99–110.

Биографија

Рођена 21.03.1983. године у Београду, где је завршила основну и средњу школу са одличним успехом. Основне студије на Технолошко-металуршком факултету Универзитета у Београду, на одсеку за органску хемијску технологију и полимерно инжењерство уписала је школске 2002/2003. године, и завршила као редован студент у предвиђеном року, 2008. године са просечном оценом 8,35 (8 и 35/100).

Докторске академске студије на Технолошко-металуршком факултету у Београду уписала је школске 2008/2009. године, на смеру инжењерство материјала. Положила је свих 12 испита предвиђених планом и програмом ове студијске групе, као и завршни испит, са укупном просечном оценом 9,83 (9 и 83/100). У складу са Законом о високом образовању, школске 2017/2018. године уписала је поново докторске академске студије, трећу годину на профилу Инжењерство материјала.

У Војнотехничком институту је запослена од априла 2010. године, где је са места истраживача-сарадника унапређена на место виши-истраживач 2017. године у Сектору за материјале и заштиту, у Одељењу за енергетске материјале, односно у Одсеку за испитивање енергетских материјала. Бави се испитивања физичких, хемијских, кинетичких, енергетских и структурних карактеристика експлозивних материја (експлозива, пиротехничких смеша, барута, композитних и двобазних ракетних горива), сировина за израду експлозивних материја и других техничких материјала. Самостално води испитивања хемијске стабилности, енергетског потенцијала, испитивањима везана за термалне методе-ДСЦ и микрокалориметрију, инфрацрвену спектрофотометрију, али и сва испитивања везана за класичне аналитичке методе и припрему узорака. Учествује у разради метода за испитивање и карактеризацију експлозивних материјала и изради стандарда из наведене области. Директно је ангажована на свим истраживачким, развојним и функционалним задацима у Сектору и у Војнотехничком институту.

Током 2012. године усавршила је познавање енглеског језика, похађањем и успешним завршетком интензивног курса у складу са STANAG 2 стандардом у организацији Управе за обуку и доктрину ГШ ВС (J-7).

Поред редовних дужности, ангажована је као референт за метролошку делатност, а у периоду од октобра 2013. године до марта 2015. године је била ангажована као Секретар Научног већа Војнотехничког института.

Похађала је курс "Савремене методе и технике праћења стања муниције у циљу продужења века употребе, правци деловања развоја муниције, савремени енергетски материјали и њихова примена у производњи муниције" на Универзитету Кренфилд, Велика Британија, септембра 2013. године.

Одлуком ННВ Војне академије од 04.06.2014. године изабрана је у звање асистента за ужу научну област "Опасне материје", а реизбрана за исто звање и исту научну област на Седници ННВ Војне академије 27.04.2017. године.

Самостално је организовала и изводила практичну наставу из предмета „Карактеризација експлозивних материја“ и „Анализа и праћење стања експлозивних материја“ у летњем семестру школске 2013/2014. године на мастер академским студијама, студијски програм Војнохемијско инжењерство за припаднике Министарства националне одбране ДНР Алжир. У летњем семестру школске 2017/2018 год. на основним академским студијама је изводила практичну наставу из предмета „Основи експлозивних материја“ за студијски програм Војномашинско инжењерство.

Изјава о ауторству

Име и презиме аутора Бојана Фидановски

Број индекса 4038/2017

Изјављујем

да је докторска дисертација под насловом

Композитни материјал на бази био-обновљиве незасићене полиестарске смоле и рециклираног поли(етилен-терефталата)

- 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, 09.10.2018.



Изјава о истоветности штампане и електронске верзије докторског рада

Име и презиме аутора Бојана Фидановски

Број индекса 4038/2017

Студијски програм Инжењерство материјала

Наслов рада Композитни материјал на бази био-обновљиве незасићене полиестарске смоле и рециклираног поли(етилен-терефталата)

Ментор др Иванка Поповић, редовни професор, Универзитета у Београду, Технолошко-металуршки факултет и др Павле Спасојевић, доцент, Универзитета у Крагујевцу, Факултет техничких наука у Чачку

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, 09.10.2018.



Изјава о коришћењу

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

Композитни материјал на бази био-обновљиве незасићене полиестарске смоле и рециклираног поли(етилен-терефталата)

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).

Потпис аутора

У Београду, 09.10.2018.



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.