

Uticaj modifikacije površine vlakana drveta na mehanička svojstva kompozita polimer-drvo

SR AN D. PERIŠI, Univerzitet u Beogradu,

Tehnološko-metalurški fakultet, Beograd

MILOŠ M. PETROVI, Univerzitet u Beogradu,

Tehnološko-metalurški fakultet, Beograd

AN ELIKA Z. BJELAJAC, Univerzitet u Beogradu,

Tehnološko-metalurški fakultet, Beograd

ALEKSANDAR D. MARINKOVI, Univerzitet u Beogradu,

Tehnološko-metalurški fakultet, Beograd

DUŠICA B. STOJANOVI, Univerzitet u Beogradu,

Tehnološko-metalurški fakultet, Beograd

DEJAN D. TRIFUNOVI, Univerzitet u Beogradu,

Tehnološko-metalurški fakultet, Beograd

VESNA J. RADOJEVI, Univerzitet u Beogradu,

Tehnološko-metalurški fakultet, Beograd

Originalni naučni rad

UDC: 667.637.2

674.07:667.629.8

DOI: 10.5937/tehnika1605659P

U ovom radu izvršeno je ispitivanje uticaja modifikacije površine drvenih vlakana na mehanička svojstva kompozita poli-(metil metakrilat)(PMMA)- drvo. FTIR analiza je pokazala da je postignuta modifikacija površine drvenih vlakana, kao i da je ostvarena veza matrica-vlakno. SEM snimak površine loma uzorka takođe potvrđuje bolju adheziju vlakana i polimera u uzorku sa modifikovanim vlaknima drveta. Poboljšanje veze između drvenih vlakana i matrice omogućava veće vrstne i bolji prenos opterećenja unutar kompozita. Rezultati ispitivanja udarom kontrolisane energije pokazali su da udar sa vezujućim agensom može da poveća apsorbovanu energiju i do šest puta u odnosu na čist PMMA.

Ključne reči: drvo, PMMA, silan, mehanička svojstva, energija udara, testiranje udarom

1. UVOD

Savremeni kompozitni materijali u sve većoj meri koriste prirodna vlakna kao zamenu za obična staklena ili karbonska vlakna [1]. Pored biorazgradivosti, što je najvažnija prednost prirodnih vlakana, i njihove druge osobine poput male gustine, visoke zatezne čvrstoće, dobrih svojstava procesiranja i niskih cena eksploatacije, čine ih vrlo podobnim za ugradnju u kompozitne materijale. U velikom broju različitih vrsta kompozitnih materijala sa prirodnim vlaknima, isti se u WPC (wood-plastic composites), koji se sastoje od drvenih estica odnosno vlakana u termoplastičnoj matrici [2-4]. Zbog svoje trajnosti i biorazgradivosti,

drvena vlakna našla su upotrebu u različitim industrijskim oblastima.

Uprkos prednostima koje poseduju, problem koji se javlja u WPC kompozitima je nedostatak prilikom vezivanja hidrofilnih drvenih vlakana i hidrofobne termoplastične matrice, što za posledicu ima smanjenje jačine i žilavosti [5].

Adhezivnost kod ovih materijala se može poboljšati korišćenjem različitih vezujućih agenasa, kao što su silani, izocijanati, anhidridi maleinske kiseline i polietilen ili polipropilen [6-10]. Kada se kao kompozitna matrica koristi poli-(metil metakrilat) (PMMA) rezultuju i WPC pored dobrih mehaničkih svojstava ima i odličan estetski izgled, zbog transparentnosti PMMA, što je i primarni razlog njegove upotrebe [11, 12].

Postoje različiti pristupi u poboljšanju adhezije PMMA i drvenih vlakana, a jedan od njih je upotreba agenasa za modifikaciju. U našem istraživanju korišćen

Adresa autora: Srđan Perišić, Univerzitet u Beogradu, Tehnološko-metalurški fakultet, Beograd, Karneگیjeva 4

Rad primljen: 21.09.2016.

Rad prihvaćen: 05.10.2016.

je (3-Mercaptopropil) trimetoksisilan, zbog svoje transparentnosti.

U ovom istraživanju izvršeno je procesiranje PMMA- drvo kompozita i ispitan je uticaj modifikacije površine vlakana na mehani ka svojstva dobijenog kompozita. Udarne svojstva materijala, odnosno energija koju materijal apsorbira prilikom udara, određena su korišćenjem uređaja za testiranje udarom kontrolisane energije.

2. MATERIJALI

Kao polimerna matrica korišćen je poli- (metil metakrilat) (PMMA), (Chi-Mei, Kina). Aceton (Zorka Farma, Srbija) je korišćen kao rastvarač u PMMA rastvoru. Vlaknasto ojačanje u PMMA matrici dobijeno je upotrebom mehanički samlevene drvo-papir pulpe (drvena vlakna) (fabrika kartona Umka). Kao agens za modifikaciju površine korišćen je (3-Mercaptopropil) trimetoksisilan (MPTMS) ("Sigma-Aldrich, Co.").

3. PRIPREMA WPC UZORAKA

Tri serije uzoraka pripremljene su livenjem rastvora i potom toplim presovanjem. PMMA je sušen 12 h na 40°C i rastvoren u acetonu (10% težinski rastvor PMMA u acetonu). Prilikom pripreme uzoraka sa agensom za modifikaciju, drvena vlakna su bez prethodnog sušenja utopljena u aceton na sobnoj temperaturi i MPTMS je dodat neposredno posle intenzivnog mešanja, u skladu sa procedurom koju su patentirali P.M. Cook et al [13]. Ova smeša je direktno dodata u acetonski PMMA rastvor. Smeša je zagrejana i sušena 30 minuta na 50°C da bi se uklonio aceton. Maseni odnos PMMA i drvo-papir pulpe bio je 2:1. Dobijena smesa je mešana brzinom od 350 ob/min na "IKA RW 20 digital" i sušena na 40°C u trajanju od 24 sata.

Uzorci su procesirani metodom toplog presovanja u hidrauličkoj presi (Sojuzzagranpribor P-125, Moskva).

Izrađene su tri serije:

1) čist PMMA, 2) PMMA ojačano drvenim vlaknima, 3) PMMA ojačano drvenim vlaknima modifikovanim sa MPTMS.

Tabela 1. Parametri procesiranja uzoraka

Broj serije	m_{pmma} , g	m_w , g	m_{ua} , g	m_{wpc} , g	T , °C	t , min
1	60	/	/	60	180	60
2	40	20	/	60	180	60
3	39.2	20	0.8	60	180	60

Parametri procesiranja i sastav pojedinih serija prikazani su u tabeli 1. Podaci prikazani u kolonama tabele 1 odgovaraju masama PMMA (m_{pmma}), drvenih vlakana (m_w), vezujućeg agensa (m_{va}) i ukupnoj masi

uzorka (m_{wpc}), dok T i t predstavljaju temperaturu i vreme toplog presovanja.

Odgovarajuće kolone WPC postavljane su u elin kalup, dimenzija 100x100 mm, uz primenu pritiska 3,4 bara i zagrevanjem na 180°C. Kalup je prethodno bio obložen Teflon "MS 122 suvim mazivom", kako bi se sprečilo lepljenje uzoraka za kalup. Debljina svih uzoraka pre testiranja bila je 5±0.1mm.

4. KARAKTERIZACIJA UZORAKA

Karakterizacija dobijenih uzoraka izvedena je FTIR analizom sa KBr diskom (Hartmann & Braun, MB-serija). FTIR spektar je sniman između 4000 i 400 cm^{-1} , sa rezolucijom od 4 cm^{-1} .

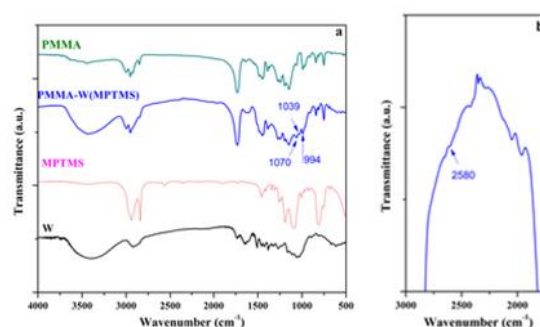
Za analizu morfologije površine loma na uzorcima je korišćen FESEM, TESCAN MIRA 3 (Brno, Češka).

Ispitivanje udarima kontrolisane energije izvršeno je pomoću uređaja HYDROSHOT HITS-P10 (Shimadzu, Japan), na kome je moguće nezavisno podešavanje brzine udara, početne pozicije udara i dubine na kojoj se udara zaustavlja. Udar HITS-P10 uređaja polusfernog je oblika, prečnika 12.7 mm.

Uzorci su fiksirani nosačima unutrašnjeg prečnika 40 mm, sa primenjenim pritiskom od 0.55 MPa. Parametri ispitivanja su bili: brzina udara od 2 m/s i sila udara od 10 kN. Podešavanjem brzine udara, moguće je kontrolisati energiju udara. Uređaj prikuplja podatke o sili, brzini i poziciji udara u zavisnosti od vremena, na osnovu programa unapred podešene energije udara.

5. REZULTATI I DISKUSIJA

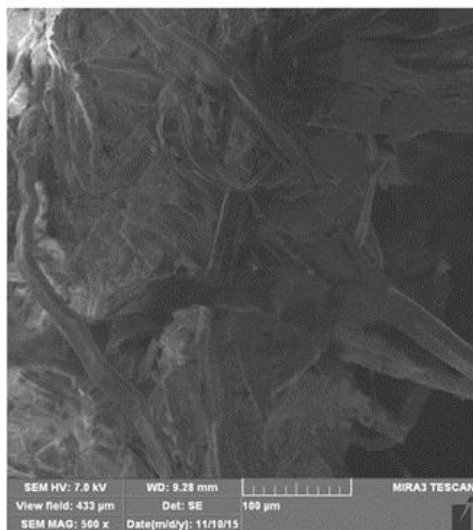
Na slici 1 prikazani su rezultati FTIR analize za: čist PMMA, MPTMS, drvo i PMMA-drvo vlakna modifikovana sa MPTMS. Svi spektri imaju pikove u okolini 3400 cm^{-1} , koji potiču od hidrosilnih grupa, kao i u okolini 1040 cm^{-1} , koji odgovara C–O vibracijama.



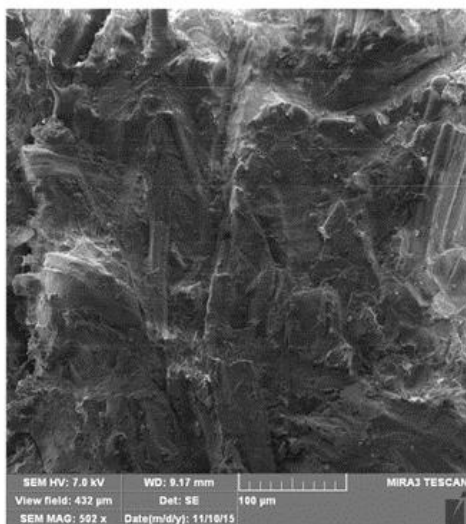
Slika 1 – FTIR spektar: a) PMMA, PMMA-drvo (MPTMS), MPTMS i drvo; b) uvećani deo PMMA-drvo (MPTMS) spektra

Na spektru PMMA-drvo (MPTMS) uočavaju se pikovi na 1070, 1039 i 994 cm^{-1} koji odgovaraju Si–

O–H i Si–O–Si grupama, dok pik na 2580 cm^{-1} odgovara istezanju S–H koja potječe iz MPTMS. Ovi rezultati ukazuju da je došlo do uspješne modifikacije i ostvarivanja veze između polimerne matrice i vlakana [14-16].



a)



b)

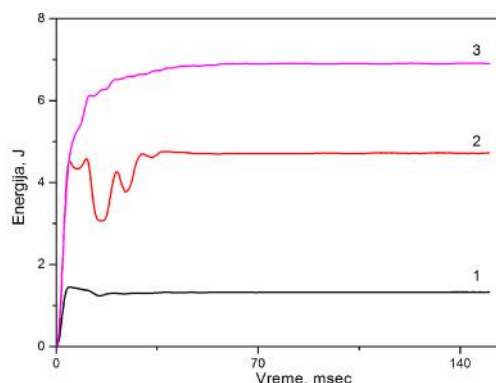
Slika 2 - SEM snimak površine loma: a) bez agensa za modifikaciju, b) sa agensom za modifikaciju

Na slici 2 predstavljene su površine loma kod uzorka bez (a) i sa modifikacijom površine (b). Dodavanjem vezujućeg agensa MPTMS u uzorak (slika 2b) postignuta je bolja veza polimerne matrice i ojačanja, što se uočava kao bolje pokrivanje vlakna polimerom.

Kako na vrstu u kompozita direktno utiče kvalitet veze između matrice i ojačanja na površini uzorka, to je na ovaj način omogućen bolji prenos opterećenja u kompozitu.

Testiranje udarom na uzorcima vršeno je uz probiranje u cilju ispitivanja uticaja strukture kompozita na udarna svojstva materijala. Slika 3 prikazuje rezultate

ispitivanja udarom kao zavisnost energije s vremenom za isti PMMA, PMMA-drvo i PMMA-drvo sa MPTMS. Ove krive pokazuju da se dodavanjem ojačanja u vidu celuloznih vlakana povećava apsorbirana energija u uzorku, dok korišćenje vezujućeg agensa u vidu MPTMS u još većoj mjeri utiče na poboljšanje mehaničkih svojstava kompozita. Upotreba MPTMS kao vezujućeg agensa povećava sposobnost kompozita da apsorbira energiju za približno 46% u odnosu na PMMA-drvo uzorak. Ukoliko se uporedi uzorak sa vezujućim agensom i isti PMMA, uočava se da je apsorbirana energija skoro 6 puta veća uz modifikaciju površine.



Slika 3 - Dijagram energija- vreme za uzorke: 1) isti PMMA, 2) PMMA-drvo, 3) PMMA-drvo sa MPTMS

6. ZAKLJUČAK

U okviru ovog rada prikazano je ispitivanje modifikacije površine vlakana u PMMA-drvo kompozitima na mehanička udarna svojstva kompozita. Po prvi put je korišćena modifikacija drvenih vlakana MPTMS zbog transparentnosti i otpornosti na zapaljivost.

Rezultati FTIR analize ukazuju da je ostvarena veza između modifikovanih drvenih vlakana i matrice. Pored toga, ispitivanjem morfologije površine preloma potvrđena je znatno bolja adhezija matrice i vlakana kao posledica ostvarivanja hemijske veze. Ispitivanje udarom kontrolisane energije potvrdilo je da je došlo i do značajnog povećanja sposobnosti materijala da apsorbira energiju i da se MPTMS može koristiti pri procesiranju WPC materijala.

7. ZAHVALNICA

Autori žele da se zahvale na finansijskoj podršci Ministarstvu prosvete, nauke i tehnološkog razvoja Republike Srbije u okviru projekta TR 34011.

LITERATURA

- [1] Sukmawan R, Takagi H, Nakagaito AN, Strength evaluation of cross-ply green composite laminates

- reinforced by bamboo fiber, *Composites Part B: Engineering*, Vol. 84, No. 1, pp. 9-16, 2016.
- [2] Bledzki AK, Faruk O, Huque M, Physico-mechanical studies of wood fiber reinforced composites, *Polymer-Plastics Technology and Engineering*, Vol. 41, No. 3, pp. 435-451, 2007.
- [3] Anžlovar A, Huski M, Žagar E, Modification of nanocrystalline cellulose for application as a reinforcing nanofiller in PMMA composites, *Cellulose*, Vol. 23, No. 1, pp. 505-518, 2016.
- [4] Balasuriya PW, Ye L, Mai YW, Mechanical properties of wood flake-polyethylene composites. Part I: effects of processing methods and matrix melt flow behaviour, *Cellulose Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, Vol. 32, No. 5, pp. 619-629, 2001.
- [5] Perisic M, Radojevic V, Uskokovic PS, Stojanovic D, Jokic B, Aleksic R, Wood-thermoplastic composites based on industrial waste and virgin high-density polyethylene (HDPE), *Materials and Manufacturing Processes*, Vol. 24, No. 10-11, pp. 1207-1213, 2009.
- [6] Polec IA, Hine PJ, Bonner MJ, Ward IM, Barton DC. Hydro and thermal stability of die drawn wood polymer composites in comparison to solid wood, *Composites Science and Technology*, Vol. 72, No. 12, pp. 1436-1442, 2012.
- [7] Gramlich WM, Gardner DJ, Neivandt DJ, Surface treatments of wood-plastic composites (WPCs) to improve adhesion, *Journal of Adhesion Science and Technology*, Vol. 20, No. 16, pp. 1873-1887, 2006.
- [8] Kim JP, Yoon TH, Mun SP, Rhee JM, Lee JS, Wood-polyethylene composites using ethylene-vinyl alcohol copolymer as adhesion promoter, *Bioresource Technology*, Vol. 97, No. 3, pp. 494-499, 2006.
- [9] Kim JP, Yoon TH, Mun SP, Rhee JM, Lee JS. Surface properties and adhesion of wood fiber reinforced thermoplastic composites, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, Vol. 302, No. 1-3, pp. 388-295, 2007.
- [10] Geng Y, Laborie MPG. The impact of silane chemistry conditions on the properties of wood plastic composites with low density polyethylene and high wood content, *Polymer Composites*, Vol. 31, No. 5, pp. 897-905, 2010.
- [11] Hoque ME, Aminudin MAM, Jawaid M, Islam MS, Saba N, Paridah MT, Physical, mechanical, and biodegradable properties of meranti wood polymer composites, *Materials & Design*, Vol. 64, pp. 743-749, 2014.
- [12] Ng LT, Garnett JL, Mohajerani S, Role of additives in wood-polymer composites. Relationship to analogous radiation grafting and curing processes, *Radiation Physics and Chemistry*, Vol. 55, No. 5-6, pp. 633-637, 1999.
- [13] Cook PM, Kelley SS, Grafted cellulose esters containing a silicon moiety, *U.S. Patent No. 5,082,914*, 1992.
- [14] Bach LG, Islam MR, Kim JT, Seo S, Lim KT, Encapsulation of Fe₃O₄ magnetic nanoparticles with poly(methyl methacrylate) via surface functionalized thiol-lactam initiated radical polymerization, *Applied Surface Science*, Vol. 258, No. 7, pp. 2959-2966, 2012.
- [15] Ouyang L, Huang Y, Cao J, Hygroscopicity and characterization of wood fibers modified by alkoxysilanes with different chain lengths, *Bio Resources*, Vol. 9, No. 4, pp. 7222-7233, 2014.
- [16] Ito S, Nishi M, Kanamori K, Nakanishi K, Kurahashi T, Matsubara S, Shimotsuma Y, Miura K, Hirao K, (3-Mercaptopropyl) trimethoxysilane-derived Porous Gel Monolith via Thioacetal Reaction-Assisted Sol-Gel Route, in *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, Vol. 18, No. 3, pp. 032003, 2011.

SUMMARY

THE IMPACT OF WOOD FIBER SURFACE MODIFICATION ON PHYSICAL PROPERTIES OF WOOD-POLYMER COMPOSITES

In this paper, the impact of wood fiber surface modification on mechanical properties of poly-(methyl methacrylate)(PMMA)-wood composite was examined. FTIR analysis has shown that the wood fiber surface modification was accomplished and that the matrix-fiber bond was established. The SEM image of the breakage surface has affirmed the improved adhesion between the fibers and the polymer in the specimen with modified wood fibers. The bond improvement between the wood fibers and the matrix results in increased hardness and a better distribution of strain within the composite. High speed impact testing results have shown that the specimen with the bonding agent can increase the absorbed energy six times when compared to the pure PMMA specimen.

Key words: wood, PMMA, Silane, mechanical properties, impact energy, impact testing