

# OCENA PRIMERNOSTI BUKOVE ŽAGOVINE KOT OJAČITVENE KOMPONENTE PRI PRIPRAVI TERMOPLASTIČNIH BIOKOMPOZITOV

## SUITABILITY EVALUATION OF BEECH SAWDUST AS REINFORCEMENT COMPONENT IN THE PREPARATION OF THERMOPLASTIC BIOCOMPOSITES

Janja ZULE<sup>1</sup>, Silvester BOLKA<sup>2</sup>, Janez SLAPNIK<sup>3</sup>

(1) Inštitut za celulozo in papir, Bogišičeva 8, SI-1000 Ljubljana, Slovenija, janja.zule@icp-lj.si

(2) Visoka šola za tehnologijo polimerov, Ozare 19, SI-2380, Slovenj Gradec, Slovenija, silvester.bolka@vstp.si

(3) Visoka šola za tehnologijo polimerov, Ozare 19, SI-2380, Slovenj Gradec, Slovenija, janez.slapnik@vstp.si

### IZVLEČEK

Bukovo žagovino smo uporabili kot ojačitveno komponento pri pripravi biokompozitov z uporabo polioksimetilena – POM in polimlečne kisline – PLA kot polimerne matrice. Z ekstrudiranjem in brizganjem smo pripravili materiale z različno vsebnostjo žagovine, in sicer 5, 10 in 15 ut. %. Določili smo njihove mehanske (E modul, upogibna in natezna trdnost, raztezek) in termične (tališče, steklasti prehod) lastnosti. Rezultati v primeru obeh matric kažejo, da žagovina deluje kot ojačitev za upogibne obremenitve in pri matrici POM tudi za natezne obremenitve. Dodatek žagovine v matrico POM ali PLA dvigne maksimalno temperaturo uporabe kompozitov. Nove materiale odlikuje nizka gostota, njihova glavna pomanjkljivost pa je krhkost. So dobra in cenovno ugodna alternativa kompozitom z vgrajenimi steklenimi vlakni.

**Gljučne besede:** bukova žagovina, biokompoziti, polioksimetilen, polimlečna kislina, ekstruzija, brizganje, mehanske in termične lastnosti

### ABSTRACT

Beech sawdust was used as reinforcing component for the preparation of biocomposites with polyoxymethylene – POM and polylactic acid – PLA as polymer matrix. Materials with different portions of sawdust, e.g. 5, 10 and 15 wt. %, were prepared by using extrusion and injection techniques. Their mechanical (E modulus, flexural and tensile strength and strain) as well as thermal (melting point, glass transition) properties were determined. The results indicate that sawdust acts as reinforcement of the composites in the case of flexural stress and also tensile strength by POM matrix. Addition of sawdust to POM and PLA increases maximal temperature of biocomposite utilization. The main advantage of new materials is low density. Despite their brittleness they are convenient, low-cost alternatives to composites reinforced with glass fibres.

**Key words:** beech sawdust, biocomposites, polyoxymethylene, polylactic acid, extrusion, injection, mechanical and thermal properties

GDK 839.811:176.1Fagus sylvatica L.(045)=163.6  
DOI 10.20315/ASetL.110.2

Prispelo / Received: 19.09.2016  
Sprejeto / Accepted: 18.11.2016

## 1 UVOD

### 1 INTRODUCTION

Okoljska ozaveščenost in trajnostna naravnost vseh vej gospodarstva narekujeta boljše izrabo naravnih virov, zato je v zadnjih letih vse več raziskav namenjenih obnovljivim lignoceluloznim materialom, kakršni so npr. ostanki ali stranski produkti lesno predelovalne panoge in kmetijstva. Mednje prištevamo predvsem skorjo, lesne odrezke, poškodovan les, žagovino, lesno moko, star papir, papirniški mulj, stebela žit in drugih enoletnih rastlin ter različne olupke oz. ostanke kmetijskih pridelkov. Njihova skupna značilnost je, da vsebujejo celulozna vlakna ter spremljajoče komponente, in sicer hemiceluloze, lignin in ekstraktive. Znatno del razpoložljive (odpadne) biomase se uporablja kot energent ali za kompostiranje, kar pa

ni optimalna rešitev. Postopni prehod v bio-osnovano gospodarstvo predvideva zamenjavo fosilnih surovin z naravnimi materiali, ki so obnovljivi, reciklabilni in biorazgradljivi (Sanjay in sod., 2016, Babu in sod., 2013). Ena izmed najobetavnejših možnosti razvoja novih biomaterialov iz presežne biomase je sinteza termoplastičnih biokompozitov. Slednje sestavljajo rastlinska celulozna vlakna, termoplastični polimeri in v manjši meri različni dodatki kot npr. modifikatorji, spojitveni reagenti, biocidi, UV stabilizatorji, pigmenti itd. Osnova je polimerna matrica, ki je termoplastični polimer iz fosilnih (polietilen – PE, polipropilen – PP, polivinilklorid – PVC, polioksimetilen – POM) ali obnovljivih virov (polimlečna kislina na osnovi rastlinskega škroba – PLA), medtem ko celulozna vlakna služijo kot ojačitvena faza (Graupner in sod., 2009). Največkrat se

pri pripravi uporabljajo lesna vlakna, novo nastale materiale pa imenujemo lesno plastični kompoziti (WPC – Wood Plastic Composites). WPC-ji lahko vsebujejo tudi do 80 ut. % lesa, in sicer v obliki iveri, vlaken, vlakninskih fragmentov ali lesne moke. Njihove kemijske in fizikalne lastnosti so odvisne od komponent, ki jih sestavljajo. Lesna vlakna so izrazito hidrofilna, zato absorbirajo vlago iz okolja in pri tem nabrekajo, kar pa negativno vpliva na dimenzionalno stabilnost in pospešuje mikrobiološki razkroj. Če vlakna vgradimo v hidrofobno polimerno matrico, lahko bistveno znižamo navzemanje vlage in upočasnimo ali preprečimo razkroj. Hkrati dodatek lesnih gradnikov poveča togost novo nastalega materiala. Bistvena pri pripravi novih materialov je učinkovita medfazna povezava med hidrofилnimi lesnimi delci in hidrofobnim termoplastičnim polimerom. To lahko dosežemo tako, da površino lesnih vlaken hidrofobiramo, kar pomeni, da reaktivne hidroksilne skupine zaestriramo in s tem povečamo kemijsko afiniteto med fazami, ali pa dodamo spojivne reagente, ki tvorijo kemijske vezi oz. mostičke med obema komponentama. Termoplastični biokompoziti z vgrajenimi lesnimi delci so primerljivi s sintetičnimi kompoziti, kjer imajo vlogo ojačitvene faze, na primer steklena vlakna. Prednost lesnih vlaken v primerjavi s steklenimi je, da so razpoložljiva (obilje neizkoriščene biomase), obnovljiva, cenejša, lahka (nizka gostota) in močna, slaba stran pa, da so termično dokaj nestabilna, kar pomeni, da temperatura pri pripravi biokompozita ne sme preseči 200 °C (Arpitha in sod., 2014, Satyanarayana in sod., 2009). Biokompoziti se predelejujejo enako kot osnovni polimeri oz. matrični material s pomočjo uveljavljenih postopkov, kot so npr. ekstrudiranje in brizganje (Väisänen in sod., 2016, Teuber in sod., 2016, Jawaid in Abdul Khalil, 2011, Gurunathan in sod., 2015, Joshi in sod., 2004). Novo nastali materiali se uporabljajo v avtomobilski industriji za izdelavo notranjih delov (armaturne plošče, obloge vrat), za izdelavo ohišja različnih gospodinjskih aparatov, proizvodnjo predmetov za široko potrošnjo, šport in rekreacijo, embalaže, medicinskih pripomočkov in kot filament za 3D-tisk. So velik potencial v prihodnosti, saj je osnovni namen učinkovitejša izraba biomase, znižanje proizvodnih stroškov, zmanjšanje okoljskih vplivov in povečanje ekonomičnosti različnih industrijskih panog (Koronis in sod., 2013, Kim in sod., 2008, Oksman in sod., 2003, Chandramohan in Bharanichandar, 2013)

Bukev je v srednji Evropi zelo razširjena drevesna vrsta, katere les ima tudi precejšen tehnološki pomen. Kot ostanek oz. stranski produkt predelave nastajajo sekanci, žagovina in lesni prah, ki se danes uporabljajo tako za izdelavo ivernih in vlaknenih plošč kakor tudi

za energetske namene (v obliki briketov) ali kot stelja pri vzreji živali. Ena izmed možnosti porabe preostale biomase je tudi vgraditev lesnih delcev v polimerno matrico in s tem razvoj novih materialov z izboljšanimi kemijskimi, mehanskimi in mikrobiološkimi lastnostmi in posledično širokim spektrom uporabnosti (Bodirlau in sod., 2008, Schirp. in sod., 2014).

Namen naše raziskave je bil ugotoviti, ali je bukova žagovina primerna ojačitvena komponenta v polimernih matrikah, in sicer v polioksimetilenu – POM, ki je fosilnega izvora, in polimlečni kislini – PLA, kot alternativni, biorazgradljivi matrici naravnega izvora.

## 2 MATERIALI IN METODE

### 2 MATERIALS AND METHODS

#### 2.1 Materiali

##### 2.1 Materials

Bukovo žagovino smo dobili iz podjetja Profiles, kjer pri proizvodnji moznikov nastaja precejšnja količina ostankov, ki jo uporabljajo za izdelavo briketov za energetske namene. Žagovina je bila pred uporabo shranjena v skladišču pri temperaturi okrog 18 °C. Za pripravo termoplastičnih polimerov je bila uporabljena žagovina v nespremenjeni obliki.

Prva matrica je bil polioksimetilen (POM) fosilnega izvora proizvajalca Ticona s trgovsko oznako Hostaform C 9021. Material je namenjen za brizganje in ima visoko trdnost in togost. Gostota materiala je 1,41 g/cm<sup>3</sup>, natezni E modul 2,85 GPa, napetost tečenja 64 MPa, MVR (190 °C/2,16 kg) je 8 cm<sup>3</sup>/10 min.

Druga matrica je bila polimlečna kislina (PLA) proizvajalca NatureWorks s trgovsko oznako Ingeo 2003D. Material je bioosnovan in biorazgradljiv na industrijskem kompostu. Gostota materiala je 1,24 g/cm<sup>3</sup>, natezni E modul 3,50 GPa, napetost tečenja 60 MPa, MFR (210 °C/2,16 kg) je 6 g/10 min.

#### 2.2 Metode

##### 2.2 Methods

###### 2.2.1 Kemijska analiza žagovine

###### 2.2.1 Chemical analysis of sawdust

V žagovini smo določili naslednje parametre: suho snov, pepel, celulozo, hemicelulozo, lignin, hidrofilne in hidrofobne ekstraktive. Žagovino smo pred analizo zmelili v laboratorijskem mlinčku do lesne moke. Vse analize smo opravili v dveh ponovitvah, rezultati so povprečne vrednosti.

###### 2.2.1.1 Suha snov in pepel

###### 2.2.1.1 Dry matter and ash

Vsebnost suhe snovi smo določili v skladu s SIST EN 14346. Vrednosti vseh drugih parametrov, ki smo jih

določali, smo preračunali na suho maso žagovine.

Pepel smo določili s sežigom pri 525 °C v skladu s TAPPI T211-12. Izrazili smo ga kot % v suhi žagovini.

#### 2.2.1.2 Ekstraktivi

##### 2.2.1.2 Extractives

5 g vzorca smo ekstrahirali osem ur s heksanom na aparatu Soxhlet. Dobljeni ekstrakt smo posušili na rotavaporju in nato še pri 105 °C ter stehali. Ekstrakcijo smo nadaljevali z acetonom v enakih eksperimentalnih razmerah. Vsebnost heksanskega ekstrakta (lipofilni ekstraktivi) in acetonskega ekstrakta (hidrofilni ekstraktivi) smo podali kot % v suhi žagovini. Ekstrakcije so potekale pri temperaturi 80 °C.

#### 2.2.1.3 Celuloza

##### 2.2.1.3 Cellulose

Za kvantitativno določitev vsebnosti celuloze smo uporabili Kürschner-Hofferjevo metodo. 1 g vzorca, ki smo ga predhodno ekstrahirali z acetonom, smo zmešali s 25 ml nitracijske zmesi (20 ml 65 % HNO<sub>3</sub> in 80 ml etanola) in eno uro segrevali na vodni kopeli pod refluxom. Po tem času smo odstranili nitracijski reagent in dodali svežega ter ponovili postopek. Po treh zaporednih ponovitvah smo zmes prefiltrirali skozi steklen filtrni lonček srednje gostote, trden preostanek pa temeljito sprali z etanolom in vročo vodo, posušili pri 105 °C in stehali. Vsebnost celuloze smo izrazili kot % v suhi žagovini.

#### 2.2.1.4 Hemiceluloza

##### 2.2.1.4 Hemicellulose

Hemicelulozo smo določili v skladu z metodo TAPPI 149-75. 0,5 g predhodno ekstrahirane vzorca smo dodali 60 ml vode, 100 µl ledocetne kisline in 0,5 g natrijevega klorita in stresali eno uro pri 70 °C. Po tem času smo dodali 100 µl ledocetne kisline in 0,5 g natrijevega klorita ter ponovno segrevali v enakih razmerah z občasnim mešanjem. Po treh zaporednih ponovitvah smo zmes ohladili in trden preostanek (holoceluloza)

prefiltrirali skozi steklen filtrni lonček srednje gostote. Sledilo je spiranje z vročo vodo, sušenje pri 105 °C in tehtanje. Vsebnost hemiceluloze smo izračunali tako, da smo od vsebnosti holoceluloze odšteli predhodno določeno celulozo. Vrednost smo izrazili kot % v suhi žagovini.

#### 2.2.1.5 Lignin

##### 2.2.1.5 Lignin

Lignin smo določili kot Klasonov lignin po predhodni ekstrakciji z acetonom, v skladu s TAPPI T222-11. 2 g vzorca smo dodali 40 ml 72 % žveplene kisline, ki je pri sobni temperaturi razkrojila (hidrolizirala) celulozo in hemicelulozo. Po dveh urah smo vzorcu dodali toliko vode, da se je znižala koncentracija kisline na 3 %. Zmes smo pustili vreti štiri ure, potem smo jo prefiltrirali skozi steklen filtrni lonček srednje gostote. Filtrni preostanek smo sprali z vročo vodo, posušili pri 105 °C in stehali. Vsebnost lignina smo podali kot % v suhi žagovini.

#### 2.2.2 Priprava kompozitnih materialov

##### 2.2.2 Preparation of composite materials

Pri izdelavi biokompozita smo spreminjali delež žagovine od 5 ut. %, 10 ut. % do 15 ut. %. Kot referenco smo uporabili čisto matrico. Sestava serij je predstavljena v preglednici 1.

Sestavine za posamezne serije vzorcev smo zmešali v pravilnem razmerju in ekstrudirali na dvopolžnem ekstruderju Labtech LTE 20-44 s premerom polža 20 mm in L:D razmerjem 44:1. Hitrost polžev je bila 100 obr/min, temperatura cilindra od 160 °C (vstopna cona) do 175 °C (šoba). Kompozite smo ekstrudirali skozi okrogli šobi premera 3 mm, filament smo vodili skozi vodno kopel in takoj granulirali na dolžino okoli 4 mm. Dobljeni granulati biokompozita smo uporabili za brizganje.

Material smo pred brizganjem osušili do vlažnosti pod 0,02 %. Brizganje vseh serij smo opravili na brizgalnem stroju Krauss Maffei 50-180 CX, s premerom

**Preglednica 1:** Sestava serij za ekstrudiranje

Serija / Series	Matrica / Matrix	Matrica [ut. %] / Matrix [wt.%]	Žagovina [ut. %] / Sawdust [wt.%]
1	POM	100	0
2	POM	95	5
3	POM	90	10
4	POM	85	15
5	PLA	100	0
6	PLA	95	5
7	PLA	90	10
8	PLA	85	15

**Table 1:** Composition of series for extrusion

polža 30 mm in zapiralno silo 500 kN. Uporabili smo dvognezdno orodje s hladnim dolivnim kanalom in oblikama, skladnima s standardoma ISO 527, oblika 1BA (natezni test in DMA test) in ISO 178 (upogibni test). Pri POM-matrici so bile temperature cilindra od 165 °C (vstopna cona) do 180 °C (šoba), hitrost brizganja 50 mm/s, protitlak pri plastificiranju 75 barov, obrati plastificiranja 20 obr/min, temperatura orodja 80 °C, čas hlajenja 15 s. Pri PLA-matrici so bile temperature cilindra od 160 °C (vstopna cona) do 170 °C (šoba), hitrost brizganja 50 mm/s, protitlak pri plastificiranju 250 barov, obrati plastificiranja 50 obr/min, temperatura orodja 30 °C, čas hlajenja 25 s.

### 2.2.3 Karakterizacija kompozitov

#### 2.2.3 Characterization of composites

Za karakterizacijo smo uporabili dinamično mehansko analizo (DMA), natezne in upogibne teste ter ultra hitro diferenčno dinamično kalorimetrijo (Flash DSC).

#### 2.2.3.1 Dinamična mehanska analiza (DMA)

##### 2.2.3.1 Dynamic mechanical analysis (DMA)

DMA-teste smo napravili na instrumentu Perkin Elmer DMA 8000. Vzorce smo segrevali od sobne temperature do 150 °C (pri POM-matrici) oz. do 100 °C (pri PLA-matrici) s hitrostjo segrevanja 2 °C/min, pri frekvenci 10 Hz in amplitudi 50 µm (pri POM- matrici) oz. 20 µm (pri PLA-matrici). Za vsak vzorec smo izmerili dve paralelki in izračunali povprečne vrednosti.

#### 2.2.3.2 Upogibni in natezni testi

##### 2.2.3.2 Flexural and tensile tests

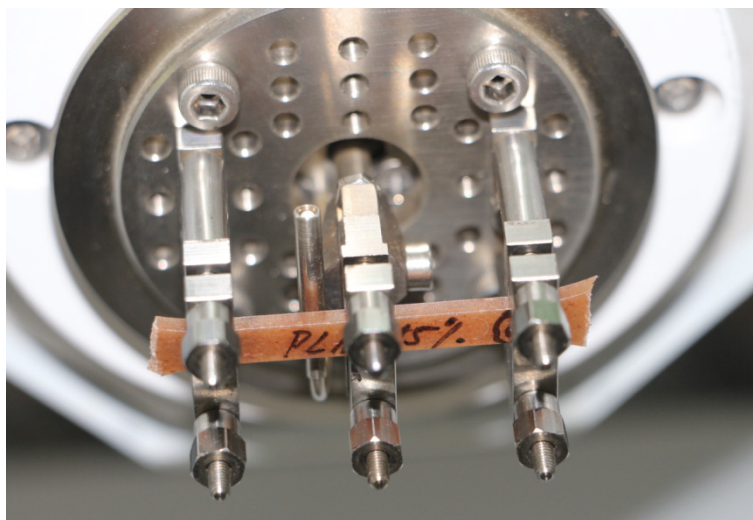
Upogibne in natezne teste smo napravili na trgalnem stroju Shimadzu AG-X plus 10kN. Pri upogibnem

testu je bila podporna razdalja 64 mm, hitrost obremenitve pa 2 mm/min. Pri nateznem testu je bil razmik čeljusti 50 mm, hitrost obremenitve do raztežka 0,25 % je bila 1 mm/min, nad 0,25 % do pretrga pa 50 mm/min. Testi so bili opravljeni v skladu z ISO 527 in ISO 178. Pri vsakem vzorcu smo izmerili pet paralelek in izračunali povprečne vrednosti.

#### 2.2.3.3 Ultra hitra diferenčna dinamična kalorimetrija (Flash DSC)

##### 2.2.3.3 Ultra-fast differential scanning calorimetry (Flash DSC)

Meritve z ultra hitro DSC smo opravili na kalorimetru Mettler Toledo Flash DSC 1. Pri meritvah kompozitov s POM-matrico smo hitrost segrevanja in ohlajanja spreminjali od 1 °C/s do 1.000 °C/s (1 °C/s, 2 °C/s, 5 °C/s, 10 °C/s, 20 °C/s, 50 °C/s, 100 °C/s, 200 °C/s, 500 °C/s in 1.000 °C/s). Tako smo simulirali ohlajanje v orodju za brizganje po celotnem prečnem preseku brizganega kosa. Pri meritvah kompozitov s PLA-matrico smo vzorce starali pri 90 °C 100s, potem smo jih ohladili do 15 °C (-1.000 °C/s), segreli na 120 °C s 1.000 °C/s, sledil je izotermni segment pri 120 °C 600s (kristalizacija), ohlajanje -1.000 °C/s do 15 °C in segrevanje do 200 °C s 1.000 °C/s. To segrevanje smo vrednotili. Na koncu metode je sledilo ohlajanje (-1.000 °C/s) in segrevanje (1.000 °C/s), da smo dobili povsem amorfen material pri segrevanju. Te meritve smo uporabili za izračun zatehte vzorcev, ki smo jo izračunali glede na utežni delež matrice in spremembo specifične toplote pri čisti PLA-matrici ( $\Delta c_p = 0,5 \text{ J/gK}$ ). Utežni delež matrice smo pomnožili s spremembo specifične toplote za čisto PLA-matrico in tako dobili spremembo specifične toplote za posamezen kompozit s PLA-matrico. Za entalpijo taljenja 100-odstotnega kristaliničnega PLA smo vzeli vrednost 135 J/g.



**Slika 1:** Vzorec s PLA-matrico in 15 ut. % žagovine na DMA

**Fig. 1:** Sample with PLA matrix and 15 wt.% sawdust on DMA

### 3 REZULTATI IN RAZPRAVA

#### 3 RESULTS AND DISCUSSION

Rezultati kemijske analize bukove žagovine so zbrani v preglednici 2.

Iz preglednice je razvidno, da ima bukova žagovina tipično kemijsko strukturo lesa listavcev z dokaj nizko vsebnostjo lignina in ekstraktivov, kar hkrati tudi pomeni, da med skladiščenjem lesa ni prišlo do kemijskih sprememb in mikrobiološkega razpada (Stenius, 2000).

Upogibne karakteristike kompozitov s POM in PLA matrico so predstavljene v preglednici 3.

Razvidno je, da se z višanjem dodatka žagovine višata upogibni E modul in upogibna trdnost, raztezek pri upogibni trdnosti pa pada. Glede na čisti POM se E modul s 15 ut. % dodane žagovine zviša za 38 %, upogibna trdnost za 11 %, povese pri upogibni trdnosti se

zmanjša za 14 %. Glede na čisti PLA se E modul s 15 ut. % dodane žagovine zviša za 25 %, upogibna trdnost za 5 %, povese pri upogibni trdnosti se zmanjša za 13 %. Pričakovano je razlika v povišanju togosti in trdnosti pri kompozitih s PLA-matrico nižja, ker je manjša razlika v trdnosti in togosti čiste matrice in vlaken.

Rezultati kažejo, da pri upogibnem testu dodatek žagovine zviša tako upogibno trdnost kot togost, hkrati se upogib pri upogibni trdnosti zmanjša, kar pomeni, da žagovina deluje kot ojačitev za upogibne obremenitve tako pri POM- kot PLA-matrici. Hkratno zvišanje togosti in trdnosti bi lahko pomenilo izotropno usmerjenost vlaken v brizganih testnih kosih, kar pomeni, da so bila vlakna pri ekstruziji in brizganju naključno drobljena in zmanjšana v nepravilne oblike.

Rezultati nateznih meritev kompozitov s POM in PLA so zbrani v preglednici 4.

**Preglednica 2:** Sestava bukove žagovine

Komponenta / Component	Vsebnost / Content (%)
Celuloza / Cellulose	43,6
Hemiceluloza / Hemicellulose	34,8
Lignin / Lignin	20,3
Heksanski ekstrakt / Hexane extract	0,11
Acetonski ekstrakt / Acetone extract	0,59
Pepel / Ash	0,46

**Table 2:** Composition of beech sawdust

**Preglednica 3:** Rezultati upogibnih testov

Serija / Series	E modul / E modulus [GPa]	Upogibna trdnost / Flexural strength [MPa]	Poves pri upogibni trdnosti / Flexural strain at flexural strength [%]
1	2,38	81,55	7,1
2	2,74	86,60	7,0
3	3,05	88,60	6,5
4	3,28	90,51	6,1
5	3,49	93,29	3,6
6	3,82	95,58	3,6
7	4,19	97,19	3,3
8	4,37	98,21	3,1

**Table 3:** Results of flexural tests

**Preglednica 4:** Rezultati nateznih testov

Serija / Series	E modul / E modulus [MPa]	Napetost tečenja pri natezni obremenitvi / Tensile yield strength [MPa]	Raztezek pri pretrgu / Strain at break [%]
1	2,26	61,69	40,15
2	2,84	51,81	7,32
3	2,86	55,45	5,64
4	3,36	58,14	4,58
5	3,44	71,79	5,08
6	3,49	67,14	3,68
7	3,67	68,85	3,25
8	4,32	67,57	2,93

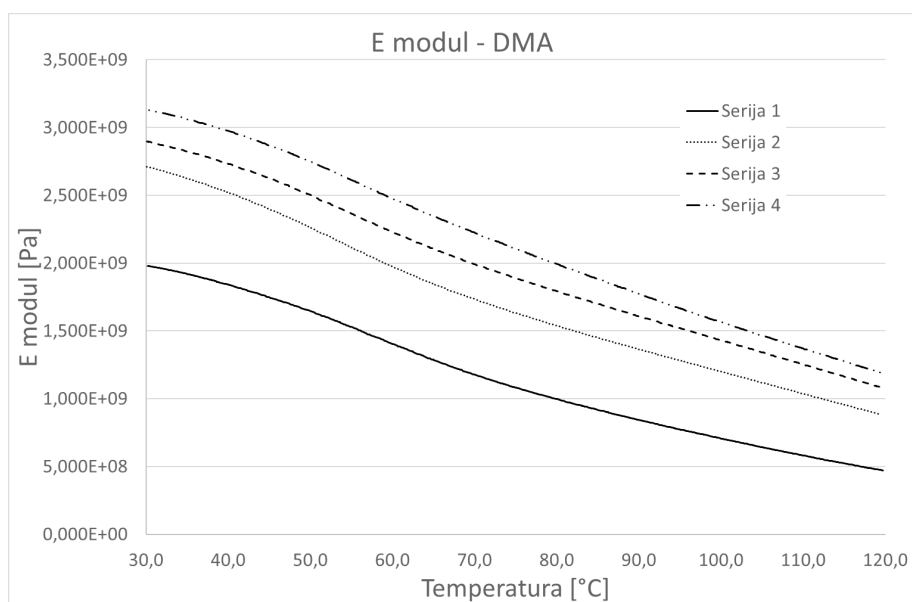
**Table 4:** Results of tensile tests

Rezultati nateznih testov kažejo, da se z višanjem dodatka žagovine viša natezni E modul, medtem ko napetost tečenja pri natezni obremenitvi drastično pade že pri 5 ut. % dodane žagovine, potem z višanjem dodatka žagovine napetost tečenja pri natezni obremenitvi narašča, raztezek pri pretrgu pa pada. Glede na čisti POM se E modul s 5 ut. % in 15 ut. % dodane žagovine zviša za 26 % in 49 %, napetost tečenja pri natezni obremenitvi je nižja za 16 % in 6 %, raztezek pri pretrgu se zmanjša za 82 % in 89 %. Glede na čisti PLA se E modul s 5 ut. % in 15 ut. % dodane žagovine zviša za 1% in 26 %, napetost tečenja pri natezni obremenitvi pade za 7 % in 6 %, raztezek pri pretrgu se zmanjša za 28 % in 42 %.

Razvidno je, da pri nateznem testu dodatek žagovine zviša togost, hkrati se trdnost in raztezek pri pretrgu zmanjšata, kar pomeni, da žagovina deluje kot ojačitev, ki z višanjem dodanega deleža postaja vedno bolj kompatibilna s POM-matrico, medtem ko na kompatibilnost pri PLA-matrici višanje dodatka žagovine nima vpliva. Potrjujejo se rezultati upogibnega testa, da je bila pri predelavi žagovina naključno drobljena in zmanjšana v nepravilne oblike predvsem s protitlakom pri plastificiranju, zato je razlika pri PLA-matrici veliko manjša kot pri POM-matrici.

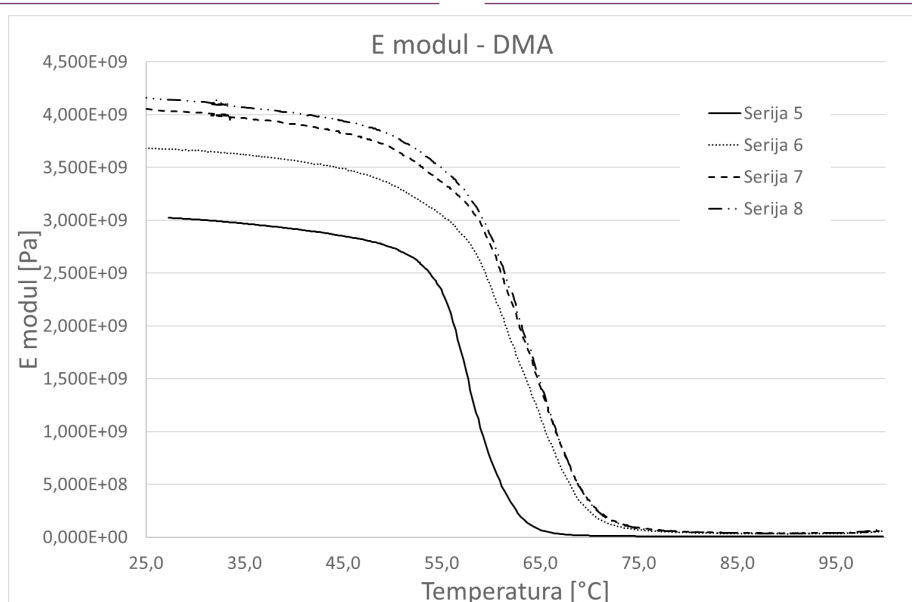
Rezultati dinamične mehanske analize (DMA) so prikazani na slikah 2, 3 in 4.

Dodatek žagovine zviša dinamični upogibni E mo-



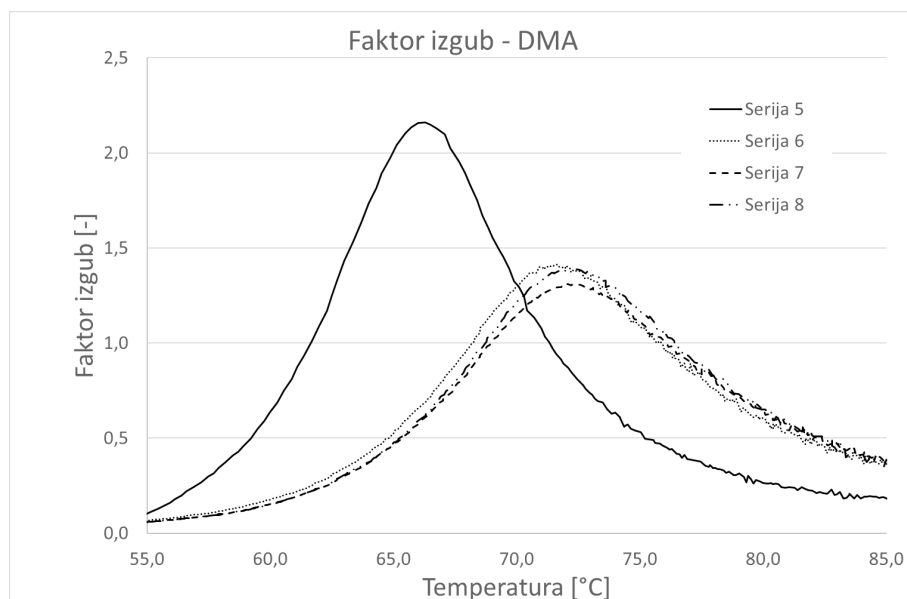
**Slika 2:** Dinamični upogibni E modul, izmerjen na DMA za POM-matrico

**Fig. 2:** Storage modulus measured on DMA for POM matrix



**Slika 3:** Dinamični upogibni E modul, izmerjen na DMA za PLA-matrico

**Fig. 3:** Storage modulus measured on DMA for PLA matrix



**Slika 4:** Faktor izgub, izmerjen na DMA za PLA-matrico

dul v temperaturnem območju od 25 °C – 120 °C za kompozite s POM-matrico, pri kompozitih s PLA-matrico se dinamični upogibni E modul zviša do konca območja steklastega prehoda.

Zvišanje dinamičnega upogibnega E modula je pri kompozitih z dodatkom 15 ut. % žagovine tako s POM-kot s PLA-matrico višje od ene dekade. Steklasti prehod (vrh faktorja izgub) se pri kompozitih z dodatkom žagovine neodvisno od količine dodane žagovine zviša s 66 °C pri čistem PLA na 72 °C, kar je skladno s povišanjem dinamičnega upogibnega E modula in nakazuje, da deluje dodatek žagovine kot kristalizacijsko jedro za heterogeno kristalizacijo PLA. Višja temperatura steklastega prehoda nakazuje možnost uporabe mate-

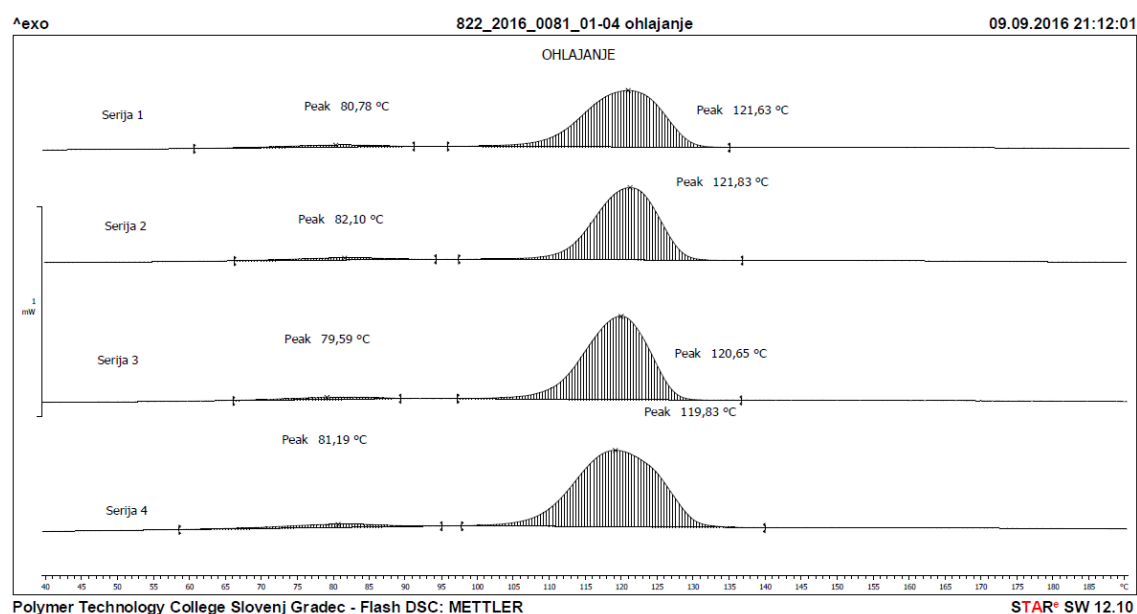
**Fig. 4:** Figure 4: Loss factor measured on DMA for PLA matrix

riala pri višjih temperaturah, v našem primeru za 6 °C. Dodatek žagovine v POM- ali PLA-matrico dvigne maksimalno temperaturo uporabe kompozitov.

Rezultati diferenčne dinamične kalorimetrije - FlashDSC so predstavljeni na slikah 5, 6 in 7.

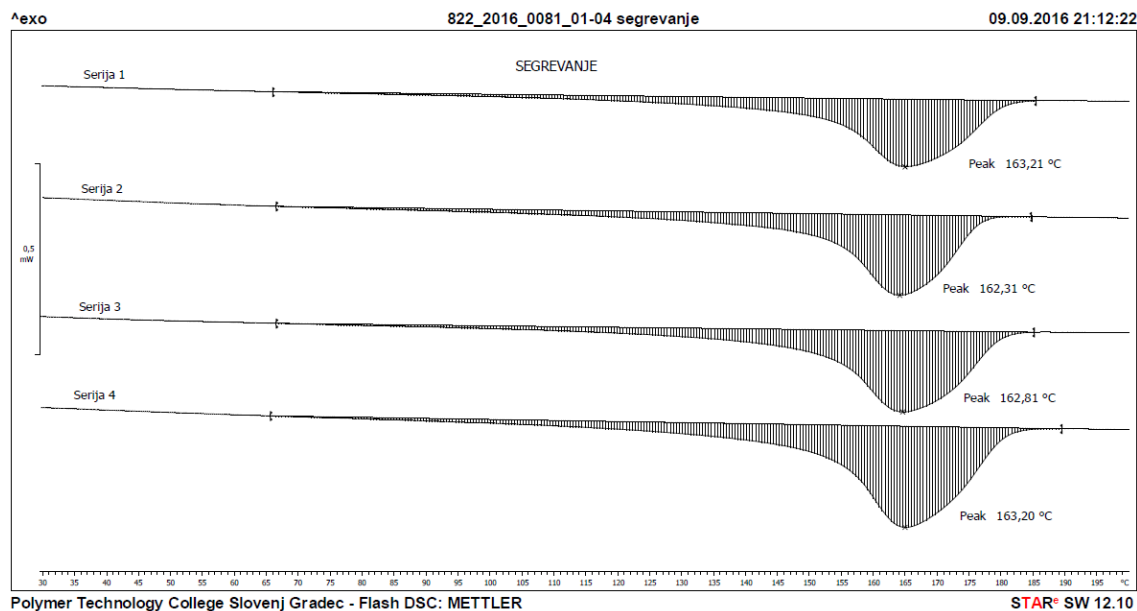
Flash DSC meritve kompozitov s POM-matrico ne pokažejo razlik pri kristalizaciji ali taljenju, torej dodatek žagovine v POM-matrico nima vpliva na temperature tališča, povzroči le komaj zaznavno heterogeno kristalizacijo v temperaturnem intervalu 95 °C do 60 °C.

Flash DSC meritve kompozitov s PLA-matrico pokažejo vpliv dodane žagovine na morfologijo matrice kompozita. Pri dodatku žagovine se poviša stopnja kristaliničnosti s 27,7 % pri čistem PLA na 29,8 % pri 10



**Slika 5:** Flash DSC termogram ohlajanja za POM-matrico

**Fig. 5:** Flash DSC thermogram of cooling for POM matrix



Slika 6: Flash DSC termogram segrevanja za POM-matrico

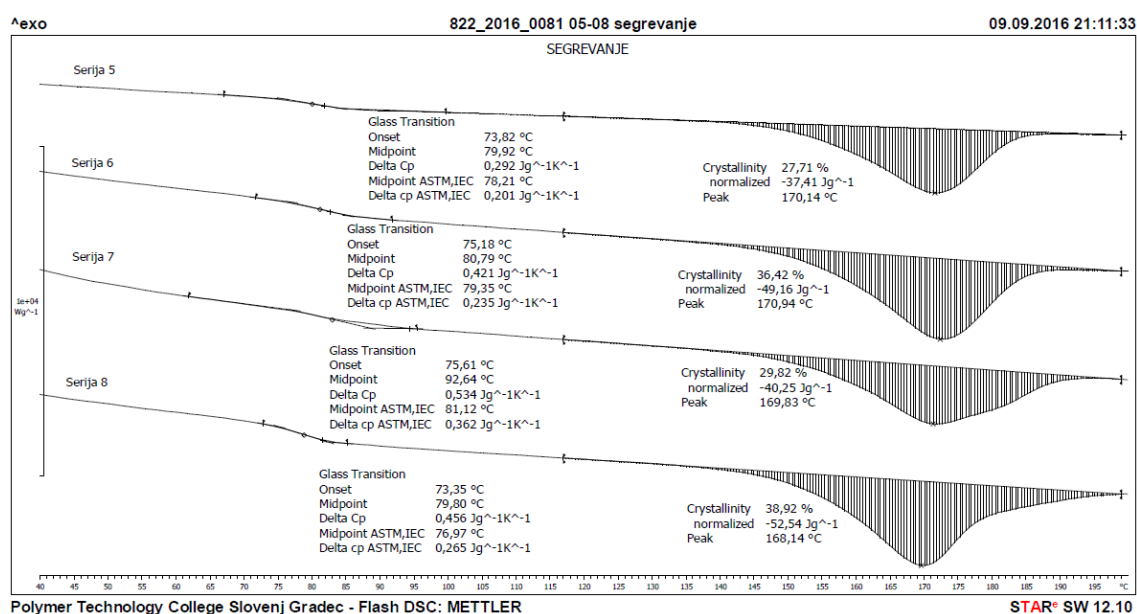
ut. % dodane žagovine, na 36,4 % pri 5 ut. % dodane žagovine in na 38,9 % pri 15 ut. % dodane žagovine. Neodvisnost stopnje kristaliničnosti od količine dodane žagovine je skladna s spreminjanjem napetosti tečenja pri nateznem testu. Temperatura tališča pada z višanjem dodane žagovine, 171 °C pri 5 ut. %, 170 °C pri 10 ut. % in 168 °C pri 15 ut. %. Iz nižanja temperatur tališč z višanjem deleža dodane žagovine in oblik endotermnih signalov taljenja lahko zaključimo, da deluje žagovina kot kristalizacijsko jedro in pride dodatno do heterogene kristalizacije, pri kateri nastajajo manjša kristalinična območja, ki znižajo temperature vrha endotermnega signala taljenja.

Fig. 6: Flash DSC thermogram of heating for POM matrix

#### 4 ZAKLJUČKI

#### 4 CONCLUSIONS

Raziskava je pokazala, da je možno pripraviti biokompozite z vgrajevanjem bukove žagovine v različni polimerni matrici, in sicer POM in PLA. Žagovina je pri uporabljenih parametrih predelave delno kompatibilna s polimerno matrico, in sicer že brez dodanega kompatibilizatorja oz. spojivnega reagenta. To smo dosegli z dokaj visokim strigom in nizkimi temperaturami predelave, pri čemer nismo degradirali niti polimerne matrice niti žagovine. Z višanjem deleža dodane žagovine se močno zvišata maksimalna temperatura uporabe in togost, nižja je trdnost in precej nižji raztezek pri upogibni trdnosti in raztezek pri pretrgu ob nateznih



Slika 7: Flash DSC termogram segrevanja za PLA-matrico

Fig. 7: Flash DSC thermogram of heating for PLA matrix



obremenitvah. Z višanjem količine dodane žagovine se pri PLA-matrici niža temperatura tališča, kar vpliva na boljše tribološke lastnosti. Slaba stran je krhkost biokompozitov, če količina dodane žagovine presega 5 ut. %. Tako pripravljene materiali so primerna alternativa kompozitom s steklenimi vlakni, saj imajo primerljive mehanske in termične lastnosti ter manjšo gostoto, kar je velika prednost. Z nadaljnjim večanjem vnosa žagovine in optimiranjem postopka priprave bo možno spreminjati lastnosti nastalih biokompozitov in s tem povečati potencial njihove uporabnosti.

## 5 SUMMARY

Industrial lignocellulosic waste, such as bark, sawdust, wood meal and other similar residues, are predominantly used as energy sources which, however, is not an optimal solution. They contain cellulose fibers which may efficiently replace synthetic fibers as reinforcing components in thermoplastic composites. Natural fibers are renewable, recyclable, biodegradable, low cost materials, available in abundant quantities. They have good mechanical properties as well as low density and can be readily bound in different polymeric matrices (polyethylene – PE, polypropylene – PP, polyvinylchloride – PVC, polyoxymethylene – POM, polylactic acid – PLA), thus producing biocomposites with improved properties which may be used for construction elements, automobile parts, furniture, household appliances, consumer goods, packaging and many others.

Beech is widely spread in Central Europe and its wood has great technological importance. Sawdust is typical residue from sawmills and other wood processing industries. It is mostly used for energy production and as animal litter.

The purpose of our research was to establish whether beech sawdust was a suitable reinforcing agent for the preparation of different biocomposites using POM of fossil origin and PLA from renewable source as polymer matrices.

Sawdust had a typical chemical structure of hardwoods, which was confirmed by corresponding analyses. No biodegradation took place during storage. The applied polymeric POM and PLA matrices were commercially available products.

Composite materials were prepared by extrusion and injection moulding at specified experimental conditions using 5, 10 and 15 wt. % of dry beech sawdust as reinforcing agent. Flexural and tensile tests as well as dynamic mechanical analysis (DMA) of newly composed materials were performed and obtained results compared with POM and PLA properties. Thermal cha-

racteristics of all materials were determined by ultra-fast differential scanning calorimetry (Flash DSC).

Flexural strength and stiffness increased, while flexural strain at flexural stress slightly decreased for both types of composites with addition of sawdust. The difference was more pronounced in the case of POM composites. Similarly tensile E modulus increased in both cases, whereas tensile yield strength decreased with first addition (5wt. %), but later on started to increase with higher additions of sawdust (POM matrix), while there was not much difference perceived for PLA. The strain at break was reduced in all cases. DMA storage modulus of composites in the specified temperature range increased (POM) and for PLA additions increased up till the end of glass transition. The latter was increased by all sawdust additions from 66°C to 72°C. DSC analysis of POM composites did not show any crystallization and melting differences in comparison with pure matrix. On the other hand, the morphology of PLA composites changed. Degree of crystallinity increased, however independently of the sawdust portion, while the melting temperature decreased with higher additions.

These newly developed biocomposites are comparable to composites with glass fibers as regards their strength, stiffness, and thermal stability. The major advantage is their low density, while the major drawback lies in their brittleness.

Sawdust is partly compatible with POM and PLA matrices even without addition of coupling agents. By further modification of experimental conditions during preparation and higher input of sawdust in composite mixtures new properties of developed materials are expected and thus new potential for their large scale production and application.

## 6 ZAHVALA

### 6 ACKNOWLEDGEMENT

Delo je nastalo v okviru projekta V4-1419 Racionalna raba lesa listavcev s poudarkom na bukovini Ciljnega raziskovalnega programa Zagotovimo.si hrano za jutri, ki ga financirata Ministrstvo za kmetijstvo, gozdarstvo in prehrano (MKGP) in Javna agencija za raziskovalno dejavnost republike Slovenije (ARRS).

## 7 VIRI

### 7 REFERENCES

Arpitha, G.R., Sanjay, M.R., Yogesha, B. 2014. Review on Comparative Evaluation of Fiber Reinforced Polymer Matrix Composites. *Advanced Engineering and Applied Sciences: An International Journal*, 4: 44-47.

- Babu, R.P., O'Connor, K., Seeram, R. 2013. Current progress on bio-based polymers and their future trends. *Progress in Biomaterials*, 2, 8: 1-16.
- Bodirlau, R., Teaca, C.A., Spiridon, I. 2008. Chemical modification of beech wood: Effect on thermal stability. *Bioresources*, 3, 3: 789-800.
- Chandramohan, D., Bharanichandar, J. 2013. Natural Fiber Reinforced Polymer Composites for Automobile Accessories. *American Journal of Environmental Science*, 9: 494-504.
- Graupner, N., Hermann, A.S., Mussig, J. 2009. Natural and Man-Made Cellulose Fibre-Reinforced Poly(lactic acid) (PLA) Composites: An Overview about Mechanical Characteristics and Application Areas. *Composites: Part A*, 40: 810-821.
- Gurunathan, T., Mohanty, S., Nayak, S.K. 2015. A review of the recent developments in biocomposites based on natural fibres and their application perspectives. *Composites: Part A*, 77: 1-25.
- Jawaid, M., Abdul Khalil, H.P.S. 2015. Cellulosic/synthetic fibre reinforced polymer hybrid composites: A review. *Carbohydrate Polymers*, 86: 1-18
- Joshi, S.V., Drzal, L.T., Mohanty, A.K., Arora, S. 2004. Are natural fiber composites environmentally superior to glass fiber reinforced composites?. *Composites: Part A*, 35: 371-376
- Kim, S.J., Moon, J.B., Kim, G.H., Ha, C.S. 2008. Mechanical properties of polypropylene/natural fiber composites: Comparison of wood fiber and cotton fiber. *Polymer Testing*, 27: 801-806.
- Koronis, G., Silva, A., Fontul, M. 2013. Green composites: A review of adequate materials for automotive applications. *Composites: Part B*, 44: 120-127.
- Oksman, K., Skrifvars, M., Selin, J.F. 2003. Natural fibres as reinforcement in polylactic acid (PLA) composites. *Composites Science and Technology*, 63: 1317-1324.
- Sanjay, M.R., Arpitha, G.R., Naik, L.L., Gopalakrishna, K., Yogesha, B. 2016. Applications of Natural Fibers and Its Composites: An Overview. *Natural Resources*, 7: 108-114.
- Satyanarayana, K.G., Arizaga, G.G.C., Wypych, F. 2009. Biodegradable Composites Based on Lignocellulosic Fibers – An Overview. *Progress in Polymer Science*, 34: 982-1021.
- Schirp, A., Mannheim, M., Plinke, B. 2014. Influence of refiner fibre quality and fibre modification treatments on properties of injection-moulded beech wood-plastic composites. *Composites: Part A*, 61: 245-257.
- Stenius, P. (Ed.). 2000. *Forest Products Chemistry, Book 3 (Papermaking Science and Technology)*, Fapet Oy, Jyväskylä, Finland
- Teuber, L., Osburg, V.S., Toporowski, W., Militz, H., Krause, A. 2016. Wood polymer composites and their contribution to cascading utilization. *Journal of Cleaner Production*, 110: 9-15.
- Väisänen, T., Haapala, A., Lappalainen, R., Tomppo, L. 2016. Utilization of agricultural and forest industry waste and residues in natural fiber-polymer composites: A review. *Waste Management*, 54: 62-73.