

Osnovni materijali za proizvodnju drvno-plastičnih kompozita

Basic Materials for Manufacturing Wood-Plastic Composites

Pregledni rad • Review paper

Prispjelo – received: 14. 4. 2010.

Prihvaćeno – accepted: 30. 11. 2010.

UDK: 630*863

SAŽETAK • U ovom radu sumirana su i sistematizirana dosadašnja istraživanja svojstava osnovnih materijala za proizvodnju drvno-plastičnih kompozita (engl. Wood-plastic composites – WPC). Analizirana su svojstva drvnih i polimernih materijala, te njihov utjecaj na preradivost, te fizikalna i mehanička svojstva kompozita u uvjetima uporabe.

WPC ima vrlo dobra svojstva u različitim uvjetima uporabe, te se pokazao kao jedno od rješenja problema prikladnog zbrinjavanja sve veće količine organskog i plastičnog ostatka. Specifičnosti pojedinih vrsta osnovnih drvnih i plastičnih materijala, mogućnosti njihove modifikacije i razne kombinacije omogućuju izradu različitih tipova kompozita, a time i oblikovanje krajnjih proizvoda točno određenih svojstava.

Udio sintetičkih polimera i dodataka za poboljšanje strukture kompozita ne čini ih u potpunosti ekološki prihvatljivim materijalima, no WPC materijale potrebno je unapređivati i, općenito, širiti njihovu uporabu.

Ključne riječi: drvno-plastični kompoziti (WPC), drvni i plastični osnovni materijal, svojstva drvno-plastičnih kompozita, fizikalno-mehanička svojstva

ABSTRACT • This paper summarizes and systemizes research results of the characteristics of the basic materials for manufacturing wood-plastic composites (WPC). The properties of wood and polymer materials are discussed as well as their impact on processing, physical and mechanical properties and composite properties under conditions of use.

WPCs have very good properties in different conditions of use, and they proved to be one of the solutions for proper disposal of ever increasing quantities of organic and plastic residues. Specific features of certain types of the basic organic and plastic materials, the possibility of their modification and combination of materials, enable the production of different types of composites, and also of forming final products of specific characteristics.

Due to the presence of synthetic polymers and additives for structural improvement of composites, these materials are not completely environmentally friendly, but efforts should be taken to improve the WPCs and generally to increase their use.

Key words: Wood-plastic composites (WPC), organic and plastic basic material, WPC properties, physical-mechanical properties

¹ Autori su, redom, asistent, izvanredni profesor i docent na Šumarskom fakultetu Sveučilišta u Zagrebu, Zagreb, Republika Hrvatska.

¹ Authors are assistant, associated professor and assistant professor at Faculty of Forestry, University of Zagreb, Croatia.

1. UVOD

1 INTRODUCTION

Posljedica današnjeg načina života i razvoja civilizacije jest onečišćenje okoliša zbog odlaganja velikih količina otpada koji nastaje tijekom procesa proizvodnje, te nakon odlaganja proizvoda. Važno je istaknuti da je danas prevladala spoznaja kako je otpad najčešće važan izvor visokovrijednih sirovina iz kojih se različitim postupcima recikliranja dobiva novi proizvod, jer otpad čine različite vrste materijala kao što su metal, plastika, drvo i drveni proizvodi. U drvnoj industriji tijekom prerade drva, ali i tijekom obrade u šumi, nastaje drveni otpad „bez tehničke vrijednosti“, koji je pogodan za recikliranje. Slično se može reći i za plastične materijale odnosno za plastični otpad. Plastični su materijali zapravo polimerni materijali odnosno sintetički polimeri dobiveni različitim tehnološkim postupcima sinteze, a znatno se razlikuju od prirodnih polimera (celuloze, kože, svile, vune, prirodnog kaučuka...). Kako plastični materijali imaju široku primjenu kao ambalažni materijali, kao materijali u graditeljstvu, tekstilnoj industriji, medicini itd., pojavljuju se i velike količine otpada. Osnovni nedostatak plastičnih materijala jest to što se nakon odlaganja ne uklapaju u prirodne tokove razgradnje, te dugo zaostaju nerazgrađeni u prirodi. Plastični otpad, jednako kao i drveni otpad, visoko je vrijedna sirovina za recikliranje. Jedan od pogodnih načina recikliranja jest proizvodnja drvno-plastičnih kompozita (WPC).

Posljednjih petnaestak godina u svijetu je uveden niz istraživanja s područja izrade i primjene drvno-plastičnih kompozita. Istraživan je odabir odgovarajućeg tipa osnovnog materijala (čistoga ili recikliranoga) i definiranje njihova određenog omjera, razvoj proizvodnih postupaka, ispitivanje svojstava dobivenog WPC-a, primjena i dizajn krajnjih proizvoda te njihovo prihvaćanje na tržištu. Dakle, razvoj WPC materijala ima velik broj mogućnosti u dobivanju kompozita različitih svojstava, a time i u oblikovanju i svojstvima krajnjih proizvoda. Stoga su današnja istraživanja usmjerena na točno definiranje svih parametara. Zbog povećanih zahtjeva na primjenska svojstva proizvoda razvijaju se drvno-plastični kompoziti unaprijeđenih svojstava zbog nove strukturne građe WPC-a, čija primjena omogućuje inovativniji dizajn proizvoda.

Reciklirani drveni i polimerni materijali kao osnova za izradu WPC-a jeftiniji su i samim je time veća ekonomska isplativost korištenja takvih materijala. No valja napomenuti da su takvi materijali često drugačijih, nižih svojstava u odnosu prema izvornim (čistim) materijalima, pa je nužno daljnje istraživanje i pronalaženje novih područja primjene.

2. DRVNO-PLASTIČNI KOMPOZITI

2 WOOD-PLASTIC COMPOSITES

Drvno-plastični kompoziti (WPC) kompozitni su materijali u kojima je polimerni materijal matrica u kojoj je drveni materijal dispergirani kao punilo. Riječ drvo u terminu drvno-plastični kompoziti odnosi se na

drvo kao aproksimaciju za materijale biljnoga (organ-skog) podrijetla. Pritom se pod pojmom drvo najčešće smatraju drveni produkti: drveno brašno, piljevina ili ostaci drvenastih poljoprivrednih biljaka (Klyosov, 2007). No bez obzira na mogućnosti izrade kompozita iz sekundarnih lignoceluloznih materijala, WPC se najčešće izrađuju primjenom namjenskoga ili recikliranoga cjelovitog drva listača i četinjača. Nedrvnim lignoceluloznim materijalom smatraju se vlakanca iz ostataka odrvenjelih jednogodišnjih i višegodišnjih poljoprivrednih biljaka (liko konoplje, lana, ramije, jute, kenafa; ljuskice riže; kora kokosova oraha; listovi sisala, ananasa, uljnih palmi i dr.). Općenito, duga vlakanca navedenih biljaka smatraju se vrlo dobrim punilima za WPC, no relativno se rijetko upotrebljavaju zbog svoje duljine, ali i velike higroskopnosti i neujednačenih svojstava. Polimeri su materijali velikih molekularnih masa čije se molekule sastoje od uzastopno ponovljenih osnovnih jedinica (mera), a svojstva su im uvjetovana kemijskim sastavom i strukturnom građom molekula (Carley, 1993; Janović, 1997). Uz navedene osnovne komponente WPC-a, za poboljšanja njegovih svojstava i lakoće izrade kompozita dodaju im se i različiti dodaci. Najčešće upotrebljavani dodaci su usporivači gorenja, pigmenti, omekšivači, punila i dr. (Mali i sur., 2003).

WPC možemo smatrati „pravim“ kompozitnim materijalom, sa svim svojstvima, nedostacima i prednostima osnovnih materijala od kojih su izrađeni (Sain i Pervaiz, 2008). Morfologija njihove strukture ima vrlo bitnu ulogu u definiranju njihovih uporabnih svojstava. Primjerice, izvrsna otpornost plastičnih materijala na djelovanje vlage i vode u usporedbi s drvom izravno je povezana s molekulskom strukturom plastike uporabljene za izradu kompozita i čini WPC trajnijim i atraktivnijim. Upravo su zato WPC materijali našli primjenu kao nenosivi i djelomično opterećeni dijelovi sklopova, podne i zidne obloge, vanjske fasadne obloge, elementi mostova, dijelovi za elemente interijera u avionskoj i automobilskoj industriji itd.

2.1. Drvo i drveni produkti

2.1 Wood and wood products

Drvo, odnosno drveni produkti - drveno brašno, piljevina, drvena vlakna osnovne su komponente WPC materijala. Veličina i oblik drvene komponente presudno utječu na krajnja, uporabna svojstva kompozita. Stoga je razvijen niz metoda pripreme drvnog materijala za WPC. Međutim, najkomercijalnije metode rezultiraju izradom određenih vrsta vlakana ili granulata (Clemons, 2008). Drvena vlakna dobivaju se različitim metodama koje najčešće obuhvaćaju neku vrstu mehaničkoga ili kemijskog razdvajanja cjelovitog drva. Naravno, takvi postupci pripreme drvnog materijala izravno mijenjaju njegova svojstva, a samim time mijenjaju se i svojstva gotovog WPC-a. Drvena vlakna dobro su punilo za WPC zbog velikog omjera njihova promjera i duljine zbog kojega imaju visoku čvrstoću i mogućnost dobrog prijenosa naprežanja unutar drvom ispunjene plastomerne matrice. Međutim, zbog tehnoloških problema izrade WPC-a primjenom drvnih vlakana kao

punila, ta vrsta drvnog materijala relativno se rijetko upotrebljava. Osnovni nedostatak drvnih vlakana za proizvodnju WPC-a upravo je njihova duljina koja smanjuje mogućnost tečenja drvom ispunjenog plastičnog materijala pri preradi.

Zbog navedenih razloga češće upotrebljavani oblik drvnog materijala jest drvno brašno. Termin drvno brašno donekle je višeznačan i odnosi se na drvo svedeno na sitne, razdvojene čestice, veličinom, izgledom i strukturom najbližije brašnu žitarica (Reineke, 1966). Iako se prema svemu navedenome može naslutiti da drvno brašno, zbog malog omjera duljine i promjera, nije dobro punilo plastomerne matrice pri proizvodnji WPC-a, ono sasvim udovoljava toj namjeni. Drvno je brašno jeftin materijal i tehnološki je proces proizvodnje kompozita primjenom brašna kao punila jednostavniji. Drvno se brašno najčešće dobiva dodatnim usitnjavanjem pilanskih ostataka, te iz piljevine, blanjevine i bruševine nastale kao nusprodukt pri obradi cjelovitog drva. Naravno, drvno se brašno može dobiti i recikliranjem uporabljenih gotovih drvnih proizvoda (telefonskih stupova, kolutova za kablove, otpadnih ploča iverica, vlaknatica i dr.). Iako ne postoji standardna metoda za proizvodnju drvnog brašna, osnovne faze njegove proizvodnje jesu (I) smanjenje dimenzija cjelovitog drva korištenjem različitih tipova mlinova te (II) klasifikacija dimenzija dobivenog brašna prosijavanjem ili zračna klasifikacija (Reineke, 1966). Veličina zrnaca drvnog brašna definira se otvorem oka sita i standardizirana je odrednicama normi u različitim zemljama svijeta.

Za proizvodnju WPC-a upotrebljavaju se različite vrste drvnog brašna. Njihov izbor najčešće ovisi o regionalnoj dostupnosti sirovine za njihovu proizvodnju. Od vrsta drva za proizvodnju drvnog brašna najčešće se upotrebljavaju bor, smreka, javor i hrast, no mogu se rabiti i ostale vrste. No pri izboru vrste drva za punilo, prednost bi trebalo dati vrstama s manje akcesornih tvari (ponajprije tanina), poput jele, breze i javora. Osnovni razlog za to je činjenica da su akcesorne tvari izuzetno podložne toplinskoj degradaciji. Prilikom proizvodnje kompozita, zbog primjene visoke temperature ($\approx 200\text{ }^{\circ}\text{C}$), razgrađuju se lignin i akcesorne tvari i u strukturi kompozita stvaraju se mikrošupljine. Nastale mikrošupljine smanjuju gustoću kompozita i njihova fizikalno-mehanička svojstva te su mjesto potencijalnoga biološkog napada gljiva uzročnica promjene boje i truleži. Dodatni razlog za to je činjenica što su određene akcesorne tvari lako topljive u vodi, a samim time i lako isperive, te se migracijskim i sorpcijskim procesima mogu izlužiti na površinama kompozita, na kojima nakon evaporacije ostaju tamne mrlje. Tanini su kao vodotopljivi fenolni i polifenolni spojevi posebice nepovoljni kemijski sastojci jer sa solima željeza uzrokuju pojavu izuzetno tamna obojenja na površini WPC-a. Ta je činjenica i razlog zašto pojedine vrste kompozita, posebice onih proizvedenih od hrastove drvene sirovine, potamne na mjestima pritisnutima metalnim veznim elementima (spojnicama, vijcima i čavlima). Takve se mrlje mogu odstraniti isključivo oksidacijskim procesima, odnosno uporabom sredsta-

va za čišćenje na bazi oksalne kiseline. Ta kiselina ima sposobnost redukcije, na čemu se osniva razaranje boja nastalih oksidacijom (Ljuljka, 1990).

2.1.1. Svojstva drva i drvnih produkata

2.1.1 Properties of wood and wood products

Svojstva drvnog brašna i/ili drvnih vlakana u mnogočemu su drugačija od svojstava cjelovitog drva od kojega su izrađeni. Sam postupak proizvodnje, koji se gotovo uvijek provodi pri povišenom tlaku i/ili temperaturi, mijenja kemijska svojstva površine drva, njegovu gustoću, sadržaj vode, a djelomično utječe i na higroskopnost drvene tvari. Primjerice, drvena vlakna dobivena termomehaničkim putem imaju površinu zasićenu ligninom, dok ona proizvedena kemijskim putem imaju površinu bogatu ugljikohidratima (Stokke i Gardner, 2003). Takve kemijske promjene izravno utječu na sposobnost povezivanja polarnog drva i nepolarne plastike i u konačnici određuju granice uporabljivosti WPC materijala (Zadorecki i Michell, 1989). Osim kemijskih promjena na drvo pirolitički djeluje i povišena temperatura, mijenjajući time toplinska svojstva drvnih vlakana i brašna.

2.1.1.1. Gustoća drva i drvnih produkata

2.1.1.1 Density of wood and wood products

Prosječna gustoća vrsta drva koje se komercijalno upotrebljavaju za proizvodnju drvnog punila za WPC u apsolutno suhom stanju iznosi $0,32 - 0,72\text{ g/cm}^3$. Naravno, gustoća izravno ovisi o sadržaju vode, koji pak ovisi o kombinaciji klimatskih uvjeta, vremenu sječe te vremenu i metodi skladištenja oblog drva (Simpson i TenWolde, 1999). Usitnjavanjem cjelovitog drva i njegovom preradom smanjuje se gustoća drvene tvari, pa ona iznosi $0,19 - 0,22\text{ g/cm}^3$ (Clemons, 2008). Osnovi razlog tomu je urušavanje stanične stijenske drva tijekom usitnjavanja, a pod utjecajem povišene temperature dolazi do evaporacije slobodne i dijela vezane vode. Poroznost strukture drva omogućuje njegovu kompresiju. Pod utjecajem visokog tlaka pri izradi WPC-a injekcijskim prešanjem ($\approx 160\text{ bar}$), stanična se stijenka dodatno urušava, no može se i ispuniti vezivom (polimerom). Stoga se gustoća drvene tvari može i povećati, te katkad iznosi čak $1,44 - 1,50\text{ g/cm}^3$ (Clemons, 2008).

Prednost drva, u usporedbi s anorganskim punilima, prosječne gustoće više od 2 g/cm^3 , je ta što gotovi kompoziti imaju manju masu. Ta činjenica bitan je faktor primjene WPC, posebice u specifičnim uvjetima primjene poput automobilske industrije.

2.1.1.2. Upijanje vlage

2.1.1.2 Moisture adsorption

Higroskopnost drva problem je pri proizvodnji WPC materijala. Drvno vlakance/brašno upija vlagu prije miješanja s polimerom, a i gotovi kompoziti također upijaju vlagu iz okoline. Sasvim je pogrešno razmišljati kako je drvo u strukturi WPC-a u potpunosti zaštićeno, odnosno inkapsulirano u polimernome materijalu. Izravna posljedica upijanja vlage jesu promjene strukture WPC-a, njegovo utezanje i bubrenje, što je posebice izraženo u kompozita s visokim

postotnim udjelom drva u strukturi. Apsorbirana vlaga i voda izravno se vežu na staničnu stijenku drva reduciraajući vodikove veze te time umanjujući mehanička svojstva kompozita. Primjerice, nepotpuna inkapsulacija drvnog brašna u polipropilensku matricu kompozita s 20-postotnim i 40-postotnim dodatkom drvnog brašna izraženija je u kompozita s većim udjelom drva. Stoga takvi kompoziti upijaju više vlage, što izravno narušava njihova mehanička svojstva (Stark, 2001).

Način proizvodnje drvnog brašna ili vlakana uvjetuje promjene u sadržaju vode i higroskopsnosti. Iako su primjećene, te promjene nisu tako velike, te je postotak vlage drvnog brašna otprilike jednak onome cjelovitog drva i najčešće iznosi 3 – 5 %. Navedena se vlaga (voda), sušenjem mora ukloniti prije miješanja drvnog brašna s plastikom. Što je veći postotak vlage drva u početku, veća je mogućnost nastanka potencijalno opasnih spojeva, veća je poroznost, manja je gustoća materijala i veće je upijanje vlage gotovog WPC-a. Bubrenjem drva u kompozitima pucaju veze između drva i plastike, a zbog stalnog bubrenja i utezanja drva nastaju mikropukotine u plastici te dolazi do pucanja drvnih čestica zbog ograničenog bubrenja (Morell i sur., 2006).

Navedeno se pokušava djelomično reducirati smanjenjem udjela drvene tvari u ukupnoj masi WPC-a, posebice onoga za vanjsku primjenu. Zbog čestih cikličnih promjena temperature i vlage zraka sadržaj drvene tvari takvih kompozita ograničen je na 50-65 % (Clemons, 2008).

2.1.1.3. Toplinska svojstva 2.1.1.3 Thermal properties

Toplinska svojstva drva, točnije njegova zapaljivost i gorivost, osnovni su ograničavajući činitelji njegove uporabe kao punila za WPC. Iako pirolitički procesi u drvu počinju već pri nižim temperaturama, toplinska nestabilnost drvene tvari ograničava temperaturu njegove prerade i izrade WPC-a na maksimalno 200 °C. Iznad te temperature dolazi do kidanja kemijskih veza komponenata drva, stvaranja slobodnih radikala, karbonilnih, karboksilnih i hidroperoksidnih grupa (Jirouš-Rajković i Miklečić, 2009). Samim time ograničen je izbor polimernog materijala (plastike) na one vrste koje se mogu toplinski prerađivati i oblikovati na temperaturama nižim od 200 °C (Burgstaller,

2007). Koeficijent linearnog toplinskog rastezanja (α) za drvo iznosi:

- u smjeru vlakana: $2 - 4 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$
- u smjeru okomito na vlakana:
radijalno: $25 - 30 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$
tangencijalno: $30 - 45 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$

Koeficijent linearnoga toplinskog rastezanja komercijalnog WPC-a varira između $2 - 5 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$. Iako se u prvi mah taj raspon može činiti uskim, on zapravo pokazuje da se pojedine vrste WPC-a mogu produljiti – skupiti za 250 % više od drugih vrsta (Klyosov, 2007). Ako uzmemo u obzir da drvo punilo u ukupnoj masi WPC sudjeluje s 40 – 80 %, može se zaključiti da je što je vlakno drva dulje i pravilnije orijentirano u longitudinalnom smjeru (smjeru izrade WPC-a) to manji koeficijent linearnoga toplinskog rastezanja proizvedenog kompozita. Točnije, orijentacijom vlakana drva možemo povećati/smanjiti koeficijent ekspanzije – kontrakcije. U usporedbi s ostalim komercijalnim, mineralnim punilima čiji je koeficijent $\alpha = 150 - 250 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ drvo je sasvim sigurno superioran materijal.

2.1.1.4. Mehanička svojstva 2.1.1.4 Mechanical properties

Mehanička svojstva drvnih vlakana i drvnog brašna uvelike se razlikuju ovisno o vrsti drva, starosti, geografskom podrijetlu i uvjetima rasta stabla, načinu proizvodnje (usitnjavanja drva) i sadržaju vode. No mehanička se svojstva drvnog punila prije svega razlikuju ovisno o dimenzijama drvnih čestica. Zbog velikog broja istraživanja i još većeg broja metoda ispitivanja mehaničkih svojstava drvnog punila prilično je teško usporediti podatke iz literature. U tablici 1. navedene su vrijednosti određenih mehaničkih svojstava drva, nedravnih lignoceluloznih i staklenih vlakana kao punila za WPC.

Općenito, povećanje dimenzija čestica drvnog punila povećava iznos rasteznog modula i maksimalan iznos savojne i rastezne čvrstoće WPC-a (Bouafif i sur., 2009). Stark i Berger (1997) utvrdili su da maksimalan iznos rastezne čvrstoće WPC-a raste s porastom dimenzija čestica drvnog punila do veličine čestica od 0,25 mm, nakon čega iznos rastezne čvrstoće pada. Savojna čvrstoća također raste s porastom dimenzija čestica drvnog punila. Savojni i rastezni modul prate

Tablica 1. Mehanička svojstava nekih organskih i anorganskih vlakana (izvor: Ashori, 2008)

Table 1 Mechanical properties of some organic and inorganic fibres (Source: Ashori, 2008)

Izvor vlakna <i>Fibre source</i>	Gustoća <i>Density</i> g/cm ³	Produljenje <i>Elongation</i> %	Rastezna čvrstoća <i>Tensile strength</i> MPa	Rastezni modul <i>Tensile modulus</i> GPa
pamuk / <i>Cotton</i>	1,5-1,6	7,0-8,0	287-800	5,5-12,6
juta / <i>Jute</i>	1,3	1,5-1,8	393-773	26,5
lan / <i>Flax</i>	1,5	2,7-3,2	345-1035	27,6
konoplja / <i>Hemp</i>	1,5	1,6	690	70,0
ramija / <i>Ramie</i>	1,5	1,2-3,8	400-938	61,4-128
sisal / <i>Sisal</i>	1,5	2,0-2,5	511-635	9,4-22,0
kokos / <i>Coconut coir</i>	1,2	30	175	4,0-6,0
meko drvo / <i>Soft wood</i>	1,5	-	1000	40,0
E-vlakna / <i>E-glass</i>	2,5	2,5	2000-3500	70,0
S-vlakna / <i>S-glass</i>	2,5	2,8	4570	86,0

Tablica 2. Komercijalno važni izvori prirodnih vlakana (izvor: Robson i Hauge, 1995; Maya i Thomas, 2008; Rujnić-Sokele i sur., 2004)

Table 2 Commercially important sources of natural fibres (Source: Robson and Hauge, 1995; Maya and Thomas, 2008; Rujnić-Sokele *et al.*, 2004)

Izvor vlakana / Fibre source	Vrsta / Species	Podrijetlo / Origin	Svjetska proizvodnja / World production, t
abaka / <i>Abaca</i>	<i>Musa textilis</i>	list / <i>Leaf</i>	70000
kokos / <i>Coconut coir</i>	<i>Cocos nucifera</i>	plod / <i>Fruit</i>	100000
pamuk / <i>Cotton</i>	<i>Gossypium sp.</i>	sjeme / <i>Seed</i>	18450000
lan / <i>Flax</i>	<i>Linum usitatissimum</i>	stabljika / <i>Stem</i>	830000
konoplja / <i>Hemp</i>	<i>Cannabis sativa</i>	stabiljka / <i>Stem</i>	214000
juta / <i>Jute</i>	<i>Corchorus sp.</i>	stabiljka / <i>Stem</i>	230000
kenaf / <i>Kenaf</i>	<i>Hibiscus cannabinus</i>	stabiljka / <i>Stem</i>	970000
hibiskus / <i>Roselle</i>	<i>Hibiscus sabdariffa</i>	stabiljka / <i>Stem</i>	250000
ramija / <i>Ramie</i>	<i>Boehmeria nivea</i>	stabiljka / <i>Stem</i>	100000
sisal / <i>Sisal</i>	<i>Agave sisilana</i>	list / <i>Leaf</i>	378000
drvo / <i>Wood</i>	>10.000 vrsta	stablo / <i>Stem</i>	1750000000

vrijednosti sila i jednake su distribucije. Osim dimenzija čestica drvnog punila, na konačne iznose savojne i rastezne čvrstoće, te savojnog i rasteznog modula WPC-a, utječe i postotni udio drva u strukturi kompozita. Promatranjem iznosa rastezne čvrstoće i rasteznog modula drvnog punila (vlakana i brašna) u odnosu prema iznosima istih veličina pri ispitivanju gotovog WPC-a, Stark i Rowlands (2003) zaključili su da se s povećanjem udjela punila sa 20 na 40 % navedeni modul povećava. Za drveno brašno kao punilo raste sa 2,33 na 3,87 GPa, a za drvena vlakna kao punilo sa 2,27 na 4,20 GPa. Adhikary i sur. (2008) dokazali su da se s povećanjem udjela drvnog brašna sa 40 na 50 % rastezna čvrstoća može i smanjiti (sa 11,8 na 9,5 MPa), uz minimalan porast rasteznog modula (sa 1,64 na 1,68 MPa). Do sličnih rezultata distribucije iznosa rastezne čvrstoće došli su Julson i sur. (2004), čije je istraživanje pokazalo i da savojni modul raste, dok savojna čvrstoća ostaje gotovo ista ili se neznatno smanjuje ovisno o vrsti i postotnom udjelu drvnog brašna.

Na osnovi navedenih rezultata možemo zaključiti da je drveno brašno punilo koje samo djelomično utječe na čvrstoću kompozita, dok se drvena vlakna mogu upotrebljavati ne samo kao punilo, već kao strukturni elementi čijim se dodatkom kompozitu povećavaju čvrstoća i krutost.

2.2. Nedrvni lignocelulozni materijali

2.2 Non-wood lignocellulosic raw material

Osim drvnih produkata za dobivanje WPC-a mogu se koristiti i nedrvni lignocelulozni materijali višegodišnjih poljoprivrednih biljaka koji sadržavaju vlakna. Njihova vlakanca pokazuju tendenciju stvaranja nepovoljnih agregata tijekom prerade (grušanje), slabo su termički stabilna, slabo otporna na utjecaj vlage i vode. Izrazita higroskopsnost takvih vlaknaca uzrokuje bubrenje, a samim time i stvaranje šupljina u strukturi kompozita, što u konačnici rezultira slabljenjem mehaničkih svojstava i smanjenjem dimenzionalne stabilnosti kompozita (Ashori, 2008). Obrada takvih vlaknaca hidrofobnim kemikalijama ili njihova modifikacija vinilnim monomerima omogućuje djelomično reduciranje higroskopsnosti (Gassan i Bledzki, 2000). Neke

studije (Julson i sur., 2004; Wang i sur., 2007) pokazale su da WPC proizveden primjenom pojedinih vrsta nedrvenih lignoceluloznih punila (rižine i sojine ljuskice, odrvenjela trava) imaju dosta neujednačena mehanička svojstva, posebice ako su kompoziti izloženi diferencijalnim klimatskim uvjetima. No valja napomenuti da je rastezni i savojni modul kompozita izrađenih primjenom kenafa ili konoplje kao punila znatno viši nego u kompozita s drvnim vlaknima kao punilom (Rujnić-Sokele i sur., 2004). Razlog tomu je činjenica što je rastezna čvrstoća takvih vlakana najčešće je veća od čvrstoće drvnih vlaknaca (Rowell i sur., 1997).

2.2.1. Duga prirodna vlakna

2.2.1 Long natural fibers

Duga prirodna vlakna možemo smatrati kompozitima šupljih celuloznih fibrila povezanih ligninom i hemiceluloznom matricom (Jayaraman, 2003). Iako je drvo bez sumnje najveći izvor vlakana, osim iz drva, vlakna se mogu dobiti preradom odrvenjelih jednogodišnjih i višegodišnjih biljaka, palmi, raznih vrsta trava i dijelova žitarica (tabl. 2).

Osnovna razlika između tih vlakana i vlakana drva jest njihov kemijski sastav. Iako su, poput drvnih, građena od tri osnovna elementa (celuloze, hemiceluloze i lignina), njihov udio je bitno drugačiji nego u cjelovitom drvu. Ta se razlika ponajprije odnosi na sadržaj lignina (tabl. 3).

Vlakna s većim udjelom lignina bolje reagiraju pri kemijskoj obradi, što izravno utječe na njihovu uporabu (Robson i Hauge, 1995).

Nedrvna prirodna vlakna mogu biti i do 30 puta veće duljine, barem duplo čvršća i tri puta kruća od drvnih vlakana. No takva su vlakna veće higroskopsnosti od drvnih, termički su nestabilna, velikih varijacija u kvaliteti i teža za preradu zbog stvaranja nepovoljnih agregata pri miješanju s plastikom. Velik udio lignina u njihovoj strukturi rezultira kompozitima slabo otpornima na djelovanje UV zraka zbog fotodegradacije zbog raspadanja lignina na vodo-topljive produkte, što s vremenom vodi stvaranju kromofornih funkcionalnih grupa poput karboksilnih kiselina, kinona i hidroperoksidnih radikala (Fabiyyi i sur., 2008). Termička razgradnja

Tablica 3. Kemijski sastav organskih vlakana (izvor: Robson i Hauge, 1995; Han i Rowell, 1996; Bismarck i sur., 2002)

Table 3 Chemical composition of natural fibres (Source: Robson and Hauge, 1995; Han and Rowell, 1996; Bismarck *et al.*, 2002)

Materijal / Material	Udio / Participation, %		
	Celuloza / Cellulose	Hemiceluloza / Hemicellulose	Lignin / Lignin
abaka / Abaca	56-63	15-17	7-9
juta (liko) / Jute (bast)	45-63	18-21	21-29
juta (srž) / Jute (core)	41-48	18-22	21-24
kenaf (liko) / Kenaf (bast)	44-57	22-23	15-19
kenaf (srž) / Kenaf (core)	37-49	18-24	15-21
kokos / Coconut coir	~43	<1	~45
konoplja / Hemp	57-77	14-17	9-13
lan / Flax	~65	~16	2,5
pamuk / Cotton	85-90	1-3	0,7-1,6
ramija / Ramie	87-91	5-8	~1
sisal / Sisal	47-62	21-24	7-9
slama (žitarica) / Straw (cereals)	~40	~28	~17
drvo (listaće) / Wood (deciduous)	38-49	19-26	23-30
drvo (četinjaće) / Wood (coniferous)	40-45	7-14	26-34

tih vlakana pri proizvodnji kompozita rezultira lošim organoleptičkim svojstvima, poput mirisa i boje te, manje-više, do degradacije njihovih mehaničkih svojstava. Uz navedeno, termička razgradnja rezultira nizom štetnih plinova kad se kompoziti izrađuju na temperaturama višim od 200 °C, što može prouzročiti veliku poroznost, malu gustoću i smanjenje mehaničkih svojstava (Ashori, 2008).

Uz sve navedeno, postavlja se pitanje svrsishodnosti uporabe nedrvenih vlakana za proizvodnju WPC-a. Njihova najveća prednost, uz gotovo neograničen izvor, laku nabavljivost i nisku cijenu, jest činjenica da uporaba tih vlakana rezultira kompozitima manje gustoće (mase). Automobilaska industrija naveliko se koristi tom činjenicom, tako da su pojedine tvrtke, poput Mercedes-Benz-a u svoje proizvodne procese uklopili opremanje unutrašnjosti automobila drvno-plastičnim otprescima izrađenim od zamjenske lignocelulozne sirovine (Ashori, 2008). Uporaba agrootpada (vlakana stabljika većine žitarica, ljuskica riže, kokosovih vlakana, vlakana stabljike kukuruza, ljuski kikirikija i sl.) u proizvodnji WPC-a djelomično umanjuje nedostatak drvene sirovine i otvara mogućnosti pokretanja industrije vlakana u zemljama s izuzetno malom drvnom sirovinom bazom (Panthalakal i Sain, 2007).

2.2.2. Rižine ljuskice

2.2.2 Rice hulls

Rižine ljuskice nusprodukti su prerade i čišćenja rižina zrna nakon žetve. Svojstva rižinih ljuskica po mnogočemu su posebna, no ponajprije valja istaknuti njihov kemijski sastav, koji izravno uvjetuje ostala svojstva. Kemijski sastav ljuskica riže donekle je sličan drvu, točnije, ljuskice se sastoje od 28 – 48 % celuloze, 12 – 16 % lignina, 23 – 28 % hemiceluloze i otprilike 19 % silicija, odnosno silicijeva dioksida (SiO₂) (Klyosov, 2007). Ljuskice imaju malu gustoću (manju od 150 kg/m³), nisku permeabilnost za vodu i vlagu, niski iznos ravnotežnog stanja vlage (niži od 10 % pri relativnoj vlazi zraka od 65 %), nisku vrijednost vodljivosti topline (niži od 0,036 W m⁻¹ K⁻¹), veliku otpornost na

djelovanje štetnih gljiva i dobra antikorozivna svojstva prema čeliku, aluminiju i bakru (Valchev i sur., 2009).

Lignin rižinih ljuskica bitno je drugačiji od lignina drva. Naime, lignin rižinih ljuskica i stabljike općenito ima jednake vrijednosti glavnih funkcionalnih grupa (Saipov i sur., 1983), točnije, sadržave veće količine nekondenziranih gvajacilnih jedinica u odnosu prema nekondenziranim siringilnim jedinicama te male količine p-hidroksifenilnih jedinica (Run i Sun, 2002). Upravo takav sastav, uz velik udio mineralnih tvari i silicijeva dioksida, čini tu vrstu punila za WPC mnogo otpornijom na mikrobiološku degradaciju u usporedbi s drvom. No valja napomenuti da silicijev dioksid djeluje abrazivno na metalne površine pri preradi.

Kontrolirano spaljivanje rižinih ljuskica uz prisutnost zraka rezultira nastankom tzv. bijelog pepela, koji je gotovo u potpunosti (> 95 %) silicijev dioksid, donekle sličan silika-gelu, visoke poroznosti i reaktivnosti. Takav spoj može se iskoristiti kao izvrsna osnovna sirovina za sintezu naprednih materijala poput silikon-tetraklorida, magnezijeva silicida, natrijeva silikata, zeolita i dr. Taj je spoj također izuzetno dobar izvor silicija za proizvodnju solarnih ćelija za fotona-ponske strujne generatore i poluvodiče (Genieva i sur., 2008). Godišnja proizvodnja rižinih ljuskica veća je od 8 milijuna tona, što iznosi ≈ 3,2 milijuna tona bijelog pepela (Chaudhary i sur., 2002) i stoga se rižine ljuskice češće iskorištavaju za tu namjenu. Bijeli pepeo po svojstvima je sličan mineralnim punilima za plasto-merne matrice i sve se više koristi kao punilo za plastične materijale. Pepeo rižinih ljuskica kao punilo pridonosi termičkoj stabilnosti i mehaničkim svojstvima plastičnih materijala.

WPC izrađen od polietilena i rižinih ljuskica naj-češća je vrsta kompozita azijskih proizvođača. U usporedbi s ostalim vrstama WPC-a njihov je osnovni nedostatak neotpornost na ciklične promjene temperature i vlage zraka. Povišena temperatura ubrzava upijanje vode i povećava ravnotežno stanje vlage, zbog čega mogu nastati reverzibilne i ireverzibilne deformacije, osobito u smjeru duljine kompozita (Wang i sur., 2005).

Svojna čvrstoća i krutost osjetno se smanjuju nakon cikličnog izlaganja takvih kompozita povišenim temperaturama i povišenoj vlazi zraka (Wang i sur., 2007).

2.2.3. Nusprodukti pri proizvodnji papira

2.2.3 Papermaking by products

Sporedni proizvodi (nusprodukti) pri proizvodnji papira upotrebljivi za izradu kompozita jesu nečisti ostaci pri preradi celuloze za potrebe papirne industrije. Takav materijal nije prikladan za proizvodnju papira zbog kratkih celuloznih vlakana, no sadržava iste sastojake kao i drvo od kojega je proizveden, dakle, celulozu, hemicelulozu i lignin, uz udio kalcijeva karbonata, gline i ostalih inorganskih komponenata (Klyosov, 2007). Donedavno se takav „otpad“ zbrinjavao spaljivanjem ili deponiranjem i zatrpavanjem zemljom, no istraživanjem uporabe otpada od recikliranog papira za punila plastomernih materijala otkrivena su odlična svojstva kompozita, što je otvorilo velike mogućnosti papirnoj industriji glede zbrinjavanja otpada (English i sur., 1996). Youngquist i sur. (1993) otkrili su da upotreba vlakana dobivenih od starih novina, ojačanih kalcijevim karbonatom, osigurava znatna poboljšanja svojstava kompozita proizvedenih na bazi papira i plastomerne matrice, u usporedbi s kompozitima proizvedenim s drvnim punilom. Jednom proizvedeni kompoziti iz reciklirane tiskovine (novina) naknadno se mogu reciklirati bezbroj puta bez većih promjena mehaničkih svojstva, te u tom smislu pokazuju bolja svojstva od kompozita s drvnim punilom.

Mogućnost izrade i svojstva kompozita proizvedenih od recikliranoga novinskog papira i otpada od proizvodnje papira dosad je relativno slabo istražena. Ren i Hon (1993) ispitali su učinke načina recikliranja papira, utjecaj aditiva i međusobne modifikacije na mehanička svojstva proizvedenih kompozita. Razvili su metodu direktnog povezivanja listova papira u polipropilensku matricu bez prethodne obrade, što je rezultiralo dvostruko boljim mehaničkim svojstvima nego što ih ima čisti polipropilen. Sanadi i sur. (1994) ispitali su svojstva kompozita sa 40-postotnim dodatkom recikliranog papira u polipropilensku matricu s dodatkom kompatibilizatora i bez njega. Rezultati su pokazali da je kompatibilizator ključan za bolje povezivanje plastične matrice i papirnog punila i njegovim se dodatkom izuzetno povećao iznos rastezne čvrstoće tako pripremljenih

kompozita (sa 34,1 MPa na 57 MPa). Ashori i Nourbakhsh (2009) ispitali su svojstva kompozita izrađenih od recikliranoga novinskog papira i recikliranog polietilena s dodatkom zasićenog polipropilena kao kompatibilizatora. Rezultati ispitivanja pokazali su da su svojstva takvih kompozita identična svojstvima kompozita od izvorne drvene i nedrvne sirovine.

2.3. Polimerni materijali

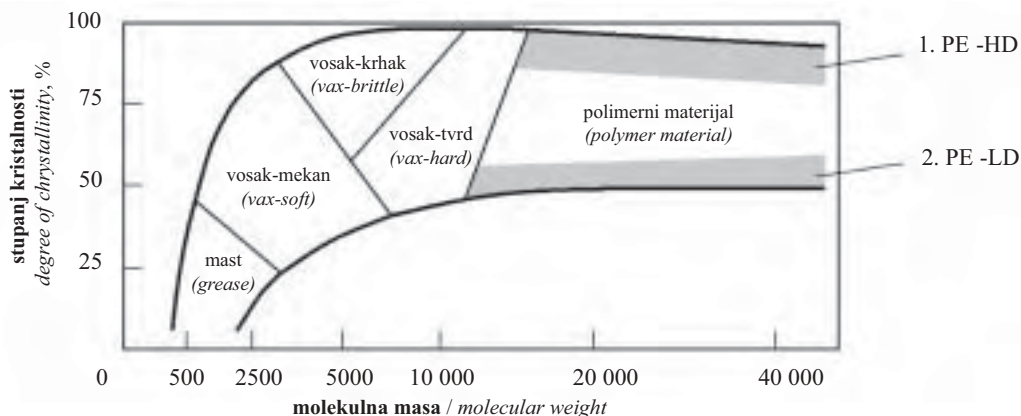
2.3 Polymer materials

Sintetički se polimerni materijali međusobno razlikuju prema kemijskom sastavu i dijele se na poliolefine, poliestere, poliamide, poliuretane, a prema strukturnoj građi makromolekule dijele se na linearne, razgranate i umrežene. Nadalje, razlikuju se prema mehaničkim svojstvima i dijele se na poliplaste (plastičnih svojstva) i elastomere (elastičnih svojstva), a poliplasti se dalje dijele na plastomere (termoplaste) i duromere (termosete). Plastomeri su linearni i razgranati polimeri koji se mogu višestruko prerađivati u taljevini (ekstrudiranjem), bez većih posljedica na svojstva, dok se duromeri uopće ne mogu ponovno prerađivati (Janović, 1997). Za proizvodnju WPC-a gotovo se isključivo rabe plastomeri, čija je temperatura prerade do 200 °C, i to najčešće polietilen, polipropilen te, u manjim količinama, polistiren. Navedeno temperaturno ograničenje nije apsolutno zbog (I) mogućnosti uporabe delignificirane celuloze, jer je lignin toplinski izuzetno osjetljiv dio drvene tvari, (II) modifikacije i ojačanja celuloznih vlakana mineralima i (III) zbog skraćanja vremena kontakta celuloze s rastopljenim polimerom u miješalicama i ekstruderima (Klyosov, 2007). Stoga se, osim navedenih polimera, za proizvodnju WPC-a mogu upotrijebiti i akrilonitril-butadienstirenski terpolimer (ABS) te poliamidi (najloni).

2.3.1. Polietilen

2.3.1 Polyethylene

Polietilen (PE) najjednostavniji je polimerni ugljikovodik, industrijski proizveden polimerizacijom etilena. Općenito, to je žilav materijal, voskastog izgleda i nepotpune prozirnosti. Jednostavna struktura makromolekule polietilena izgrađena je od osnovnih ponavljajućih jedinica etilena $(-CH_2-CH_2-)_n$, a različiti uvjeti sinteze omogućuju nastajanje različite strukture (linearni ili razgranati) i različitih veličina molekulskih masa polimera, što znatno utječe na njegova fizikalno-



Slika 1. Utjecaj molekularne mase i stupnja kristalnosti na konzistenciju polietilena (izvor: Janović, 1997)

Figure 1 Effect of molecular weight and degree of crystallinity on the consistency of polyethylene (Source: Janović, 1997)

Tablica 4. Nazivlje i gustoća temeljnih vrsta polietilena
Table 4 Terms and density of basic types of polyethylene

Naziv / Name	Kratica Abbre- viation	Gustoća Density g/cm ³
polietilen visoke gustoće <i>High-density polyethylene</i>	PE-HD	0,941 - 0,960
polietilen srednje gustoće <i>Medium-density polyethylene</i>	PE-MD	0,926 - 0,940
polietilen niske gustoće <i>Low-density polyethylene</i>	PE-LD	0,910 - 0,925
linearni polietilen niske gustoće <i>Linear low-density polyethylene</i>	PE-LLD	0,925 - 0,940
polietilen vrlo niske gustoće <i>Very low-density polyethylene</i>	PE-VLD	< 0,910

mehanička svojstva (sl. 1). Vidljivo je da PE velikih linearnih molekulskih masa lagano kristalizira.

Polietilen je po pravilu polukristalan polimer, što znači da se pri sobnoj temperaturi sastoji od dvije faze – kristalne i amorfne. Povećanjem udjela kristalne faze, odnosno stupnja kristalnosti, povećava mu se gustoća, kao i temperatura taljenja, te mu se istodobno znatno mijenjaju mehanička svojstva. Gustoća polietilena pokazatelj je odnosa kristalne i amorfne faze i neposredno određuje područje primjene pojedinih vrsta polietilena. Osnovne vrste polietilena, ovisno o granatosti makromolekula, razlikuju se po gustoći i svojstvima (tabl. 4).

Općenito, polietilen visoke gustoće upotrebljava se za proizvode velike krutosti, žilavosti i visoke kemijske postojanosti, dok se polietilen niske gustoće uglavnom upotrebljava za filmove debljine 10-250 μm, visoke savitljivosti i prozirnosti (Mlinac-Mišak, 2003). Smatra se da je gustoća PE 100-postotne amorfne strukture otprilike 0,85 g/cm³, a 100-postotne kristalne strukture 1,0 g/cm³. Stupanj kristalnosti polietilena ovisi o razgranatosti polimernog lanca i veličini molekulskih masa, za PE-HD iznosi 60-80 %, a za PE-LD 40-50 % (Klyosov, 2007).

Preradivost polietilena određuje se prema masenom protoku taljevine (engl. Melt flow rate – MFR). MFR je vrijednost (u g/10 min) koja govori kolika masa taljevine na određenoj temperaturi i pod određenim opterećenjem prođe kroz sapnicu viskozimetra zadanog presjeka u vremenu od 10 min. Maseni protok taljevine indirektna je mjera veličine molekulskih masa, pri čemu visoka vrijednost MFR-a odgovara

nižim molekulskim masama, i obrnuto. Polietilen niže molekulske mase ima viši maseni protok taljevine i uglavnom se, zbog visoke tečnosti, oblikuje postupcima injekcijskog prešanja i oslojavanja. Polietilen viših molekulskih masa zbog niže se vrijednosti taljevine (MFR) uglavnom prerađuje ekstrudiranjem (Mlinac-Mišak, 2003).

Komercijalno, za proizvodnju drvno-plastičnih kompozita upotrebljava se polietilen visoke gustoće (PE-HD) i polietilen niske gustoće (PE-LD). Polietilen niske gustoće (PE-LD) nastaje lančanom polimerizacijom etilena, radikalnim mehanizmom rasta lanca, što dovodi do vrlo velike razgranatosti makromolekula. Stoga ga karakteriziraju svojstva, kao što su žilavost, otpornost na kidanje, kiseline i alkalije, a nedostatak mu je nepotpuna prozirnost. Polietilen visoke gustoće (PE-HD) ima linearnu strukturu makromolekula, većih je molekulskih masa, sadržava velik udio kristalne faze, ima veću gustoću i talište, veće je čvrstoće i tvrdoće, no znatno je krući od PE-LD (tabl. 5).

Manja kristalnost često rezultira boljom i lakšom obradivošću te većom otpornošću površine WPC-a. Stupanj kristalnosti i priroda kristalnih područja često ovisi o brzini hlađenja izrađenog profila, što utječe na skupljanje (utezanje), lomljivost i unutarnja naprezanja WPC-a, rezultat čega je osjetljivost kompozita na oksidaciju i promjene zbog toplinske ekspanzije – kontrakcije (Klyosov, 2007). Općenito, dodatkom drvnog punila pretežno amorfnoj strukturi polimera sprečava se slobodno gibanje velikih polimernih molekula i povećava stupanj uređenosti sustava na nadmolekularnoj razini (Rials i sur., 1995). Povećanje udjela drva u strukturi kompozita povećava temperaturu staklišta, čime se smanjuje preradivost plastomerne matrice.

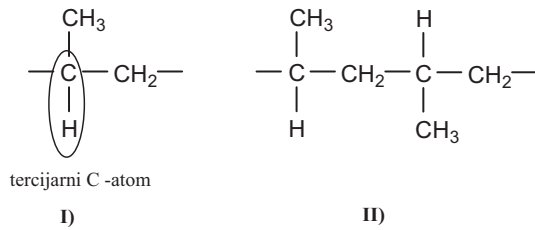
2.3.2. Polipropilen 2.3.2 Polypropylene

Polipropilen (PP) plastomer je linearnih molekula s ponavljajućim jedinicama –CH(CH₃)–CH₂–, svojstava sličnih polietilenu (tabl. 5). Odlikuju ga veća čvrstoća i krutost, otpornost na više temperature i veća prozirnost, vrlo visoka otpornost na kidanje, podatnost prilikom obrade i izuzetno ravna površina proizvedenih materijala. U usporedbi s polietilenom, polipropilen je krhak, posebice na nižim temperaturama, te toliko krut da je WPC proizveden iz polipropilena gotovo nemoguće učvrstiti čavlima i/ili vijcima, već samo uz pomoć za to predviđenih spojnika. Strukture makro-

Tablica 5. Neka svojstva najčešćih polimernih materijala (pri sobnoj temperaturi) (izvor: Clemons; prema Osswald i Mengesu, 2008)

Table 5 Some characteristics of common polymeric materials (at room temperature) (Source: Clemons (condensed from Osswald and Menges), 2008)

Vrsta polimera <i>Polymer type</i>	Gustoća <i>Density, g/cm³</i>	Rastezna čvrstoća <i>Tensile strength MPa</i>	Rastezni modul <i>Tensile modulus GPa</i>	Produljenje pri lomu <i>Elongation at break %</i>	Upijanje vode, 24 h <i>Water absorption, 24 h %</i>	Koeficijent toplinskog širenja <i>Coefficient of thermal expansion 10⁶. K⁻¹</i>	Vodljivost topline <i>Thermal conductivity W/m·K</i>
PE-LD	0,91-0,93	8-23	0,2-0,5	300-1000	<0,01	250	0,32-0,40
PE-HD	0,94-0,96	18-35	0,7-1,4	100-1000	<0,01	200	0,38-0,51
PP	0,90-0,92	21-37	1,1-1,3	20-800	0,01-0,03	150	0,17-0,22



Slika 2. Strukturna formula makromolekula polipropilena
Figure 2 Structural formula of polypropylene macromolecules

molekula polipropilena razlikuju se s obzirom na steričku orijentaciju metilnih skupina u osnovnoj ponavljajućoj jedinici propilena. Kada su stereoponavljane propilenske jedinice u polimeru raspoređene pravilno, polimer je (I) izotaktne ili (II) sindiotaktne strukture (sl. 2). Ako je taj poredak u prostoru nepravilan (nasumičan) riječ je o ataktom polipropilenu. U primjeni je najčešće 90 % izotaktni polipropilen, stupnja kristalnosti 60 – 70 %. (Janović, 1997).

Homopolimer polipropilena kristalne je strukture, uske distribucije molekulskih masa, temperature taljenja 161-165 °C. Može stvarati kopolimere, najčešće s etilenom, koji ublažava nedostatak male udarne čvrstoće i snižava temperaturu taljenja PP na 140-155 °C (Janović, 1997; Klyosov, 2007).

Za razliku od Sjeverne Amerike, gdje je PE primarna polimerna sirovina za proizvodnju WPC-a, u Europi se za tu namjenu upotrebljava PP. Poput polietilena, i polipropilen je izrazito otporan na djelovanje vode, no podložan je djelovanju UV zraka, što uvjetuje izradu kompozita s dodatkom svjetlosnih i UV stabilizatora. Razlog svjetlosne degradacije je kemijska struktura polipropilena, odnosno prisutnost tercijarnog atoma C koji nastaje vezanjem metilenske skupine na osnovni polimer i čini lako reaktivno mjesto. Stoga su polipropilen i polipropilenski kompoziti podložni svjetlosnoj i termooksidativnoj degradaciji (Jambreko*vić* i sur., 2005).

Za preradu polietilena, kao i polipropilena, odnosno za pripremu WPC-a važno je svojstvo temperatura taljenja te viskoznost. Tako vrijednost masenog protoka taljevine (MFR) za polipropilen koji se najčešće upotrebljava za ekstruziju WPC-a iznosi 2-5 g/10 min. Međutim, standardna vrijednost MFR-a za PP ne može se izravno uspoređivati sa standardnom vrijednosti MFR-a za PE zato što se ispituju i mjere na različitim temperaturama, točnije na 190 i 230 °C (Klyosov, 2007). Toplinska ekspanzija polietilena i polipropilena donekle su slične, te WPC proizveden od bilo kojega od tih dvaju polimernih materijala puže, posebice u uvjetima velikih opterećenja, pri povišenim temperaturama. To negativno svojstvo djelomično se može ublažiti pravilnim izborom organskoga ili mineralnog punila, odnosno dodavanjem aditiva kompozitima.

3. DISKUSIJA 3 DISCUSSION

U ovom su radu prikazana dosadašnja istraživanja WPC-a, kao i postignuća u pripremi drvno-plastičnih kompozita u svijetu.

Iz opsežnog pregleda literature vidljivo je da na svojstva WPC-a dominantan utjecaj imaju drveni materijali. Oni izravno utječu na preradivost, obradivost i otpornost kompozita u uvjetima uporabe, što je posebice važno za mehanički opterećene kompozite u ekstrijerima. Drvno je brašno jeftinije, dostupnije i sa stajališta tehnologije prikladnije punilo od drvnih vlakana, no primjena drvnog brašna uvjetuje izradu kompozita slabijih mehaničkih svojstava od kompozita s drvnim vlaknima kao punilom. No uporaba drvnih vlakana kao osnovnog materijala za proizvodnju WPC-a ograničena je zbog tehnoloških problema izrade kompozita s takvim punilom. Potencijalni predtretman drvnih vlakana radi smanjenja površinske energije, razvoj novih, prikladnijih kompatibilizatora i prilagodbe tehnoloških procesa proizvodnje kompozita sigurno bi rezultirali većom uporabom drvnih, ali i nedravnih vlakana kao osnovnog materijala za proizvodnju kompozita.

Nedrvna lignocelulozna vlakna kao gotovo konstantan izvor osnovnog materijala s ekološkog su stajališta izuzetno zanimljiva. Međutim, i u tome postoje određena ograničenja, prije svega zbog neujednačene kvalitete vlakana ovisno o vrsti i geografskom podrijetlu biljke, ali i zbog razlika u kvaliteti vlakana unutar strukture iste biljke. Takva su vlakna izrazito podložna svjetlosnoj degradaciji zbog neotpornosti lignina na djelovanje UV zraka. Delignifikacija drvnih i nedravnih lignoceluloznih vlakana potencijalno je dobra metoda pripreme osnovne sirovine za proizvodnju WPC-a. Poznato je da se delignifikacijom postiže veće otpornost kompozita na promjene boje pri dugotrajnoj uporabi na otvorenome (Fabi*yi*, 2007). S obzirom na to da je lignin toplinski najnestabilniji element kemijskog sastava drvene tvari, uporabom delignificirane drvene sirovine proizvedeni bi kompoziti trebali imati manje koeficijente linearnoga toplinskog istezanja. Nadalje, uporabom delignificiranoga i kemijski modificiranoga lignoceluloznog materijala proizvedeni bi kompoziti trebali imati manju gustoću i biti veće mikrobiološke otpornosti.

Rižine ljuskice specifična su vrsta nedravnoga lignoceluloznog punila za kompozite. Iako su rižine ljuskice zbog svog kemijskog sastava odnosno velikoga postotnog udjela silicijeva dioksida mikrobiološki otpornije od drva, WPC izrađen od ove sirovine neotporan je na ciklične promjene temperature i vlage zraka. Stoga je ta vrsta punila prikladnija za injekcijsko prešanje kompozita manjih dimenzija, koji nisu izloženi vanjskim klimatskim uvjetima ili su im izloženi samo djelomično. Dodatni je problem rižinih ljuskica kao punila to što pri proizvodnji WPC-a zagrijavanjem ljuskica nastaju potencijalno štetni plinovi, koji uzrokuju smanjenje gustoće i fizikalno-mehaničkih svojstava kompozita. Toplinski predtretman rižinih ljuskica na temperaturama do 200 °C promijenio bi njihovu boju, no istodobno bi smanjio naknadnu emisiju štetnih plinova pri izradi WPC-a. Ostaje upitno bi li takav predtretman uzrokovao veće upijanje vlage i vode proizvedenih kompozita. Daljnjom kemijskom modifikacijom ljuskica monomerima vinila odnosno silanom vjerojat-

no bi se smanjilo upijanje vode i povećala otpornost WPC-a na atmosferske utjecaje.

Reciklirani novinski papir i nusprodukti proizvodnje papira do sada su slabo istraživani materijali za proizvodnju WPC-a, no istraživanja su pokazala da će se tim materijalima u budućnosti sasvim sigurno morati obratiti veća pozornost. Izradom kompozita od papirne sirovine otvara se mogućnost zbrinjavanja golemih količina otpadnog papira, a kompoziti od te sirovine, uz činjenicu da se mogu ponovno reciklirati, pokazuju svojstva slična onima „klasičnih“ WPC-a od drvene i plastične sirovine. Glavni problem papira kao osnovnog materijala za proizvodnju WPC-a slaba je međumolekularna veza između papira i plastike, rezultat čega su velike promjene dimenzija kompozita. Kao i s rižinim ljuskicama taj se problem može riješiti primjenom silana, kao kompatibilizatora pri proizvodnji WPC-a (Matuana i sur., 1999).

Najčešći plastični materijal za proizvodnju WPC-a su polietilen i polipropilen, dakle, polimeri polukristalne strukture koja uvjetuje njihovu preradivost, viskoznost, gustoću i mehanička svojstva. Manja kristalnost polietilena pri proizvodnji kompozita rezultira boljom i lakšom obradivošću, ali i osjetljivošću kompozita na oksidaciju i toplinske promjene. Polietilen i polipropilen izuzetno su otporni na djelovanje vode, no polipropilen je podložan djelovanju UV zračenja, pa izrada WPC-a od tih materijala podrazumjeva dodavanje svjetlosnih i UV stabilizatora. Osnovni je problem kompozita od polietilena i polipropilena negativno svojstvo pužanja materijala u eksploatacijskim uvjetima.

4. ZAKLJUČAK 4 CONCLUSION

Životni stil modernog čovjeka u potrošačkom društvu očituje se poboljšanjem standarda, što rezultira povećanom proizvodnjom proizvoda od papira, drva i plastike, koji nakon korištenja postaju otpad. Prikladno zbrinjavanje sve veće količine otpadnog materijala sve je veći globalni problem, pri čemu se WPC nameće kao logično rješenje. WPC pokazuje vrlo dobra svojstva u različitim uvjetima uporabe, na čija svojstva dominantno utječu drveni materijali (punila). Osim drva, kao punila se upotrebljavaju i ostali nedrvni lignocelulozni materijali. Organsko podrijetlo punila uvjetuje njihova svojstva, a u konačnici i svojstva izrađenog WPC-a. Radi smanjenja prirodnih nedostataka, provode se različiti predtretmani i najčešće, kemijske, modifikacije organskih punila. Rezultati modifikacija očituju se izradom kompozita boljih svojstava primjene. Relativno niska cijena izrade, gotovo neograničena sirovinska baza, mogućnost ponovnog recikliranja kompozita i izuzetno velika mogućnost njihove primjene sigurno potvrđuju nužnost daljnjeg istraživanja i unapređivanja drvno-plastičnih kompozita, s ciljem općenitog povećanja njihove uporabe u različitim područjima suvremenog života.

5. LITERATURA 5 REFERENCES

1. Adhikary, K. B.; Pang, S.; Staiger, M. P., 2008: Dimensional stability and mechanical behaviour of wood-plastic composites based on recycled and virgin high-density polyethylene (HDPE). *Composites: Part B*, 39: 807-815.
2. Ashori, A., 2008: Wood-plastic composites as promising green-composites for automotive industries! *Bioresource Technology*, 99 (11): 4661-4667.
3. Ashori, A.; Nourbaksh, A., 2009: Characteristics of wood-fiber plastic composites made of recycled materials. *Waste Management*, 29: 1291-1295.
4. Bismarck, A.; Aranberri-Askargorta, I.; Springer, J.; Lampke, T.; Wielage, B.; Stamboulis, A.; Shenderovich, I.; Limbach, H-H., 2002: Surface Characterization of Flax, Hemp and Cellulose Fibers; Surface Properties and the Water Uptake Behavior. *Polymer Composites*, 23 (5): 872-894.
5. Bouafif, H.; Koubaa, A.; Perré, P.; Cloutier, A., 2009: Effects of fiber characteristics on physical and mechanical properties of wood plastic composites. *Composites: Part A*, 40: 1975-1981.
6. Burgstaller, C., 2007: Processing of Thermal Sensitive Materials – a case Study for Wood Plastic Composites. *Monatshefte für Chemie*, 138: 343-346.
7. Carley, J. F., 1993: *Whittington's Dictionary of Plastics*, Technomic Publishing Company Inc., Lancaster, PA.
8. Chaoudhary, D. S.; Jollands, M. C.; Cser, F., 2002: Understanding rice hull ash as fillers in polymers: A review. *Silicon Chemistry*, 1: 281-289.
9. Clemons, C., 2008: Raw materials for wood-polymer composites. In: „Wood-polymer composites“. Oksman Niska, K.; Mohini, S. (ur.), Woodhead Publishing in Materials, Cambridge, England, 1-22.
10. English, B.; Clemons, C. M.; Stark, N. M.; Schneider, J. P., 1996: Waste-wood-derived fillers for plastic. Gen. Tech. Report FPL-GTR-91, Madison WI.
11. Fabiyi, J. S., 2007: Chemistry of Wood Plastic Composite Weathering. Doctoral dissertation. University of Idaho, 1-227.
12. Fabiyi, J. S.; McDonald, A. G.; Wolcott, M. P.; Griffiths, P. R., 2008: Wood plastic composites weathering: Visual appearance and chemical changes. *Polymer Degradation and Stability*, 93: 1405-1414.
13. Ganieva, S. D.; Turmanova, S. Ch.; Dimitrova, A. S.; Vlaev, L. T., 2008: Characterization of rice husks and the products of its thermal degradation in air or nitrogen atmosphere. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 93 (2): 387-396.
14. Gassan, J.; Bledzki, A. K., 2000: Possibilities to improve the properties of natural fiber reinforced plastics by fiber modification – jute polypropylene composites. *Applied Composite Materials* 7 (5-6): 373-385.
15. Han, J. S.; Rowell, J. S., 1996: Mechanical composition of fibres. In: „Paper and Composites from Agro-Based Resources“. Rowell, R. M.; Young, R. A.; Rowell, J. (ur.), CRC, 85-132.
16. Jambreković, V.; Antonović, A.; Kljak, J.; Brezović, M., 2005: The applicability of wood and plastic composites in construction. Proceedings of: 7th International conference on wood technology, construction industry and wood protection „Wood in construction industry – Durability and Quality of Structural Wood Products“. Jambreković, V. (ur.), University of Zagreb, Faculty of Forestry, 93-98.

17. Janović, Z., 1997: Polimerizacije i polimeri. HDKI – kemija u industriji, Zagreb.
18. Jayarman, K., 2003: Manufacturing sisal-polypropylene composites with minimum fibre degradation. *Composites Science and Technology*, 63: 367-374.
19. Jirouš-Rajković, V.; Miklečić, J., 2009: Usporivači gorjenja drva. *Drvena industrija*, 60 (2): 111-121.
20. Julson, J. L.; Subbarao, G.; Stokke, D. D.; Gieselman, H. H., 2004: Mechanical Properties of Biorenewable Fiber/Plastic Composites. *Journal of Applied Polymer Science*, 93: 2484-2493.
21. Klyosov, A. A., 2007: *Wood-Plastic Composites*, John Wiley & Sons, Inc., New York.
22. Ljuljka, B., 1990: *Površinska obrada drva*. Sveučilišna naklada, Zagreb.
23. Mali, J.; Sarsama, P.; Suomi-Lindberg, L.; Metsa-Kortelainen, S.; Peltonen, J.; Vilkki, M.; Koto, T.; Tiisala, S., 2003: Woodfibre-plastic composites. 1-70.
24. Matuana, L. M.; Balatincez, J. J.; Park, C. B.; Sodhi, R. N. S., 1999: X-ray photoelectron spectroscopy study of silane-treated newsprint-fibers. *Wood Science and Technology*, 33: 259-270.
25. Maya, J. J.; Sabu, T., 2008: Biofibres and biocomposites. *Carbohydrate Polymers*, 71: 343-364.
26. Mlinac-Mišak, M., 2003: Diokijevi polietileni niske gustoće i polistireni. *Polimeri*, 24 (1): 8-10.
27. Morell, J. J.; Stark, N. M.; Pendleton, D. E.; McDonald, A. G., 2006: Durability of Wood-Plastic Composites. *Wood Design Focus*, 16 (3): 7-10.
28. Panthapulakkal, S.; Sain, M., 2007: Agro-residue reinforced high-density polyethylene composites: fiber characterization and analysis of composite properties. *Composites: Part A*, 38 (6): 1445-1454.
29. Reineke, L. H., 1966: Wood flour, U.S. Forest service research note FPL-0113. USDA Forest Service, Forest products Laboratory, Madison, WI, 1-13.
30. Ren, S.; Hon, D. N. S., 1993: Newspaper fiber-reinforced polypropylene composite. *Journal of Reinforced Plastics and Composites*, 12 (12): 1311-1322.
31. Rials, T. G.; Ysbrandy, R. E.; Wolcott, M. P., 1995: Thermal properties of woodfiber-polystyrene composites. *Proceedings of: Woodfiber-Plastic Composites Conference*. Caulfield, D. F.; Rowell, R. M.; Younquist, J. A. (ur.), Forest Products Society, WI, 180-185.
32. Robson, D.; Hague, J., 1995: A Comparison of Wood and Plant Fiber Properties. *Proceedings of: Woodfiber-Plastic Composites Conference*. Caulfield, D. F.; Rowell, R. M.; Younquist, J. A. (ur.), Forest Products Society, WI, 41-46.
33. Rowell, R. M.; Sanadi, A. R.; Caulfield, D. F.; Jacobson, R. E., 1997: Utilization of Natural Fibers in Plastic Composites: Problems and Opportunities. *Lignocellulosic – Plastics Composites*, 23-51.
34. Rujnić-Sokele, M.; Šercer, M.; Bujanić, B., 2004: Utjecaj recikliranja na mehanička svojstva drvno-plastomernog kompozita. *Polimeri*, 25 (1-2): 12-19.
35. Run, C. S.; Sun, X-F., 2002: Fractional separation and structural characterization of lignins and hemicellulose by a two-stage treatment from rice straw. *Separation science and technology*, 37 (10): 2433-2458.
36. Sain, M.; Pervaiz, M., 2008: Mechanical properties of wood-polymer composites. In: „Wood-polymer composites“. Oksman Niska, K.; Mohini, S. (ur.), Woodhead Publishing in Materials, Cambridge, England, 101-117.
37. Saipov, Z. K.; Borodina, E. V.; Abduazimov, Kh. A., 1983: A study of rice lignin. Institute of Chemistry of Plant Substances, Academy of Sciences of the Uzbek SSR, Tashkent. Prevedeno iz: *Khimiya Prirodnikh Soedinienii*, 3: 375-378.
38. Sanadi, A. R.; Young, R. A.; Clemons, C.; Rowell, R. M., 1994: Recycled newspaper fibers as reinforcing fillers in thermoplastics: Part I-Analysis of tensile and impact properties in polypropylene. *Journal of Reinforced plastics nad Composites*, 13 (1): 54-67.
39. Simpson, W.; TenWolde, A., 1999: Physical properties and moisture relations in wood. *General Technical Report FPL-GTR-113*, (3):1-24, USDA Forest Service, Forest Products Laboratory, Madison, WI.
40. Stark, N. M., 2001: Influence of Moisture Adsorption on Mechanical Properties of WoodFlour-Polypropylene Composites. *Journal of Thermoplastic Composite Materials*, 14: 421-432.
41. Stark, N. M.; Berger, M. J., 1997: Effect of particle size on properties of wood-flour reinforced polypropylene composites. *Proceedings of: Fourth International conference on woodfiber-plastic composites*. Rowell, R.; Sanadi, A. (ur.), Forest products Society, WI, 134-143.
42. Stark, N. M.; Rowlands, R. E., 2003: Effects of wood fiber characteristics on mechanical properties of wood/polypropylene composites. *Wood and Fiber Science*, 35 (2): 167-174.
43. Stokke, D. D.; Gardner, D. J., 2003: Fundamental aspects of wood as component of thermoplastic composites. *Journal of Vinyl and Additive Technology*, 9 (2): 96-104.
44. Valchev, I.; Lasheva, V.; Tzolov, Tz.; Josifov, N., 2009: Silica products from rice hulls. *Journal of the University of Chemical Technology and Metallurgy*, 44 (3): 257-261.
45. Wang, W. H.; Wang, Q. W.; Xiao, H.; Morell, J. J., 2007: Effects of moisture and freeze-thaw cycling on the quality of rice-hull-PE composite. *Pigment & Resin Technology*, 36 (6): 344-349.
46. Wang, W.; Sain, M.; Cooper, P. A., 2005: Hygrothermal weathering of rice hull/HDPE composites under extreme climatic conditions. *Polymer Degradation and Stability*, 90: 540-545.
47. Youngquist, J. A.; Myers, G. E.; Muehl, J. M.; Krzysik, A. M.; Clemons, C. M., 1993: Composites from recycled wood and plastics. Final report for U.S. Environmental Protection Agency, USDA Forest Service, Forest Products Laboratory, Madison WI.
48. Zadorecki, P.; Michell, A. J.; 1989: Future prospects for wood cellulose as reinforcement in organic polymer composites. *Polym. Composites*, 10 (2): 69-77.

Corresponding address:

Assistant NIKOLA ŠPANIĆ, BSc

University of Zagreb, Faculty of Forestry
 Department of Wood Technology
 Svetošimunska 25
 10000 Zagreb, CROATIA
 e-mail: nspanic@sumfak.hr