

UNIVERZITET U BEOGRADU

TEHNOLOŠKO-METALURŠKI FAKULTET

Jelena R. Zec

**Procesiranje i karakterizacija hibridnih
kompozita na bazi polietilena visoke molarne
mase**

Doktorska disertacija

Beograd, 2019.

UNIVERSITY OF BELGRADE

FACULTY OF TECHNOLOGY AND METALLURGY

Jelena R. Zec

**Processing and characterization of hybrid
composites based on high molecular weight
polyethylene**

Doctoral dissertation

Belgrade, 2019

Mentor:

Dr Radmila Jančić – Heinemann, redovni profesor,
Univerzitet u Beogradu, Tehnološko-metalurški fakultet

Članovi komisije:

Dr Vesna Radojević, redovni profesor,
Univerzitet u Beogradu, Tehnološko-metalurški fakultet

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

Dr Aleksandar Marinković, vanredni profesor,
Univerzitet u Beogradu, Tehnološko-metalurški fakultet

Dr Aleksandra Milutinović – Nikolić, naučni savetnik,
Univerzitet u Beogradu, Institut za hemiju, tehnologiju i metalurgiju

Dr Nataša Tomić, naučni saradnik,
Inovacioni centar Tehnološko-metalurškog fakulteta u Beogradu

Datum odbrane disertacije: _____

ZAHVALNICA

Ova doktorska disertacija realizovana je na Katedri za konstrukcije i specijalne materijale Tehnološko-metalurškog fakulteta, Univerziteta u Beogradu, pod rukovodstvom dr Radmile Jančić-Heinemann kojoj se zahvaljujem na sveobuhvatnoj pomoći koju mi je pružila tokom izrade doktorske disertacije.

Posebno, želela bih da odam veliku zahvalnost pokojnom prof. dr Radoslavu Aleksiću na ukazanoj prilici, podršci i korisnim savetima koje mi je pružio od samog početka doktorskih studija.

Zahvaljujem se svim članovima komisije koji su mi svojim sugestijama i smernicama prilikom planiranja eksperimentalnog dela i pisanja doktorske disertacije pružili neizmernu pomoć.

Dr Vesni Radojević, šefu Katedre, koja mi je omogućila korišćenje svih raspoloživih resursa prilikom pripreme uzoraka za eksperimentalne ogledе.

Veliku zahvalnost dugujem Dr Aleksandru Marinkoviću na svesrdnoj pomoći u toku rada u laboratoriji na Katedri za Organsku hemiju, kao i izuzetnim savetima i sugestijama, kako u toku realizacije eksperimentalnog dela, tako i prilikom pisanja doktorske disertacije.

Dr Dušici Stojanović na izradi eksperimentalnih testova i konstruktivnim i stručnim savetima prilikom prezentovanja rezultata.

Dr Aleksandri Milutinović – Nikolić koja je svojim sugestijama izuzetno doprinela kvalitetu ove doktorske disertacije.

Posebno želim se zahvalim Dr Nataši Tomić koja je konstantno bila uz mene od samog početka pripreme i realizacije eksperimentalnog dela. Zahvaljujem se na nesebičnoj pomoći i beskonačnom strpljenju prilikom obrade i prezentovanja rezultata, kao i tokom pisanja ove doktorske disertacije.

Zahvaljujem se dr Miodragu Zriliću i dr Kati Trifković na velikoj pomoći prilikom karakterizacije mehaničkih svojstava ispitivanih materijala, kao i dr Đorđu Veljoviću na pomoći u oblasti morfološke karakterizacije materijala.

Zahvaljujem se na podršci, razumevanju i ljubavi svojoj deci, roditeljima i svim prijateljima koji su bili uz mene svih ovih godina.

Procesiranje i karakterizacija hibridnih kompozita na bazi polietilena visoke molarne mase

Sažetak

Predmet naučnog istraživanja je unapređenje svojstava hibridnih kompozitnih materijala korišćenjem polietilena visoke molarne mase (*eng. Ultra High Molecular Weight Polyethylene – UHMWPE*) u obliku vlakana, koji imaju široku primenu u vojnoj, građevinskoj i pomorskoj industriji. Izrada ovakve vrste kompozita predstavlja izazov kada je potrebno istovremeno uspostaviti kompatibilnost između nekoliko vrsta materijala različitih karakteristika i kao krajnji rezultat dobiti materijal očekivanih svojstava. Međutim, uprkos dugom nizu godina ispitivanja i poboljšavanja svojstava, još uvek postoje nove mogućnosti njegovog unapređenja.

Primarni cilj doktorske disertacije je sinteza hibridnog kompozita unapređenih mehaničkih karakteristika i njegova primena u izradi užadi. Na osnovu procene uticaja komercijalnih neorganskih punioca i sintetisanih čestica aluminijum oksida dopiranih gvožđe oksidom na mehanička svojstva hibridnog kompozita sa polimernom matricom na bazi kopolimera etilena i vinil-acetata ojačanog UHMWPE vlaknima, definisano je koji kompozit ima najbolje karakteristike koje zadovoljavaju postavljene zahteve.

U ovom istraživanju je korišćen kopolimer etilena i vinil-acetata kao matrice, koja je kompatibilna sa UHMWPE vlaknima i kasnije dodanim puniocima. Kao ojačanja su korišćena UHMWPE vlakna, komercijalne nano čestice i viskeri aluminijum oksida, kao i čestice aluminijum oksida dopirane gvožđe oksidom. UHMWPE vlakna su impregnirana kopolimerom etilena i vinil-acetata (*eng. Poly(ethylene-co-vinyl acetate – EVA*)) sa različitim vrstama i masenim udelima punioca. Radi poboljšanja adhezivnih svojstava, matrica je delimično hidrolizovana u cilju stvaranja većeg broja reaktivnih OH grupa koje su imale funkciju obezbeđenja bolje interakcije sa puniocima i ojačanjem. U izradi i ispitivanju hibridnih kompozita korišćena su dva tipa UHMWPE vlakana – netretirana i površinski modifikovana vlakna hromnom kiselinom. Površina čestica Al_2O_3 je modifikovana nehidrolizovanim i hidrolizovanim GLYMO silanom (3-glicidoksipropiltrimetoksilan).

Prezentovana istraživanja daju novi pristup u ispitivanju međupovršinskih efekata, interakcija i stepena ojačanja između UHMWPE vlakana i matrice, uz dodavanje različitih vrsta čestica aluminijum oksida kako bi se ispitaio njihov uticaj na povećanje termičke stabilnosti i zatezne čvrstoće dobijenih hibridnih kompozitnih materijala.

U cilju karakterizacije hemijskog sastava materijala, u radu su korišćene infracrvena spektroskopija sa Furijeovom transformacijom (*eng. Fourier-transform infrared spectroscopy FT-IR*) i Raman spektroskopija. Karakteristike matrice na atomskom nivou, odnosno stepen hidrolize EVA kopolimera definisane su primenom nuklearne magnetne rezonance (NMR spektroskopija). S obzirom na inertnost UHMWPE vlakana i slabu polarnost, ispitivanje kompatibilnosti i međupovršinskih interakcija između UHMWPE vlakana i EVA matrice vršeno je određivanjem ugla kvašenja. Merenja su sprovedena na uzorcima EVA/UHMWPE kompozita sa netretiranim i oksidovanim UHMWPE vlaknima u kombinaciji sa netretiranom i delimično hidrolizovanom EVA matricom. Na osnovu dobijenih rezultata utvrđeno je da su oksidovana UHMWPE vlakna, usled povećanja površinske slobodne energije, ostvarila najmanji kontaktni ugao sa delimično hidrolizovanom EVA matricom što je ukazalo na bolju međupovršisku adheziju odnosno kompatibilnost. Termogravimetrijska analiza dala je uvid u efekat uticaja dodatih čestica na termičku stabilnost hibridnih kompozita kod kojih su tokom procesa zagrevanja, do temperature od 600 °C, praćene fizičke i hemijske promene, odnosno proces degradacije EVA matrice i UHMWPE vlakana. Takođe, kao jedan od bitnih faktora u ispitivanju stabilnosti kompozitnih materijala je i određivanje temperature topljenja primenom DSC analize i merenje entalpije endoternskog procesa EVA matrice i UHMWPE vlakana u kompozitnom materijalu.

Primenom optičke i skenirajuće elektronske mikroskopije sa emisionim poljem (FE-SEM) analizirana je mikrostruktura UHMWPE vlakana, EVA matrice i punioca – komercijalnih (n-Al₂O₃ i w-Al₂O₃) i sintetisanih čestica aluminijum oksida (čestice Al₂O₃ dopirane Fe₂O₃). Pri tome, svaka od navedenih vrsta čestica je dodatno modifikovana netretiranim i hidrolizovanim 3-glicidoksiipiltrimetoksilan (GLYMO). Na osnovu dobijenih slika sa optičkog i FE-SEM mikroskopa i njihovom odbradom u programu *Image-Pro Plus 4.0* (IPP) dobijen je prikaz distribucije čestica na osnovu

čega je dalje izvršena analiza rezultata i stepena disperzije u EVA matrici. Ispitivanje zatezne čvrstoće hibridnih kompozitnih materijala pokazalo je da kompozit sa delimično hidrolizovanom EVA matricom i masenim udelom od 3% čestica $3\text{Fe-Al}_2\text{O}_3$ koje su dodatno modifikovane hidrolizovanim silanom ($3\text{Fe-Al}_2\text{O}_3/\text{HS}/\text{PE}/\text{EVAOH}$) ima najbolje karakteristike. Hidrolizovana EVA matrica je obezbedila bolja mehanička svojstva hibridnog kompozita usled homogenije disperzije dodatih punioca. Strukturna modifikacija Al_2O_3 uvođenjem gvožđe oksida i naknadno tretiranje sa hidrolizovanim GLYMO silanom dodatno je uticala na poboljšanje adhezije sa matricom i vlaknima ostvarivanjem jakih interakcija između hidroksilnih grupa $\text{Fe-Al}_2\text{O}_3$ i EVAOH nastalih u toku procesa dobijanja kompozita gde su se OH grupe delimično zadržale na površini čestica.

Ključne reči: UHMWPE vlakna, kopolimer etilena i vinil-acetata, aluminijum oksid, hibridni kompoziti, mehanička svojstva

Naučna oblast: Tehnološko inženjerstvo

Uža naučna oblast: Inženjerstvo materijala

Processing and characterization of hybrid composites based on high molecular weight polyethylene

Summary

The subject of scientific research is to improve the properties of hybrid composite materials based on ultra high molecular weight polyethylene (UHMWPE) fibers, which have wide application in military, construction and marine industries. The production of this type of composite is a challenge when it is necessary to establish compatibility between several types of materials of different characteristics and, at the same time, to obtain the material of the expected properties. However, despite many years of testing and improving properties, there are still new possibilities for its improvement.

The primary goal of the doctoral dissertation is synthesis of the hybrid composite with advanced mechanical characteristics and its application in the production of ropes. Based on the assessment of the influence of commercial inorganic fillers and synthesized particles of aluminum oxide doped with iron oxide on the mechanical properties of the hybrid composite with a polymer matrix which is based on the copolymer of ethylene and vinyl acetate reinforced with UHMWPE fibers, it is defined which composite has the best characteristics that meet the set of requirements.

In this study a copolymer of ethylene and vinyl acetate was used as a matrix, which is compatible with UHMWPE fibers and subsequently added fillers. As reinforcements, UHMWPE fibers, commercial nano particles and aluminum oxide whiskers were used, as well as aluminum oxide particles doped with iron oxide. UHMWPE fibers were impregnated with copolymers of ethylene and vinyl acetate (Poly (ethylene-co-vinyl acetate - EVA)) with different types and weight of fillers. In order to improve the adhesive properties, the matrix was partially hydrolyzed in order to create a large number of reactive OH groups that have the function of providing better interaction with fillers and reinforcement. In the preparation and testing of hybrid composites, two types of UHMWPE fibers were used - untreated and surface modified

fibers with chromic acid. The surface area of Al_2O_3 was modified by non-hydrolyzed and hydrolyzed GLYMO silane (3-glycidoxypropyltrimethoxylane).

The presented researches give a new approach in the examination of inter-surface effects, interactions and the degree of amplification between UHMWPE fibers and matrices, with the addition of different types of aluminum oxide particles in order to examine their impact on increasing the thermal stability and tensile strength of the obtained hybrid composite materials.

In order to characterize the chemical composition of the material, an infrared spectroscopy with Fourier transform (FT-IR) and Raman spectroscopy were used. The characteristics of the matrix at the atomic level, like degree of hydrolysis of the EVA copolymer, are defined by the application of nuclear magnetic resonance (NMR spectroscopy).

Considering the inertness of UHMWPE fibers and its poor polarity, compatibility testing and interfacial interactions between UHMWPE fibers and EVA matrix were performed by determining the angle of wetting. Measurements were performed on samples of EVA/UHMWPE composites with untreated and oxidized UHMWPE fibers in combination with untreated and partially hydrolyzed EVA matrix. On the basis of the obtained results it was established that the oxidized UHMWPE fibers, due to the increase in surface free energy, achieved the smallest contact angle with a partially hydrolyzed EVA matrix, which indicated better interconnecting adhesion and compatibility. Thermogravimetric analysis provided an insight into the effect of the influence of added particles on thermal stability of hybrid composites and physical and chemical changes (process of degradation of EVA matrix and UHMWPE fibers). These changes were monitored during the heating process up to a temperature of 600°C . Also, as one of the important factors in testing the stability of composite materials is determination of the melting temperature using DSC analysis and measurement of the enthalpy of the endothermic process of the EVA matrix and UHMWPE fibers in the composite material.

The microstructure of UHMWPE fibers, EVA matrix and fillers – commercial (n- Al_2O_3 and w- Al_2O_3) and synthesized aluminum oxide particles (Al_2O_3 doped with Fe_2O_3 particles) were analyzed using optical and scanning electron microscopy with emission field (FE-SEM). Additionally, each of these particles was further modified by

untreated and hydrolyzed 3-glycidoxypropyltrimethoxylane (GLYMO). Based on the acquired images from the optical and FE-SEM microscope and their interpretation in Image-Pro Plus 4.0 (IPP) software, distribution of exemed particles was obtained. According to that, the analysis of the results and degree of dispersion in the EVA matrix was performed further.

The tensile strength testing of hybrid composite materials has shown that the composite with partialy hydrolyzed EVA matrix and 3% mass fraction of Fe-Al₂O₃ modiflicated with hydrolyzed GLYMO (3Fe-Al₂O₃/HS/PE/EVAOH) has the best characteristics. The hydrolized EVA matrix provided better mechanical properties of the hybrid composite due to homogen dispersion of the incorporated fillers. Structural modification of Al₂O₃ by introduction of iron oxide and subsequent treatment with hydrolyzed GLYMO additionally influenced the improvement of adhesion with the matrix and fibers by achieving strong interactions between hydroxyl groups in Fe-Al₂O₃ and EVAOH, which were formed during the sintering process, where OH groups were partially retained on the surface of the particles.

Keywords: UHMWPE fibers, ethylene and vinyl acetate copolymer, aluminum oxide, hybrid composites, mechanical properties

Scientific Field: Technological Engineering

Scientific subfield: Material Engineering

Spisak skraćenica i simbola

UHMWPE – polietilen visoke molarne mase (*eng. Ultra High Molecular Weight Polyethylene*)

EVA – kopolimer etilena i vinil-acetata (*eng. Poly(ethylene-co-vinyl acetate)*)

VA – vinil-acetat

T_g – temperatura ostakljivanja

OH – hidroksilna grupa

Al_2O_3 – aluminijum (III)-oksid

$\alpha-Al_2O_3$ – korund

n- Al_2O_3 – nano čestice aluminijum (III)-oksida

w- Al_2O_3 – viskeri aluminijum (III)-oksida

$\mu-Al_2O_3$ – sintetisane mikro čestice aluminijum (III)-oksida

Fe- Al_2O_3 – ičestice čestice aluminijum (III)-oksida dopirane gvožđe oksidom

TPE – termoplastični elastomeri (*eng. Thermoplastic elastomers*)

CMC – kompozitni materijali sa keramičkom matricom (*eng. Ceramic Matrix Composites*)

PMC – kompozitni materijali sa polimernom matricom (*eng. Polymer Matrix Composites*)

MMC – kompozitni materijali sa metalnom matricom (*eng. Metal Matrix Composites*)

SiC – silicijum karbid

FRC – kompoziti ojačani vlaknima (*eng. Fiber Reinforced Composites*)

Al – aluminijum

$CaAl_2Si_2O_8$ – kalcijum-alumino-silikat

ICI – *Imperial Chemical Industries*

LDPE – polietilen niske gustine (*eng. Low Density Polyethylene*)

PVC – poli(vinil-hlorid)

EVE – trijada etilen-vinil-acetat-etilen

EVV – trijada etilen-vinil-acetat-vinil-acetat

VOH i VO^- – vinil-alkoholne grupe u alkoholnom ili alkoholantom obilku

$K=K''/K'$ – konstanta brzine hemijske reakcije

ASTM – Američko društvo za ispitivanje i materijale

HDPE – polietilen visoke gustine (*eng. High Density Polyethylene*)
GLYMO – 3-(glicidiloksi)propil)trimetoksisilan
R – organofunkcionalna grupa
C₂H₅OH/H₂O – smeša etila alkohola i vode
THF – tetrahidrofur
NaOH/C₂H₅OH – smeša natrijum(I)-hidroksida i etil alkohola
PSA – laserski analizator veličine čestica
FE-SEM – skenirajući elektronski mikroskop sa emisijom polja
FT-IR – infracrvena spektroskopija sa Furijeovom transformacijom
NMR – nuklearno magnetno rezonantna spektroskopija
EVAOH – hidrolizovana EVA
DSC – diferencijalna skenirajuća kalorimetrija
MI – indeks otapanja (*eng. Melt flow Index*)
K₂Cr₂O₇ – kalijum-dihromat
H₂SO₄ – sumporna kiselina
Al₂Cl(OH)₅·2.5·H₂O – aluminijum hlorid hidroksid
FeCl₃ – gvožđe(III)-hlorid
CH₃COOH – sirćetna kiselina
UZ – ultrazvučno kupatilo
DOH – stepena hidrolize (*eng. Degree of Hydrolysis*)
Bt – zapremina NaOH u „blanko testu“;
B – zapremina NaOH u uzorku
VAc – maseni udeo vinil-acetata u EVA
n-Al₂O₃/S – nano čestice aluminijum (III)-oksida modifikovane silanom
w-Al₂O₃/S – viskeri aluminijum (III)-oksida modifikovani silanom
μ-Al₂O₃/S – sintetisane mikro čestice aluminijum (III)-oksida modifikovane silanom
Fe-Al₂O₃/S – čestice aluminijum (III)-oksida dopirane gvožđe oksidom modifikovane silanom
n-Al₂O₃/HS – nano čestice aluminijum (III)-oksida modifikovane hidrolizovanim silanom
w-Al₂O₃/HS – viskeri aluminijum (III)-oksida modifikovani hidrolizovanim silanom
μ-Al₂O₃/HS – sintetisane mikro čestice aluminijum (III)-oksida modifikovane

hidrolizovanim silanom

Fe-Al₂O₃/HS – čestice aluminijum (III)-oksida dopirane gvožđe oksidom modifikovane hidrolizovanim silanom

v – aksijalna brzina

ATR – mod redukovane totalne refleksije.

DTGS – elektronski detektor sa deuterisanim triglicinsulfatom

OMNIC – program za prikupljanje, obradu i analizu podataka sa FT-IR

CCD – detektor (*eng. charge-coupled device*)

PMT – detektor (*eng. Photomultiplier tubes*)

CDCl₃ – deuterizovani hloroform

IPP – program za obradu slike (*eng. Image Proplus*)

XBO101 – ksenonske lampe

TGA – termogravimetrijska analiza

DMA – dinamička mehanička analiza

TMA – termomehanička analiza

DTA – diferencijalna termička analiza

DEA – dijalektrična termička analiza

DIL – dilatometrija

EGA – analiza razvijenih gasova

TOA – termo-optička analiza

STA – simultana termička analiza

CO₂ – ugljenik (IV)-oksid

SO₂ – sumpor (IV)-oksid

S – sumpor

DTG – derivaciona termogravimetrijska analiza (*eng. Derivative Thermogravimetric Analysis*)

TA – instrument za termo analizu

σ_n – nominalni napon

ϵ_n – nominalno izduženje

F – sila zaatezanja koja deluje normalno na poprečni presek uzorka

S₀ – površina poprečnog preseka uzorka pre ispitivanja

l_l – trenutna dužina uzorka

l_0 – dužina uzorka pre merenja

Δl – trenutno izduženje

σ – napon zatezanja

ε – deformacija

E – modul elastičnosti

$tg\alpha$ – tangens ugla između ordinate i apscise

R – zatezna čvrstoća

F_{max} – maksimalna sila

r – širina uzorka

d – debljina uzorka

–(CH)_n – metin grupa

–C–O; C=O – karbonilna grupa

–CH₂ – metilen grupa

Si–O–H – silanol grupa

CH₃COOH – sirćetna kiselina

SiO₃ – metasilikatna grupa

Si(OCH₃)₃ – trimetoksilan

C–C – veza između atoma ugljenika

O–C=O – acetatna grupa

PE– UHMWPE vlakna

PE-Cr – UHMWPE vlakna tretirana hromnom kiselinom

–CH–R– proton metina

l – dužina uzorka

d – širina uzorka

m – debljina uzorka

$T_{0.05}$ – temperatura degradacije za gubitak mase od 5%

$T_{0.5}$ – temperatura degradacije za gubitak mase od 50%

T_m – temperatura topljenja

ΔH_{m1} ; ΔH_{m2} – entalpija topljenja

Spisak slika:

Slika 1.1 Podela polimera prema strukuri: a) linearni; b) razgranati; c) slabo umreženi; d) jako umreženi ³³	8
Slika 1.2 Zavisnost mehaničkih karakteristika od molekulske mase ³³	11
Slika 1.3 Mehanizam adicione polimerizacije slobodnim radikalima ⁴³	12
Slika 1.4 Mehanizam reakcije polimerizacije kondenzacijom ³³	13
Slika 1.5 Mehanizam reakcije polimerizacije mehanizmom otvaranja prstena ⁴⁴	14
Slika 2.1 Podela kompozita u zavisnosti od materijala matrice i ojačanja ⁴⁶	17
Slika 2.2 Osnovni konstituenti kompozitnih materijala ³⁸	18
Slika 2.3 Klasifikacija kompozita prema obliku ojačanja ⁴⁷	19
Slika 2.4 Shema deformacije u matrici i izvlačenja vlakna prilikom dejstva sile zatezanja ³⁸	21
Slika 3.1 Delimična hidroliza EVA (x – broj monomera etilena; y – broj monomera vinil-acetata; z – broj monomera vinil alkohola ⁶⁰	25
Shema 3.2 Mehanizam reakcije hidrolize (solvoze) EVA kopolimera ⁶²	26
Slika 5.1 UHMWPE lanac ⁶⁵	31
Slika 6.1 Prikaz strukture 3-(glicidiloksi)propil)trimetoksisilana (GLYMO) ⁷⁰	34
Slika 6.2 Shematski prikaz modifikacije neorganskih površina organosilanima ⁷⁰	36
Slika 6.3 Modifikacija Al ₂ O ₃ čestica hidrolizovanim GLYMO ⁷⁰	37
Slika 13.1 Shematski prikaz pripreme kompozita ⁷¹	46
Slika 13.2 Shematski prikaz procesa impregnacije UHMWPE vlakana ⁷¹	47
Slika 14.1 Shematski prikaz principa rada FT-IR interferometra ⁷⁷	51
Slika 14.2 a) Nanošenje filma zlata na uzorke; b) FE- SEM skenirajući mikroskop.....	54
Slika 14.3 Shematski prikaz dijagrama napon zatezanja (σ) – deformacija (ϵ) kod plastične deformacije i određivanja modula tangente i nagiba ⁹⁷	62
Slika 14.4 Servo hidraulični uređaj INSTRON 1332.....	64
Slika 14.5 Prikaz postavljanja uzorka prilikom testiranja zatezne čvrstoće kompozitnog materijala ⁷¹	64

Slika 15.1 FT-IR spektri PE-Cr/PE, EVA/EVAOH, Al ₂ O ₃ nemodifikovanih i modifikovanih punioca ⁷¹	66
Slika 15.2 FT-IR spektri nemodifikovanih i modifikovanih čestica n-Al ₂ O ₃ , w-Al ₂ O ₃ , μ-Al ₂ O ₃ i Fe-Al ₂ O ₃ nehidrolizovanim i hidrolizovanim silanom ⁷¹	68
Slika 15.3a Raman spektri: n-Al ₂ O ₃ , w-Al ₂ O ₃ , μ-Al ₂ O ₃ i Fe-Al ₂ O ₃ ⁷¹	70
Slika 15.3b Raman spektri: n-Al ₂ O ₃ /S, w-Al ₂ O ₃ /S, μ-Al ₂ O ₃ /S i Fe-Al ₂ O ₃ /S ⁷¹	71
Slika 15.3c Raman spektri: n-Al ₂ O ₃ /HS, w-Al ₂ O ₃ /HS, μ-Al ₂ O ₃ /HS, i Fe-Al ₂ O ₃ /HS ⁷¹ ...	72
Slika 15.3d Raman spektri EVA i EVAOH matrice sa netretiranim PE i oksidovanim PE-Cr vlaknima ⁷¹	73
Slika 15.4 ¹ H NMR spektri EVA i EVAOH kopolimera ⁷¹	74
Slika 15.5 Shematski prikaz poprečnog preseka kompozita ⁶³	75
Slika 15.6 FE-SEM slike kompozita PE/EVA: a) poprečni presek i b) lom nakon testa na zatezanje ⁶³	75
Slika 15.7 FE-SEM mikrofotografija EVA/PE kompozita sa : a) n-Al ₂ O ₃ , b) w-Al ₂ O ₃ , i c) Fe-Al ₂ O ₃ česticama ⁶³	76
Slika 15.8 FE-SEM prikazi netretiranih i modifikovanih čestica: a) n-Al ₂ O ₃ , b) n-Al ₂ O ₃ /S, c) n-Al ₂ O ₃ /HS, d) w-Al ₂ O ₃ , e) w-Al ₂ O ₃ /S, f) w-Al ₂ O ₃ /HS, g) μ-Al ₂ O ₃ , h) μ-Al ₂ O ₃ /S, i) μ-Al ₂ O ₃ /HS, j) Fe-Al ₂ O ₃ , k) Fe-Al ₂ O ₃ /S, l) Fe-Al ₂ O ₃ /HS ⁷¹	78
Slika 15.9 Poprečni presek kompozita i uvećanih delova (prikaz međupovršinske adhezije): (a), (c) 5Fe-Al ₂ O ₃ /S/PE-Cr/EVA; (b), (d) 5Fe-Al ₂ O ₃ /S/PE-Cr/EVAOH ⁷¹ ...	79
Slika 15.10 Automatsko prepoznavanje objekata (Fe-Al ₂ O ₃) u programu IPP ⁶³	80
Slika 15.11 Prikaz procentualnog udela čestica u ukupnom broju izmerenih vrednosti prečnika (Fe-Al ₂ O ₃) ⁶³	81
Slika 15.12 (a) FE-SEM slika Fe-Al ₂ O ₃ , (b) uvećan deo Fe-Al ₂ O ₃ (c) statistička raspodela prečnika Fe-Al ₂ O ₃ i (d) raspodela čestica Fe-Al ₂ O ₃ ⁶³	82
Slika 15.13 Optičke mikrofotografije PE vlakana: a) netretirana, b) tretirana 1 min, c) tretirana 5 min ⁷¹	83
Slika 15.14 Optičke mikrofotografije procesa geliranja EVAOH nakon: a) 1 s, b) 2 s, c) 3 s ⁷¹	84
Slika 15.15 Optičke mikrofotografije procesa geliranja EVA nakon: a) 1 s, b) 2 s, c) 3 s ⁷¹	84

Slika 15.16 Interakcije čestice-matrica posmatrane optičkim mikroskopom: a) n-Al ₂ O ₃ /EVA, b) n-Al ₂ O ₃ /EVAOH, c) w-Al ₂ O ₃ /EVA, d) w-Al ₂ O ₃ /EVAOH, e) μ-Al ₂ O ₃ /EVA, f) μ-Al ₂ O ₃ /EVAOH, g) Fe-Al ₂ O ₃ /EVA, h) Fe-Al ₂ O ₃ /EVAOH ⁷¹	85
Slika 15.17 Mikrostruktura kompozita u tamnom polju: a) Fe-Al ₂ O ₃ /EVA, b) Fe-Al ₂ O ₃ /EVAOH, c) Fe-Al ₂ O ₃ /S/EVA, d) Fe-Al ₂ O ₃ /S/EVAOH, e) Fe-Al ₂ O ₃ /HS/EVA, f) Fe-Al ₂ O ₃ /HS/EVAOH ⁷¹	86
Slika 15.18 Ugao kvašenja kao funkcija vremena za različite kombinacije matrice i PE vlakana: a) PE/EVAOH, b) PE /EVA, c) PE-Cr/EVA, d) PE-Cr/EVAOH ⁷¹	87
Slika 15.19 TG (a) i DTG (b) dijagrami za EVA, PE vlakna i hibridna kompozitna vlakna ⁶³	89
Slika 15.20 TG (a) i DTG (b) dijagrami za hibridne kompozite Fe-Al ₂ O ₃ čestica (Fe-Al ₂ O ₃ /S i Fe-Al ₂ O ₃ /HS) ⁷¹	90
Slika 15.21 DSC termogrami za EVA, PE vlakna i hibridna kompozitna vlakna ⁶³ ..	93
Slika 15.22 FE-SEM prikaz loma hibridnog kompozita nakon testa na kidanje: a) 3Fe-Al ₂ O ₃ /HS/PE/EVAOH, b) 3Fe-Al ₂ O ₃ /HS/PE-Cr/EVAOH, c) 3Fe-Al ₂ O ₃ /S/PE-Cr/EVAOH, d) 3Fe-Al ₂ O ₃ /S/PE/EVA ⁷¹	95

Spisak tabela:

Tabela 1.1 Pregled nekih od polimernih materijala, godina njihovog pronalaska i primena [33]	6
Tabela 2.1 Karakteristike nekih vlakana za ojačanje kompozita [38].....	21
Tabela 13.1 Oznaka hibridnih kompozita u zavisnosti od vrste čestica, vlakana i matrice [71].....	48
Tabela 15.1 Statistički podaci distribucije čestica Fe-Al ₂ O ₃ dobijenih analizom slike [63]	82
Tabela 15.2 Rezultati TG/DTG analize za EVA, PE vlakna i hibridna kompozitna vlakna [63].....	90
Tabela 15.3 Temperature dobijene sa TG/DTG dijagrama za hibridne kompozite Fe-Al ₂ O ₃ čestica (Fe-Al ₂ O ₃ /S i Fe-Al ₂ O ₃ /HS) [71].....	91
Tabela 15.4 Temperature i entalpije dobijene sa DSC termograma [63].....	93
Tabela 15.5 Zatezne čvrstoće hibridnih kompozitnih vlakana u EVA/EVAOH matrici [71].....	97

Sadržaj:

UVOD.....	1
TEORIJSKI DEO.....	5
1 Polimeri.....	5
1.1 Svojstva polimera.....	6
1.2 Klasifikacija polimera.....	7
1.2.1 Podela polimera prema termičkim karakteristikama.....	7
1.2.2 Podela polimera prema strukturi.....	8
1.2.3 Podela polimera prema molekulskoj masi.....	11
1.2.4 Podela polimera prema mehanizmu polimerizacije.....	12
1.3 Kopolimeri.....	14
2 Kompoziti.....	16
2.1 Podela kompozita.....	16
2.2 Hibridni kompozitni materijali.....	22
3 Kopolimer etilena i vinil-acetata (EVA)	23
3.1 Delimična hidroliza EVA.....	25
4 Ojačanja.....	27
4.1 Vlakna kao ojačanja.....	28
4.2 Čestice kao ojačanja.....	28
4.3 Viskeri kao ojačanja.....	29
5 Polietilen veoma visoke molarne mase – UHMWPE.....	30
6 Aluminijum oksid.....	32
6.1 Modifikacija čestica Al_2O_3	33
EKSPERIMENTALNI DEO.....	38
7 Uvod.....	38
8 Korišćeni materijali.....	41
9 Sinteza čestica aluminijum oksida.....	42
10 Modifikacija čestica GLYMO silanom.....	43
11 Delimična hidroliza EVA.....	44

12	Hemijsko nagrizanje UHMWPE vlakana.....	45
13	Priprema hibridnih kompozita.....	46
14	Metode karakterizacije.....	49
14.1	FT-IR spektroskopija.....	50
14.2	Raman spektroskopija.....	52
14.3	NMR spektroskopija.....	53
14.4	SEM mikroskopija.....	53
14.5	Optička mikroskopija.....	55
14.6	Analiza slike.....	56
14.7	Ispitivanje termičkih svojstava.....	56
14.7.1	Termogravimetrijska analiza.....	58
14.7.2	DSC analiza.....	59
14.8	Ispitivanje mehaničkih svojstava materijala.....	60
14.8.1	Određivanje mehaničkih svojstava zatezanjem.....	60
	REZULTATI I DISKUSIJA.....	65
15	Uvod.....	65
15.1	FT-IR analiza.....	65
15.2	Raman spektroskopija.....	69
15.3	NMR spektroskopija.....	73
15.4	FE-SEM analiza mikrostrukture.....	75
15.5	Distribucija čestica.....	80
15.6	Optička mikroskopija u proučavanju kompatibilnosti.....	83
15.7	Ugao kvašenja.....	86
15.8	Termogravimetrijska analiza.....	88
15.9	DSC analiza.....	91
15.10	Ispitivanje zatezanjem.....	94
	Zaključak.....	99
	Literatura.....	105
	Prilozi.....	117

UVOD

Kompoziti sa polimernom matricom ojačani vlaknima sastoje se od termostabilnih ili termoplastičnih smola kao matrice, i vlakana kao ojačanja. Uloga matrice je da vrši raspodelu napona i na taj način omogućava da vlakna predstavljaju nosioce opterećenja [1].

Poboljšanja međupovršinske adhezije u hibridnom kompozitu mogu se postići primenom različitih matrica, vlakana i punioca, kao i njihovom modifikacijom [2].

Materijal koji ima široku primenu u kompozitima je polietilen veoma visoke molarne mase (*eng. Ultra-high-molecular-weight polyethylene – UHMWPE*) sa izrazito dugim lancima koji obezbeđuje dovoljan prenos sile između makromolekula. Zbog svoje otpornosti na habanje, hemijske inertnosti, čvrstoće, velike otpornosti na udar, visoke zatezne čvrstoće, postao je jedan od najviše korišćenih polimera u kompozitnim materijalima. Jedna od najznačajnijih karakteristika UHMWPE je specifična čvrstoća vlakna koja je oko petnaest puta veća u odnosu na čelik. Konopci i kablovi izrađeni od ovog materijala imaju različite primene u ribolovu, sportu, kao privezišta na kopnu, itd. Ekstremna zatezna čvrstoća i mogućnost izrade različitih debljina omogućavaju da njihova nosivost bude i do nekoliko tona [1, 3-6].

Primena UHMWPE vlakana u izradi hibridnih kompozita ima određena ograničenja usled njihove male polarnosti, slabog puzanja, otpornosti na toplotu, niske površinske energije i slabe adhezije sa polimernom matricom, što za rezultat ima slab prenos mehaničkih napona [2, 4, 7-11]. Sa druge strane, bočne interakcije između molekula su rezultat Van der Valsovih (*Van der Waals*) sila čije prisustvo u kompozitnim materijalima doprinosi prenosu opterećenja izvan ose i istovremeno zadržavanje dobrih mehaničkih karakteristika duž ose vlakna [12].

U hibridnim kompozitnim vlaknima funkcija polimera je da prenosi sile do ojačanja i štiti od hemijskih uticaja i visoke temperature [1]. U ovu svrhu najčešće se koriste epoksidne smole, ali njihova krtost, mala otpornost na udar i niska čvrstoća ograničavaju njihovu upotrebu. Ovaj nedostatak se može prevazići korišćenjem ojačanja kao što su UHMWPE vlakna [13].

U cilju poboljšanja vezivanja UHMWPE vlakana i polimerne matrice, odnosno povećanja površinske energije, bilo je neophodno podvrgnuti vlakna odgovarajućim površinskim modifikacijama. Primenom već postojećih različitih tehnika i metoda modifikacije površine kao što su tretman površine atomima visoke energije, lasersko zračenje, implatacija jona azota, kiseonik-plazma tretman, hemijsko nagrizanje, itd. [4, 10, 11, 14, 15] mogu se, u određenoj meri, poboljšati adhezija i kvašenje između vlakna i matrice, ali istovremeno, zbog strukturalnih oštećenja vlakana može doći do pogoršavanja mehaničkih svojstava kompozita [14].

Iz navedenih razloga u radu je za modifikaciju površine UHMWPE vlakana odabrana najmanje agresivna metoda nagrizanjem hromnom kiselinom. Step en oksidacije vlakana može se kontrolisati definisanjem vremena potapanja vlakana u rastvor, a najbolje rezultate je dao tretman u trajanju od 1 min, čime je u velikoj meri očuvana struktura vlakana.

Za pripremu kompozita kao matrica je odabran kopolimer etilena i vinil-acetata (*eng. Poly(ethylene-co-vinyl acetate – EVA)*) zbog karakteristika koje su prepoznate kao dobra osnova za dobijanje kompozita dobrih mehaničkih karakteristika, a kasnije i hibridnog kompozitnog materijala unapređenih svojstava.

EVA je polimer koji se dobija kopolimerizacijom monomera etilena i vinil-acetata (VA) u različitim odnosima [16]. Zahvaljujući svojim karakteristikama, ovaj kopolimer ima široku primenu u medicini, prehrambenoj industriji, građevinarstvu, transportu, u izradi žica i kablova, koristi se kao električni izolator, za zaštitu od korozije, za pakovanje [16-18] i veoma često se koristi kao adheziv u kombinaciji sa različitim materijalima kao što su guma, drvo, metali, staklo i drugi polimeri [19, 20]. Karakteristike EVA kopolimera zavise od sadržaja VA. Uticaj vinil-acetatnih grupa ogleda se u tome što povećanjem sadržaja vinil-acetata polimer postaje mekši zbog smanjenja kristaliničnosti i niže temperature kristalizacije, ali se istovremeno povećava temperatura ostakljivanja (T_g) [19-22]. U radu je za izradu kompozita kao polimer optimalnih karakteristika korišćena matrica oznake ELVAX 410 sa udelom vinil-acetata od 18%. Prisustvo etilena obezbeđuje svojstvo „plastifikacije“ polimera i povećanje reaktivnosti [23]. U okviru istraživačkog rada primenjena je delimična hidroliza polimerne matrice kako bi se oformio veći broj reaktivnih OH grupa koje imaju ulogu ostvarivanja bolje interakcije sa polimernim vlaknima i ojačanjima.

Mehanička svojstva kopolimera etilena i vinil-acetata, kao matrice, su slabija u odnosu na polimere kao što je UHMWPE, ali se mogu poboljšati dodavanjem ojačanja kao što su neorganski punioci. Glavni razlog dodavanja neorganskih čestica u polimernu matricu, primenom različitih mehanizama ojačavanja, je dobijanje kompozita poboljšanih mehaničkih svojstava kao što su zatezna čvrstoća, tvrdoća, Jungov (*Young*) modul elastičnosti, otpornost na lom i sl. [24, 25]. Prilikom odabira materijala koji će imati ulogu poboljšanja karakteristika kompozita, različiti parametri se uzimaju u razmatranje: veličina čestica, geometrija, disperzivnost, čvrstoća i jačina veze matrica-ojačanje. Interakcije između punioca i polimerne matrice su važne zbog poboljšanja disperzije čestica ojačanja i njihove adhezije na polimernu matricu što utiče na povećanje zapremine i omogućava prenos opterećenja od matrice ka ojačanju kada je materijal izložen mehaničkoj deformaciji.

Na osnovu ranije objavljenih radova gde su rađena ispitivanja uticaja neorganskih čestica i njihovih udela na mehanička i morfološka svojstva kompozita sa EVA matricom [26-31] za istraživački rad su odabrane kako komercijalne čestice Al_2O_3 , tako i sintetisane čestice Al_2O_3 dopirane gvožđem. Karakteristike aluminijum oksida kao što su tvrdoća, otpornost na habanje, visok modul elastičnosti, termička stabilnost, visoka čvrstoća i tvrdoća i dobra otpornost na hemijske uticaje predstavljale su dobru osnovu za dobijanje nove vrste hibridnog kompozita.

Aluminijum oksid, kao neorganska komponenta u kompozitu, ima nekoliko kristalnih oblika. S obzirom na to da je $\alpha-Al_2O_3$ (korund) najtvrdi oblik aluminijum oksida, on predstavlja najbolji izbor ojačanja matrice kada se ima za cilj dobijanje kompozita unapređenih mehaničkih i termičkih karakteristika. Bez obzira na dobra svojstva ovog oksida uočene su i određene prepreke koje ograničavaju dobru površinsku interakciju između punioca i polimerne matrice.

Kao i drugi metalni oksidi, u slučaju izlaganja dejstvu spoljašnjih uticaja, aluminijum oksid apsorbuje vodu stvarajući terminalne OH grupe sa tendencijom stvaranja agregata kako bi se smanjila površinska energija. Nekompatibilnost sa polimerima može se prevazići primenom hemijske modifikacije površine oksida. Jedan od načina, koji je korišćen u radu, je oslojavanje površine agensima u vidu silana koji obezbeđuju modifikaciju površine zbog njihove dobre disperzije i deaglomeracije, kao i radi formiranja hemijskih veza sa organskim komponentama.

Rezultat ovakve funkcionalizacije je vezivanje ili adsorpcija organskih lanaca silana na površinu punioca pri čemu se sprečava formiranje OH „mostova“ i aglomeracija čestica [32].

U okviru ovog istraživanja kao faza ojačanja kompozita u EVA matricu dodate su različite vrste i maseni udeli čestica aluminijum oksida: komercijalne nano čestice (n- Al_2O_3), viskeri (w- Al_2O_3), sintetisane mikro čestice (μ - Al_2O_3) i čestice dopirane gvožđe oksidom (Fe- Al_2O_3). UHMWPE vlakna su korišćena kao nosioci opterećenja hibridnog kompozitnog materijala. U cilju uspostavljanja boljih intermolekularnih međupovršinskih interakcija, a samim tim i postizanja boljih mehaničkih svojstava materijala, punioci, matrica i vlakna su podvrgnuta odgovarajućim modifikacijama – funkcionalizacija punioca silanom; delimična hidroliza EVA matrice i oksidacija vlakana.

U toku rada praćen je uticaj vrste punioca i njihovih masenih udela, kao i uticaj modifikacije svih komponenata u hibridnom kompozitnom materijalu na pojedinačne karakteristike kao što su disperzija, stepen kvašenja, hemijske promene, promene na atomskom nivou, termička stabilnost, otpornost na zatezanje.

U tom smislu bilo je neophodno sagledati sve aspekte uticaja primenjenih modifikacija na krajnji rezultat i na osnovu poznatih fizičkih i hemijskih karakteristika svakog od konstituenata odabrati najbolju kombinaciju za dobijanje najadekvatnijeg kompozitnog materijala koji u najvećoj meri ispunjava zadate uslove.

Kao ishod ovih naučnih rezultata može se očekivati primena novog materijala prvenstveno u komercijalne svrhe (užad za čamce, brodove, za planinarenje i sl.) što predstavlja prednost u odnosu na druge kompozitne materijale koji imaju ograničenja u primeni u specijalizovanim oblastima.

TEORIJSKI DEO

1 Polimeri

Polimeri predstavljaju veoma važnu klasu materijala koji nas okružuju u svakodnevnom životu. Sama reč polimer vodi poreklo od grčkih reči poli – mnogo i mers – delovi [33]. Njihova priroda i značaj nisu bili shvaćeni sve do sredine dvadesetog veka kada je počeo razvoj sintetskih polimernih materijala. Naravno, mnogo ranije, još u 19. veku naučnici, kao što su *John Wesley Hyatt* i *Alexander Parkes*, u svojim eksperimentima su zapravo dobili plastične materijale (nitroceluloza), ali koji tada nisu bili klasifikovani u odgovarajuću grupu materijala [33].

Nauka o polimerima je relativno nova disciplina i zapravo je počela da se razvija početkom 20. veka sa shvatanjem strukturnog koncepta polimera. U tom pogledu, radovi nemačkog hemičara Hermana Štaudingera (*Hermann Staudinger*) na polioksimetilenu i gumi i američkog hemičara V. T. Karotersa (*W. T. Carothers*) na otkrivanju najlona doveli su do ekspanzije razvoja sintetskih polimera i njihovog razumevanja. *Staudinger* je predložio teoriju da su polimeri sastavljeni od ogromnih molekula, a klasifikacija koju je postavio *Carothers* i danas se koristi. Potreba za pronalaženjem novih materijala u toku II Svetskog rata dovela je do razvoja polietilena koji je korišćen kao izolator za radarske kablove, a danas predstavlja jedan od najvažnijih polimera [33]. Pedesetih godina 20. veka *Hogan* i *Bank* otkrili su da se etilen može polimerizovati pod izmenjenim uslovima (3–4 MPa i 70–100 °C). Na osnovu ovog otkrića 1956. godine počela je proizvodnja polietilena velike gustine koji se kasnije razvio u polietilen izuzetno velike molarne mase – UHMWPE [34]. U tabeli 1.1 dat je pregled nekih od polimernih materijala, godina njihovog pronalaska i tipična primena.

Tabela 1.1 Pregled nekih od polimernih materijala, godina njihovog pronalaska i primena [33]

Godina	Materijal	Primena
1868	Nitratna celuloza	Okviri za naočare
1927	Polivinil-hlorid	Kišni mantili, podne obloge
1942	Polietilen (male gustine)	Plastične flaše
1943	Silikon	Predmeti od gume
1964	Etilen-vinil acetat	Teški profili i fleksibilne folije
1970	Termoplastični poliester	Električne/elektronske komponente

1.1 Svojstva polimera

Polimere čine veoma dugački lanci koji su sastavljeni od stotina ili hiljada jediničnih molekula – monomera koji se ponavljaju kroz strukturu jednog polimernog lanca. Polimerni molekuli nastaju polimerizacijom tečnih ili gasovitih monomera (jediničnih molekula) koji se u kontrolisanim uslovima povezuju u dugačke lance [35]. Fleksibilnost nastalih polimernih lanaca, njihova međusobna interakcija, kao i udaljenost polarnih grupa dalje utiču na mehanička svojstva polimera [36, 37]. U zavisnosti od broja monomera u lancu raste i molekulska masa polimera od 50.000 do nekoliko miliona grama po molu. Istovremeno dolazi do promene agregatnog stanja od gasovitog, ili tečnog, preko viskoznih ulja, i na kraju čvrstog stanja [35]. Jedan polimer može biti staklast na nižim temperaturama, na višim da pokazuje svojstva gume, a na veoma visokim može preći u viskoznu tečnost. Primer takvog polimera je polietilen, termoplastični polimer linearne strukture lanca, koji se promenom temperature može oblikovati više puta [37]. Kako bi se poboljšala njihova fizička i hemijska svojstva polimeri se mogu kombinovati međusobno ili zajedno sa aditivima, puniocima ili ojačanjima [35].

1.2 Klasifikacija polimera

Klasifikacija polimera može se izvršiti po više kriterijuma, a osnovna podela je prema poreklu – na prirodne i sintetičke. Druge podele su bazirane na formi (linearni, razgranati ili umreženi), polimernoj strukturi (amorfni ili kristalinični; vlakna, plastika ili elastomeri), termičkim karakteristikama (termostabilni ili termoplastični polimeri), mehanizmu polimerizacije (kondenzacija, adicija ili mehanizam otvaranje prstena), tehnikama dobijanja, prema sastavu (homopolimeri ili kopolimeri), itd. [33].

1.2.1 Podela polimera prema termičkim karakteristikama

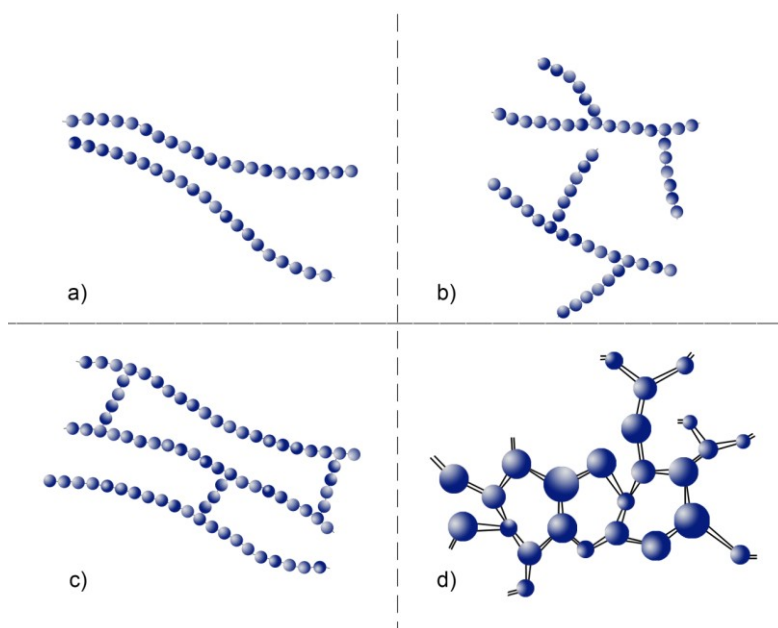
Jedna od podela polimera je na termostabilne i termoplastične polimere. Termostabilni polimeri su uglavnom umreženi i njihovi polimerni lanci su povezani hemijskim vezama. Na visokim temperaturama kovalentne veze spajaju polimerne lance kako bi se oduprele vibracionim i rotacionim pokretanjima lanaca [38]. U osnovi, oni su čvršći i jači od termoplastičnih, imaju bolju dimenzionu stabilnost, ali se nakon obrade ne mogu vratiti ponovo u proces oblikovanja [39]. Prilikom zagrevanja ne omekšavaju već umrežavaju, pri čemu se 10 do 50% ponavljajućih jedinica unakrsno povezuju. Na izuzetno visokim temperaturama veze između polimernih lanaca se razdvajaju i dolazi do degradacije polimera.

Za razliku od termostabilnih polimera, termoplastični polimeri prilikom zagrevanja omekšavaju, a nakon hlađenja i očvršćavanja ponovnim zagrevanjem mogu se iznova modifikovati [38]. Posmatrajući mehanizme na molekulskom nivou, prilikom zagrevanja dolazi do slabljenja sekundarnih sila vezivanja usled povećanog molekulskog kretanja, tako da je relativno pomeranje u susednim lancima mnogo lakše prilikom dejstva napona. Ireverzibilna degradacija se javlja kada se rastopljeni termoplastični polimer dodatno izlaže veoma visokim temperaturama. Termoplastični polimeri su relativno mekani, a većina linearnih polimera razgranate strukture sa fleksibilnim lancima pripadaju ovoj grupi [38]. Primena termoplastičnih polimera je mnogo šira zbog niže cene proizvodnje i relativno jednostavnog procesa dobijanja. Termoplastični polimeri su linearni ili razgranati polimeri koji prilikom zagrevanja

prelaze u amorfni ili semikristaličan oblik, u zavisnosti od temperature. Oni se mogu mešati sa različitim materijalima pri čemu se dobijaju kompozitni materijali, a primenom odogovarajućih fizičkih i hemijskih procesa mogu se dalje unaprediti u hibridne kompozitne materijale. U ovakvim strukturama termoplastični polimeri najčešće imaju ulogu adheziva. Ojačani termoplastični polimeri uglavnom sadrže staklena ili ugljenična vlakna, što povećava čvrstoću i krutost [33].

1.2.2 Podela polimera prema strukturi

Klasifikacija prema strukturi se može izvršiti na: linearne, razgranate i umrežene, Slika 1.1. Strukturne jedinice koje proizilaze iz reakcije monomera mogu se povezivati na različite načine. Bifunkcionalne jedinice se mogu ostvariti samo dve veze sa drugim strukturnim jedinicama. To znači da je polimerizovanje monomera, u ovom slučaju, isključivo linearno. Međutim, polifunkcionalni molekuli mogu reagovati tako da formiraju nelinearne strukture. U nekim slučajevima rast bočnog lanca može biti prekinut pre ostvarivanja veze sa drugim lancem. Tada dolazi do formiranja razgranatih polimera. Sa druge strane, rastući polimerni lanci hemijski se međusobno povezuju formirajući umrežen sistem [33].



Slika 1.1 Podela polimera prema strukturi: a) linearni; b) razgranati; c) slabo umreženi; d) jako umreženi [33]

Koji od navedinih oblika će neki polimer imati primarno zavisi od toga na koji način i kojim vezama su atomi povezani u molekulu. S obzirom na to da su sekundarne veze slabije od primarnih, u takvim slučajevima molekuli se moraju što više približiti jedni drugima kako bi se ostvarile maksimalne sile privlačenja.

Molekuli koji imaju takvu strukturu da zahvaljujući sekundarnim intermolekularnim silama vezivanja mogu ostvariti jake međumolekulske veze formiraju vlakna. Vlakna su linearni simetrični polimeri sa jakim međumolekulskim silama koje su rezultat prisustva polarnih grupa. Njih karakterišu visoki moduli elastičnosti, velika zatezna čvrstoća i termička otpornost [33]. Primer takve vrste polimera je UHMWPE – polietilen veoma visoke molarne mase oblikovan u vlakna.

Slabo umreženi polimeri čiji molekuli nemaju uređenu strukturu, sa malim intermolekulskim silama privlačenja i veoma fleksibilnim polimernim lancima generalno pripadaju grupi elastomera. Njihovi segmenti mogu imati veliku lokalnu pokretljivost koja se može ograničiti uvođenjem nekoliko unakrsnih veza u samu strukturu. U odsustvu zateznih napona molekuli elastomera uglavnom formiraju uvijene oblike. U skladu sa tim, njihova rastegljivost je velika ($> 100\%$) i oni se veoma lako, nakon prestanka dejstva različitih napona, vraćaju u prvobitno stanje. Generalno, elastomeri imaju mali početni modul elastičnosti, ali prilikom rastezanja postaju kruti, dok se plastični materijali mogu svrstati negde između vlakana i elastomera i njihove granice nisu tačno definisane [33]. Komercijalni elastomeri se najčešće kombinuju sa uljima, puniocima i različitim materijalima za ojačavanje. Vulkanizovani elastomeri, kao što je guma, izrađuju se u zatvorenim kalupima, dok se termoplastični elastomeri, kao što je EVA, mogu ekstrudovati, oblikovati sabijanjem ili injekciono [35].

Termoplastični elastomeri (*eng. Thermoplastic elastomers – TPE*) predstavljaju multifunkcionalne polimerne materijale koji generalno sadrže dve faze i poseduju svojstva semi-kristaličnih termoplastičnih materijala i mekih elastomera [40]. Jedna faza čini elastomerni deo, a druga predstavlja ograničavajući deo prilikom ukrštanja [41]. Od kada su prvi put proizvedeni, sredinom prošlog veka, postali su veoma značajan materijal u industriji. Mogu biti pojedinačni makromolekuli u okviru kojih izolovani termoplastični segmenti mogu formirati veze sa segmentima koji imaju svojstva gume kombinacijom meke matrice sa čvrstim oblastima. Zahvaljujući uspostavljenim vezama između hemijski različitih segmenata, čvrsta područja mogu formirati trodimenzionalnu

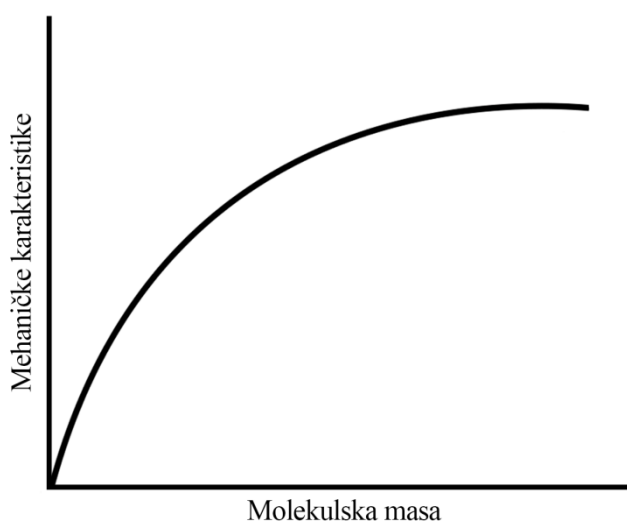
mrežu sa umreženim lokacijama [40]. Za razliku od tipičnih elastomera gde se uspostavljaju hemijske veze, kod termoplastičnih polimera se to ostvaruje putem mehaničkog umrežavanja [41]. Iz navedenih razloga, termoplastični elastomeri pokazuju svojstva koja su na neki način slična svojstvima vulkanizovanih materijala, sa tom razlikom da se termoplastični elastomeri nakon zagrevanja mogu ponovo oblikovati. Njihova sinteza se obezbeđuje primenom različitih metoda: metoda jednog koraka, metoda dva koraka – prepolimerna metoda (dinamička vulkanizacija anjonska polimerizacija, karbokatjonska polimerizacija) [41]. Metode obrade TPE obuhvataju procese topljenja (*eng. melt extrusion*) i brizganje (*eng. injection molding*), oblikovanje pod pritiskom, oblikovanje duvanjem, kalendrovanje, itd. [40, 41]. Nedostaci TPE se ogledaju u tome što operativne temperature moraju biti niže od one na kojima čvrsta faza postaje dimenziono nestabilna. Takođe, u toku obrade mora se voditi računa o viskoznosti i reologiji, termičkoj stabilnosti (s obzirom na mogućnost postojanja slabih hemijskih veza), termičkoj provodljivosti (čvrsta faza je okružena mekom fazom), kristaliničnosti u čvrstoj fazi koja se topi sa većim sadržajem entalpije, stepenu vlage koja može dovesti do hidrolize na temperaturama obrade materijala [41].

Elastomeri se najčešće koriste u blendama sa drugim polimerima. Kada je elastomer minorna komponenta ona predstavlja disperznu fazu i ima ulogu ojačanja matrice koja može biti termoplastični ili termostabilni polimer. Ukoliko elastomer predstavlja glavnu komponentu onda će imati ulogu matrice. Polimer u disperznoj fazi doprinosi stvaranju fizičkih veza koje će sprečiti puzanje materijala. Prilikom testiranja na zatezanje, TPE pokazuju elastomerno svojstvo do određene granice nakon čega se mogu plastično deformisati (deo može biti viskoelastičan, a deo trajno deformisan). Region prinosa predstavlja odgovor elastomera na napon, pri čemu fizički uspostavljene veze umrežavanja još uvek nisu deformisane [41].

Polimeri se takođe mogu klasifikovati na semi-kristalične i amorfne. Kod semi-kristaličnih polimera postoje oblasti koje se nazivaju kristali i njihovi polimerni lanci su uređeni u slojeve. Amorfni polimeri ne sadrže kristalinična područja, a polimerni lanci raspoređuju se nasumično u toku procesa dobijanja [39].

1.2.3 Podela polimera prema molekulskoj masi

Podela prema sekundarnoj strukturi obuhvata, pored konfiguracije i konformacije, molekulsku masu kao značajan parametar u definisanju karakteristika polimera. Mehanička svojstva (modul elastičnosti, otpornost na udar, zatezna čvrstoća) i druge karakteristike (rastvorljivost, tačka omekšavanja, viskoznost) direktno zavise od molekulske mase. Sa druge strane, ona ne utiče značajno na električna i optička svojstva, boju ili gustinu. Molekulska masa je po definiciji jednaka proizvodu stepena polimerizacije i molekulske mase repeticione jedinice i ima veoma značajnu ulogu u definisanju svojstava polimera. Male molekulske mase ne daju skoro nikakvu čvrstoću polimeru. Porastom molekulske mase, do određene granice, poboljšavaju se mehanička svojstva, nakon čega se ne uočavaju značajnije promene bez obzira na dalje povećanje molekulske mase, Slika 1.2. Polimeri izuzetno velike molekulske mase ukazuju da su dužine lanaca ekstremno velike i da se sastoje od nekoliko stotina hiljada jediničnih molekula, kao što je, na primer, UHMWPE [33].



Slika 1.2 Zavisnost mehaničkih karakteristika od molekulske mase [33]

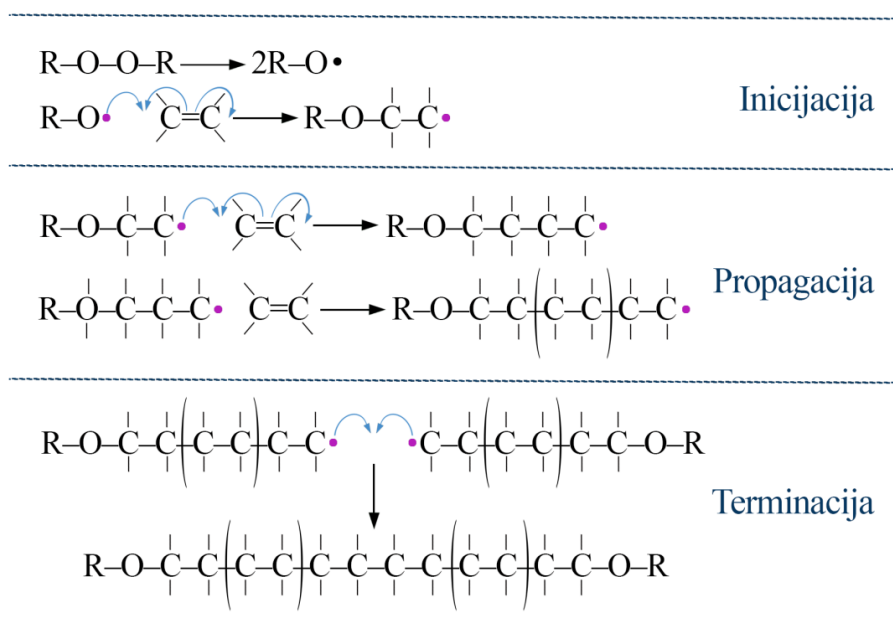
1.2.4 Podela polimera prema mehanizmu polimerizacije

Podela polimera prema mehanizmu polimerizacije obuhvata:

- Adicionu polimerizaciju
- Polimerizaciju kondenzacijom
- Mehanizam otvaranja prstena

Adicionom polimerizacijom dolazi do uzastopnog povezivanja monomera i stvaranja polimernih lanaca putem radikalnih, katjonskih ili anjonskih intermedijera. Kao i kod drugih lančanih reakcija koraci koji prate ovu vrstu polimerizacije su inicijacija, propagacija i terminacija [42].

U prvom koraku dolazi do razdvajanja monomera, pri čemu svaki od nastalih parova ima nesparen elektron, odnosno slobodan radikal. Slobodan radikal inicira reakciju formiranjem veze sa jednim od ugljenikovih atoma koji ima dvostruku vezu. U stvaranju nove veze učestvuje slobodan radikal i elektron iz raskinute dvostruke veze između ugljenikovih atoma, Slika 1.3 [43].



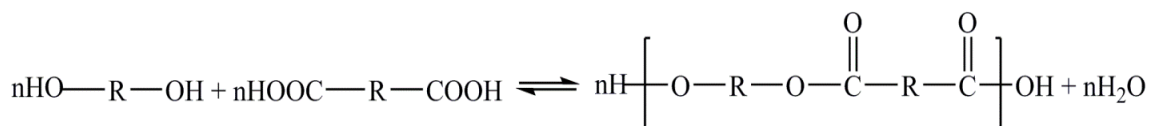
Slika 1.3 Mehanizam adicione polimerizacije slobodnim radikalima [43]

Ukoliko proces adicione polimerizacije inicira proton, a propagaciju lanca jon ugljenika, tada se govori o katjonskoj polimerizaciji. U slučaju da je proces iniciran negativno naelektrisanim jonom reakcija se naziva anjonska polimerizacija. Katjonska polimerizacija zahteva prisustvo Luisovih kiselina kao katalizatora koje imaju svojstvo snažnog privlačenja elektrona, dok voda ima ulogu ko-katalizatora. Katalizator i ko-katalizator zajedno formiraju proton koji pokreće reakciju na molekulu monomera pri čemu se izdvaja katjon koji dalje reaguje u procesu polimerizacije [44]. Anjonska adicione polimerizacija kao donore elektrona koristi alkalne metale (Luisove baze). Transfer elektrona do monomera dovodi do stvaranja anjonskog radikala – karbanjona. Adicionom polimerizacijom homopolimera formiraju se polimeri, kao što je na primer polietilen, dok se adicione polimerizacijom različitih monomera dobijaju kopolimeri [33].

Ukoliko u toku procesa polimerizacije dođe do eliminacije nekog malog molekula, kao što je voda, tada se ovaj proces naziva polimerizacija kondenzacijom, putem koga se formira skoro polovina svih polimera.

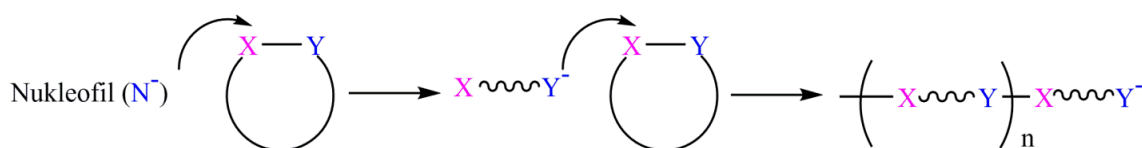
Polimerizacija kondenzacijom nastaje tokom serije reakcija, gde najmanje dva monomera, dimera ili trimera reaguju formirajući veći molekul. U toku polimerne kondenzacije postepena reakcija se javlja između hemijski reaktivnih grupa ili funkcionalnih grupa u reakcionim molekulima, pri čemu dolazi do uklanjanja malih molekula, kao što su voda, amonijak, metanol. U ovom procesu nastaju polimeri visoke molekulske mase (termoplastični polimeri) ili polimeri dobrih strukturnih svojstava (termostabilni polimeri). Ukoliko su obe grupe koje reaguju u procesu polimerizacije disfunkcionalne, proizvod je linearnan polimer. U slučaju da je barem jedan monomer tri- ili tetra- funkcionalan, dobijeni polimer je umrežen [33, 44].

Tipičan primer polimerizacije kondenzacijom je formiranje poliembra u reakciji glikola i dikarboksilne kiseline, Slika 1.4.



lika 1.4 Mehanizam reakcije polimerizacije kondenzacijom [33]

Polimerizacija mehanizmom otvaranja prstena podrazumeva da se terminalna grupa jednog kraja lanca ponaša kao reaktivni centar gde se ostali ciklični monomeri mogu dodati, kada se prsten otvori, i povezati na mestima prekinutih veza. Tipični ciklični monomeri koji se mogu polimerizovati na ovaj način su di-funkcionalni monomeri koji imaju dve različite reaktivne grupe koje se mogu pobuditi dodavanjem nekog anjorskog (nukleofilnog) ili katjenskog (elektrofilnog) reagensa kao inicijatora. Primer ovog mehanizma reakcije dat je na Slici 1.5 [44].



Slika 1.5 Mehanizam reakcije polimerizacije mehanizmom otvaranja prstena [44]

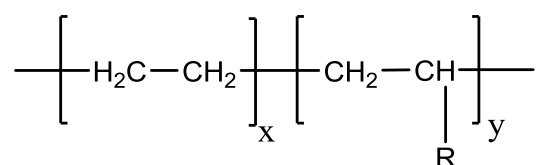
Teoretski, primenom različitih reakcija polimerizacije može se dobiti beskonačan broj polimera. Kako bi se zadovoljili postavljeni zahtevi koji se odnose na njihovu krajnju upotrebu neophodno je razvijati nove polimerne materijale modifikacijom već poznatih polimera. Vrsta i struktura molekula definišu fizičke, hemijske i druge karakteristike, tako da je modifikacija rasporeda i veza strukturnih jedinica jedan od osnovnih načina promene, odnosno poboljšanja svojstava polimera. S tim u vezi, modifikacija polimera može se postići primenom nekih od kontrolisanih tehnika kao što su kopolimerizacija jednog ili više monomera, kontrola molekularnog rasporeda (arhitekture) ili postpolimerizacione reakcije koje obuhvataju umetanje funkcionalnih/reaktivnih grupa u osnovu lanca ili bočnih grupa.

1.3 Kopolimeri

Kopolimeri nastali spajanjem monomera sa približno jednakim udelima suštinski imaju potpuno drugačija svojstva u odnosu na konstituente. Sa druge strane, kopolimer može sadržati veoma male količine jednog monomera, i u tom slučaju specifične hemijske karakteristike kopolimera najčešće su približne tom monomeru, dok fizičke karakteristike definiše monomer koji učestvuje sa većim udelom. Na primer,

kopolimeri etilena mogu dati niz različitih kopolimera u zavisnosti od grupa koje se vezuju za osnovni etilenski polimerni lanac. Polimerizacijom sa α -olefinima moguće je dobiti niz materijala – od gume do kopolimera sa niskom tačkom topljenja; od proizvoda koji su pogodni kao adhezivi do onih sa izuzetnom tvrdoćom.

Opšta strukturna formula kopolimera je:



Uvođenjem komonomera sa polarnom grupom (R) nastaje razgranat kopolimer sa jačom interakcijom između lanaca. U odnosu na etilen, kao homopolimer, ovi kopolimeri imaju veću fleksibilnost, tvrdoću, otpornost na pucanje i na starenje [33].

2 Kompoziti

Teorijska osnova ponašanja kompozitnih materijala obuhvata analizu njihove strukture i analizu mehanizma njihovog funkcionisanja, što podrazumeva poznavanje kompozitnog materijala sa gledišta vrste i građe, mikromehanike, teorije čvrstoće i mehanizma razaranja.

Najveći broj kompozita je razvijen i proizvodi se s ciljem da se poboljšaju njihova mehanička svojstva, kao što su krutost, čvrstoća, žilavost ili visokotemperaturne karakteristike, a prilikom njihove izrade kombinuju se različiti metali, keramika i polimeri [38].

Neke od opštih prednosti kompozitnih materijala u odnosu na konvencionalne materijale su:

- mogućnost izrade vrlo složenih oblika,
- smanjenje troškova naknadne obrade delova,
- mogućnost spajanja delova u toku samog postupka proizvodnje,
- dimenziona stabilnost pri ekstremnim radnim uslovima,
- otpornost na koroziju,
- mogućnost „dizajniranja“ svojstva i dr.

Svojstva kompozita zavise od osobina konstituenata, odnosno od njihove relativne količine, veličine, raspodele, zapreminskog udela, geometrije dispergovane faze, tj. oblika, veličine, orijentacije i distribucije čestica, prirode i jačine veze između konstituenata [45].

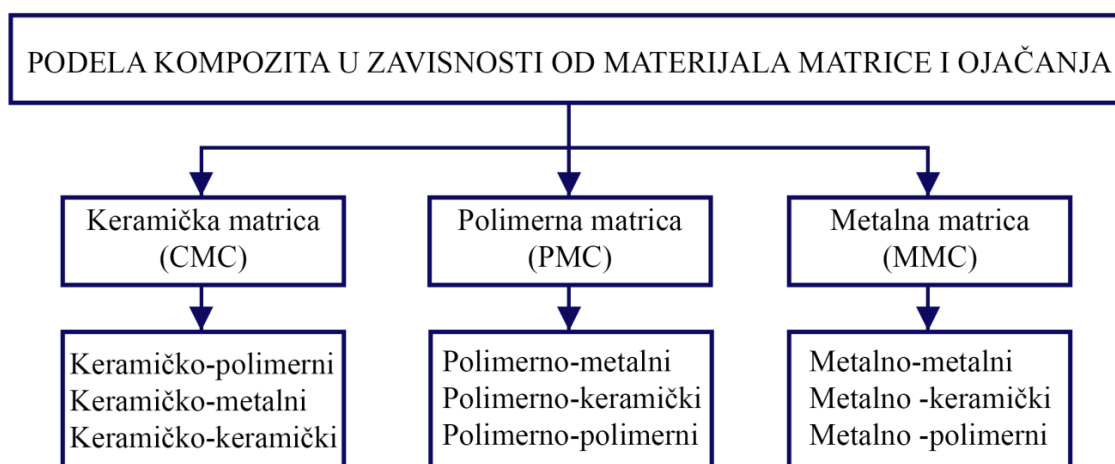
2.1 Podela kompozita

U zavisnosti od matrice, kompozitni materijali se mogu klasifikovati kao:

- Kompozitni materijali sa keramičkom matricom (*eng. Ceramic Matrix Composites – CMC*) – tvrda, krhka, stabilna pri visokim temperaturama.
- Kompozitni materijali sa polimernom matricom (*eng. Polymer Matrix Composites – PMC*) – slaba, jako duktilna.

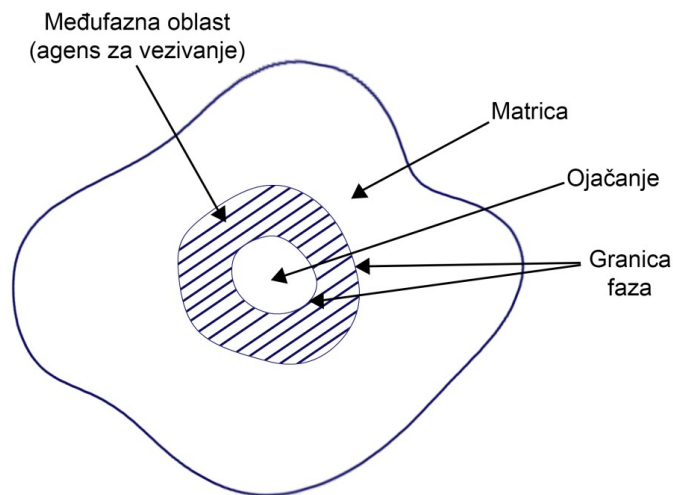
- Kompozitni materijali sa metalnom matricom (*eng. Metal Matrix Composites – MMC*) – čvrsta, duktilna, po pravilu teška.
- Prirodni kompozitni materijali sa matricom od lignina (drvo) ili kolagena (biokompoziti) [38].

U pogledu odabira matrice i ojačanja, podela se može izvršiti na nekoliko osnovnih grupa kompozita, Slika 2.1. Matrica drži ojačanja zajedno, štiti ih od spoljašnjih uticaja, ima važnu funkciju u prenosu opterećenja na ojačanja, daje spoljašnju formu kompozitu, određuje njegovo ponašanje u zavisnosti od dejstva spoljašnjih faktora i dr. Ojačanja predstavljaju nosivi element kompozita, i imaju ulogu da obezbede čvrstoću, visok modul elastičnosti – krutost, otpornost na habanje [45].



Slika 2.1 Podela kompozita u zavisnosti od materijala matrice i ojačanja [46]

Sa gledišta strukture, kompozitni materijali su višekomponentni i višefazni materijali čije faze poseduju fizičko-mehanička svojstva koja se međusobno značajno razlikuju, sa vidljivom međufaznom granicom. Svaki kompozit se sastoji od kontinualne faze u koju je ugrađena jedna ili više diskontinualnih faza. Kontinualna faza naziva se matrica, a diskontinualna faza naziva se aktivan punilac, ili ojačanje, ukoliko ima funkciju poboljšanja mehaničkih svojstava, Slika 2.2. Diskontinualna faza može modifikovati i neka druga svojstva kompozita kao na primer: toplotna, akustična, električna, magnetna i optička [38].

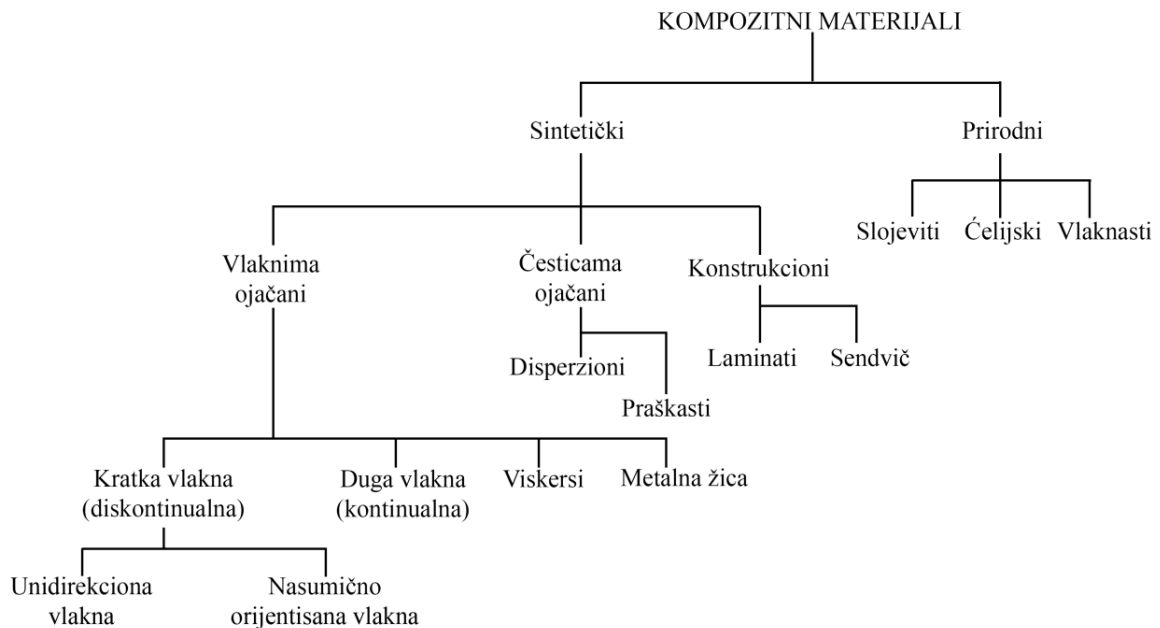


Slika 2.2 Osnovni konstituenti kompozitnih materijala [38]

Dve primarne podele kompozitnih materijala na laminatne i ojačane kompozitne materijale odnose se na metode njihove izrade [34].

Laminatni kompoziti se sastoje od slojeva različitih materijala koji su međusobno povezani bez obzira na to da li je prisutna neka adhezivna komponenta. Slojevi se kombinuju tako da konačan proizvod sadrži svojstva pojedinačnih materijala od kojih je izgrađen.

Ojačanja u kompozitnim materijalima mogu biti: staklo, ugljenična vlakana, polimerna vlakna kao što je UHMWPE, metali ili pene. Njihova proizvodnja obuhvata različite metode kao što su izrada u kalupima, namotavanje filamenata i pultruzija koja obuhvata provlačenje vlakana kroz tečni polimer koji impregnira materijal. U tom smislu, kompoziti se klasifikuju prema zajedničkom mehanizmu ojačavanja, odnosno prema geometriji ojačanja, Slika 2.3 [47].



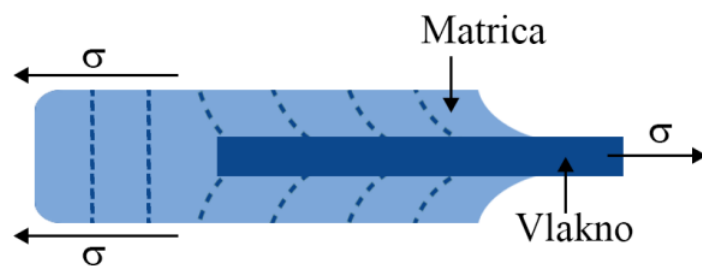
Slika 2.3 Klasifikacija kompozita prema obliku ojačanja [47]

Kompoziti ojačani česticama sastoje se od čestica uronjenih u matricu, kao što su keramika ili neke legure. Oni su najčešće izotropni jer se dodavanje čestica vrši nasumično. Prednosti ove vrste kompozita ogledaju se u poboljšanoj čvrstoći, povećanoj radnoj temperaturi, otpornosti na oksidaciju i dr. Tipični primeri uključuju korišćenje čestica aluminijuma u gumi i SiC čestica u aluminijumu.

Posebnu grupu čine nanokompoziti koji sadrže materijale koji su na nanometarskoj skali (10^{-9} m) i čija je veličina čestica manja od 100 nm. Većina kompozita koji sadrže materijale na nanometarskom nivou imaju bolja svojstva od onih sa materijalima čije su dimenzije u mikrometarskom opsegu, mada, u nekim slučajevima, dešava se da su žilavost i otpornost na udar nanokompozita manja od drugih vrsta kompozita [48].

Kompoziti ojačani pločicama pružaju prednosti kao što su veliki modul otpornosti na deformaciju usled savijanja ravni i velika čvrstoća. Međutim, ova ojačanja se ne mogu lako orijentisati i samo neki materijali su pogodni za korišćenje u ove svrhe. Tipični predstavnici ove vrste ojačanja u kompozitima su: staklo, aluminijum i srebro.

Kompoziti ojačani vlaknima (*eng. Fiber Reinforced Composites – FRC*) predstavljaju materijal 21. veka i njihov potencijal se ogleda u tome da mogu da zamene konvencionalne materijale usled veće specifične čvrstoće i krutosti, veće čvrstoće na zamor i kapaciteta apsorpcione energije, bolje otpornosti na koroziju i plamen, niže troškove instalacije, rada i održavanja. Vek trajanja FRC je znatno duži od čelika ili betona zbog nižih toplotnih efekata, boljih mehaničkih karakteristika i veće tolerancije na oštećenja [49]. Vremenom, pored primene kompozita ojačanih vlaknima u vojnoj industriji, ovi kompoziti su našli svoju primenu kako u civilnim infrastrukturnim sistemima (izgradnja autoputeva, vetrenjača, cevi za dovod gasa i vode), tako i u komercijalne svrhe, kao što je na primer izrada užadi za brodove. Granice primene FRC se konstantno pomeraju tako da ovi materijali postaju dominantni u svakodnevnom životu [49]. Kompoziti ojačani vlaknima sastoje se od matrice koja je ojačana kratkim ili dugim vlaknima, koja su uglavnom anizotropna. Primeri ovih kompozita su matrice na bazi epoksidnih smola, metala (Al) i keramike (kalcijum-alumino-silikat $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$) sa kratkim vlaknima kao što su ugljenična i aramidna vlakna, ili dugim (usmerenim ili upredenim) vlaknima koja grade laminatne slojeve. Slojevi su naslagani jedni na druge pod različitim uglovima i formiraju višesmerni laminat. Dobra mehanička svojstva kompozita ojačanih vlaknima su izražena kroz parametre kao što su specifična čvrstoća ili modul. S obzirom na to da se kompoziti, između ostalog, klasifikuju i u zavisnosti od dužine vlakana, njihove značajno poboljšane karakteristike se mogu dobiti ojačanjem dugim vlaknima, dok za kratka vlakna ovo ne važi [38]. Mehaničke karakteristike vlaknima ojačanog kompozite ne zavise samo od vrste vlakana već i od stepena opterećenja koje se prenosi na vlakna. U pogledu stepena opterećenja veoma je važna veličina granice faza matrica-vlakno. Prilikom dejstva različitih vrsta napona na krajevima vlakna veza između vlakna i matrice slabi, i dolazi do deformacije matrice, Slika 2.4, odnosno prenos opterećenja nije ujednačen celom površinom vlakna. Zbog toga je neophodno odrediti minimalnu kritičnu dužinu vlakna za ojačanje kompozitnog materijala koja zavisi od prečnika vlakna, njegove zatezne čvrstoće i jačine veze između vlakna i matrice (ili otpornosti na smicanje one komponente za koju je ova vrednost manja). Svakako, što je dužina vlakna veća – efikasnije je i ojačanje [38].



Slika 2.4 Shema deformacije u matrici i izvlačenja vlakna prilikom dejstva sile zatezanja [38]

Materijali koji su klasifikovani kao vlakna su ili polikristalni ili amorfni i imaju male prečnike. Uopšteno, vlaknasti materijali su keramika ili polimeri. U tabeli 2.1 je dat prikaz nekih materijala za ojačanje kompozita koji se koriste u obliku vlakana [38].

Tabela 2.1 Karakteristike nekih vlakana za ojačanje kompozita [38]

Materijal	Specifična težina	Zeterna čvrstoća (GPa)	Specifična čvrstoća (GPa)	Modul elastičnosti (GPa)	Specifični modul (GPa)
Grafit	2,2	20	9,1	700	318
C*	1,78-2,15	1,5-4,8	0,70-2,70	228-724	106-407
SiC	3,0	3,90	1,30	400	133
Al ₂ O ₃	3,95	1,38	0,35	379	96
UHMWPE (Spectra 900™)	0,97	2,6	2,68	117	121

*označava vlakna ugljenika koja su sastavljena od kristaliničnog grafitnog dela i nekristaliničnih oblasti

2.2 Hibridni kompozitni materijali

Relativno nova grupa kompozitnih materijala koji sadrže više konstituenata nazivaju se hibridni kompozitni materijali. Hibridni kompozitni materijali koji sadrže vlakna kao ojačanje imaju bolja sveobuhvatna svojstva u odnosu na klasične kompozite.

Kada su hibridni kompozitni materijali pod dejstvom različitih napona, obično ne dolazi do krtog loma. Vlakna se, najčešće, prvo izvlače, naponi se prenose na matricu kod koje se prvo uočavaju naprsline, a zatim, usled daljeg dejstva sile, dolazi do kidanja vlakana [38].

Izrada hibridnih kompozitnih materijala koji sadrže vlakna kao ojačanje, zahteva unidirekcionu položaj vlakana i njihovo ravnomerno raspoređivanje u matrici. Postupci njihove izrade mogu biti pultruzija, namotavanje vlakana ili prepreg proces izrade.

Uzimajući sve navedeno u obzir, u cilju dobijanja kompozita željenih svojstava, neophodno je pažljivo odabrati najbolje kombinacije svih komponenata, u smislu udela, veličine, međusobne kompatibilnosti konstituenata, kao i njihovih fizičkih i hemijskih karakteristika.

3 Kopolimer etilena i vinil-acetata (EVA)

Etilen vinil-acetat (EVA) je kopolimer koji se sintetiše kopolimerizacijom etilena sa različitim udelom monomera vinil-acetata (VA). Prvi kopolimeri etilena, uključujući i EVA, sintetizovani su tridesetih godina prošlog veka u hemijskoj kompaniji ICI (eng. *Imperial Chemical Industries*) [50]. Danas, pojam EVA podrazumeva široku grupu materijala sa različitim masenim udelom VA, pri čemu kada je sadržaj VA u kopolimeru mali, svojstva EVA su sličnija polietilenu, a tendencija ka formiranju kristalne forme raste. Porastom udela vinil-acetata dolazi do smanjenja polarnosti kopolimera što istovremeno utiče na sprečavanje da se susedni polietilenski lanci pakuju u kristalnu rešetku, odnosno dolazi do smanjenja kristaliničnosti, povećanja transparentnosti, a sam kopolimer postaje mekši.

Kopolimeri etilena i vinil-acetata se mogu svrstati u tri različita tipa u zavisnosti od sadržaja vinila acetata i načina dobijanja. Kopolimer sa malim sadržajem vinil-acetata (do 4%) može se posmatrati kao polietilen modifikovan vinil-acetatom. Dobija se kao termoplastični materijal (eng. *Low Density Polyethylene – LDPE*) iniciranom polimerizacijom slobodnih radikala pri visokom pritisku i temperaturi u autoklavu (151,98 – 202,65 MPa, 180 – 290 °C ili cevnom reaktoru (151,98 – 354,64 MPa, 140 – 180 °C). Ukoliko je saržaj vinil-acetata veći tada se govori o etilen vinil-acetatu kao termoplastičnom elastomeru. Materijali koji sadrže oko 11% vinil-acetata koriste se kao „*hot melted*“ adhezivi. EVA sa sadržajem VA većim od 40% se smatra gumom. Kamath i Wakefield (*Kamath i Wakefield*) su još 1965. godine [51] ukazali da povećanjem udela VA (iznad 70% mas. udela) EVA pokazuje potpuno amorfna svojstva, a prilikom termičkih ispitivanja nestaje pik koji pokazuje prisustvo kristalizacije [21,22,52]. Dodatni uticaji sadržaja VA na mehanička svojstva EVA kopolimera se ogledaju u promeni temperature ostakljivanja (*Tg*) koja raste sa porastom sadržaja VA, dok se temperatura omekšavanja snižava [22]. U opsegu od 15 do 30% masenog udela VA, EVA se može porediti sa plastifikovanim PVC-om, pri čemu je i dalje meka i fleksibilna. Sa druge strane, molekuli EVA, usled prisustva etilena, se „plastifikuju“, pri čemu se istovremeno povećava i molekularna aktivnost [23].

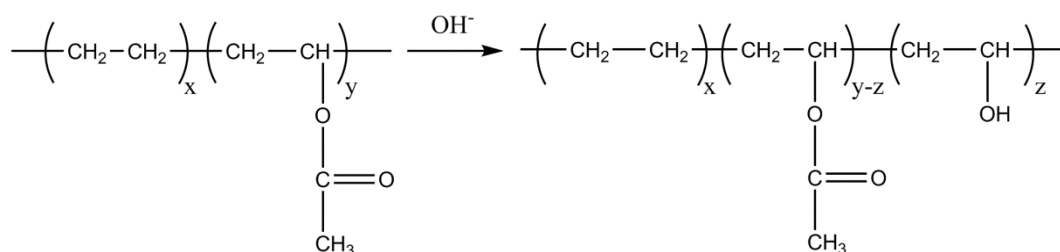
EVA ima veoma visoku fleksibilnost, čak i na niskim temperaturama, kao i otpornost na naprezanje.

Kopolimeri etilena i vinil-acetata imaju široku primenu u različitim oblastima kao što su: zaštita od korozije, za električnu izolaciju, pakovanje, u industriji užadi i kablova, u zaštiti od vlage, u biomedicini [16]. Kao posebna oblast primene može se izdvojiti oblast polimernih materijala, gde EVA zauzima značajno mesto u ulozi adheziva [19]. Njegova adhezivna svojstva ne zavise od drugih komponenti, kao što su na primer rastvarači koji se dodaju prilikom otapanja, već isključivo od sastava samog kopolimera. Etilen poboljšava adheziju sa nepolarnim supstratima, kao što je polietilen i obezbeđuje mehaničku čvrstoću, a vinil-acetat postiže bolju adheziju sa polarnim materijalima i istovremeno pruža fleksibilnost i bolje performanse na nižim temperaturama. Ukoliko je sadržaj etilena u EVA značajno veći u odnosu na sadržaj vinil-acetata, adheziv će imati bolju čvrstoću i otpornost, dok veći udeo vinil-acetata omogućava bolju fleksibilnost adheziva, bolje kvašenje i performanse na nižim temperaturama [53,54].

EVA ima niz prednosti kao što je visok stepen adhezije u odnosu na različite materijale (staklo, metali, većina polarnih polimera), brzo se suši, ima visok koeficijent trenja i otpornost na niske temperature. S obzirom na to da EVA kopolimer, kao termoplastični adheziv, ima relativno nisku tačku topljenja, može se lako nanositi usled dobre sposobnosti kvašenja podloge [55]. Sa druge strane, loše karakteristike ogledaju se u maloj termičkoj otpornosti, čvrstoći, slaboj adheziji u kombinaciji sa nekim nepolarnim polimerima, sklonosti ka „puzanju“ pri velikim opterećenjima. U cilju eliminacije loših karakteristika i poboljšanja postojećih prednosti ovog kopolimera, mnoga istraživanja su rađena na bazi kompozitnih materijala sa EVA kao matricom [20,56 – 58].

3.1 Delimična hidroliza EVA

Poboljšanje svojstava polimera može se, između ostalog, postići polimernim reakcijama koje se odvijaju na reaktivnim mestima glavnog lanca. Ove reakcije uključuju unakrsno povezivanje, ekstenziju lanca, formiranje kalemljenih i blok kopolimera. Ukoliko se ovakve reakcije odigravaju na mestima koja su direktno ili preko drugih grupa (ili lanaca) povezana sa osnovnim polimernim lancem, tada se govori o reakcijama halogenizacije, epoksidacije, sulfonacije, hidrolize, površinske modifikacije i dr. U oba slučaja dolazi do transformacije postojećih polimera u polimere sa drugačijim i poboljšanim karakteristikama [33]. Jedna od dobrih karakteristika EVA je ta što se može lako modifikovati reakcijama sa različitim hemijskim grupama kao što su meta-metakrilat, anhidrid maleinske kiseline, vinil merkaptacetat, silani, i reakcijama sa hidroksidima [59, 60]. Hidrolizom EVA, acetatne grupe mogu se zameniti hidroksilnim grupama u polietilenskom lancu čime se povećava hidrofilitnost. Parcijalna hidroliza acetatnih grupa dovodi do stvaranja pogodnog termopolimera koji čine hidrofилne vinil alkoholne grupe i hidrofobne etilen i vinilacetatne grupe, Slika 3.1 [60].



Slika 3.1 Delimična hidroliza EVA (x – broj monomera etilena; y – broj monomera vinil-acetata; z – broj monomera vinil alkohola [60])

EVA sa relativno malim sadržajem vinil-acetata sadrži izolovane vinil-acetatne grupe u trijadama etilen-vinil-acetat-etilen (EVE) i susedne parove u trijadama etilen-vinil acetat-vinil acetat (EVV). *Koopmans* i sar. predložili su postojanje serije reakcija i kiselinsko-bazne ravnoteže što suštinski pokazuje složenost samog mehanizma hidrolize [61,62]. Stoga, reakcija hidrolize nije jednostavna stehiometrijska reakcija drugog reda s

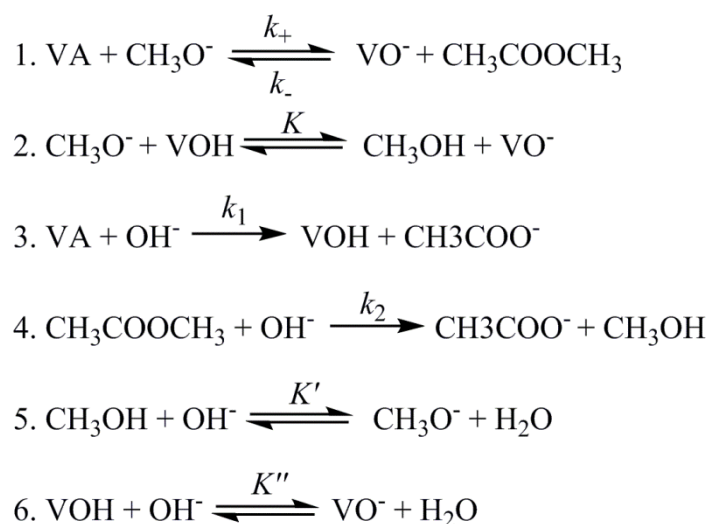
obzirom na to da pri potpunoj konverziji stepen hidrolize premašuje molski odnos baze u odnosu na vinil-acetat [62].

Na shemi 3.2 dat je prikaz mehanizma reakcije sa bazom u rastvoru smeše toluena i metanola, gde su:

* VA – vinil-acetatne grupe

* VOH i VO⁻ – vinil-alkoholne grupe u alkoholnom ili alkoholantom obilku.

Ravnotežna stanja u 2, 5 i 6 nisu nezavisna s obzirom na to da je $K=K''/K'$.



Shema 3.2 Mehanizam reakcije hidrolize EVA kopolimera [62]

Važno je napomenuti da se usled promene reakcionih uslova mogu dobiti potpuno različiti rezultati iako se poštuju isti mehanizmi reakcije. U najjednostavnijem slučaju, kada se koristi alkalni hidroksid u aprotičnom rastvaraču, jedino su OH⁻ joni nukleofilni i dolazi do odvijanja samo reakcije 3.

4 Ojačanja

Mnogi materijali maju sposobnost ojačanja, ali većina njih je zapravo proizvod dugotrajnog istraživanja i eksperimentalnih postupaka. Kada se govori o kompozitnim materijalima gde se kao matrica koristi polimer neophodno je odabrati takvu vrstu materijala za ojačanje koji će moći da ispuni što više zahtevanih osobina željenog proizvoda u zavisnosti od njegove namene. U zavisnosti od odabira ojačanja i njegove kompatibilnosti sa matricom razlikuju se i svojstva konačnog proizvoda. U kompozitima se kao ojačanja mogu koristiti vlakna, čestice i viskeri. Vlakna u suštini karakteriše primarna dugačka osa sa druge dve koje su kružnog ili elipsoidnog oblika. Čestice nemaju definisanu orijentaciju, a samim tim ni oblik, dok viskeri imaju određenu formu, ali su veoma malog prečnika i dužine u odnosu na vlakna [10, 46].

Primarna uloga neorganskih čestica kao ojačanja je poboljšanje mehaničkih svojstava kompozita kao što su zatezna čvrstoća, tvrdoća, Jungov modul elastičnosti ili krutost primenom različitih mehanizama ojačavanja [63]. U poređenju sa različitim vrstama smola i vlakana čestice mogu, pored poboljšanja mehaničkih svojstava, znatno uticati na zaštitu od gorenja, povećati otpornost na uticaj vlage i povišene temperature, na dimenzionu stabilnost.

Na osnovu oblika ojačanja kompozitni materijali se mogu podeliti na:

1. Kompozite sa vlaknima kao ojačanjima
 - a) Sa kratkim vlaknima
 - b) Sa kontinualnim dugim vlaknima
2. Kompozite sa česticama kao ojačanjima
3. Kompozite sa ljuspicama kao ojačanjima
4. Kompozite sa puniocima kao ojačanjima [46]

4.1 Vlakna kao ojačanja

Vlakna predstavljaju veoma važnu klasu ojačanja. Staklena vlakna su najstarije poznata vlakna, dok su se kermička, metalna i polimerna vlakna tek kasnije razvijala i postepeno zauzimala svoje mesto. Pored ispunjavanja velikog broja preduslova za dobijanje željenog kompozita, vlakna imaju i svoja ograničenja koja su uslovljena njihovom dužinom, oblikom, orijentacijom i kompatibilnošću sa samom matricom. Orijetacija vlakana u matrici indukuje jačinu kompozita koja je najveća duž ose smera vlakana. Međutim, to ne podrazumeva isti kvant opterećenja bez obzira na pravac primene. Optimalne performanse se postižu kada se opterećenja primenjuju celom dužnom prostiranja primarne ose vlakna. Čak i najmanji pomak u uglu delovanja može značajno uticati na karakteristike i, na primer, smanjiti jačinu kompozita [46].

Vlakna koja se koriste u izradi kompozita mogu biti kontinualna ili diskontinualna, unidirekciona ili sa različitim pravcima orijentacije, po svojoj formi mogu biti kratka ili dugačka, po svojoj molekularoj strukturi sa kratkim ili dugačkim polimernim lancima. Njihova široka primena se, između ostalog, bazira na njihovoj maloj težini, visokoj specifičnoj čvrstoći i modulu elastičnosti. Najčešće korišćena vlakna su karbonska, staklena, aramidna vlakna i UHMWPE vlakna [10].

4.2 Čestice kao ojačanja

Čestice kao ojačanja se najčešće koriste kako bi se poboljšala ili promenila svojstva kompozita ili supstituisao deo matrice. Oni mogu biti nepravilnog oblika ili u obliku kratkih vlakana, lopti ili polihedrona. Kao inertni aditivi, čestice mogu da utiču na promenu bilo koje osnovne karakteristike polimerne matrice kako bi se prevazišla mnoga ograničenja koja bi postojala bez njihovog prisustva. Na konačna svojstva kompozitnog materijala, pored drugih faktora, utiče oblik, površinsko tretiranje, mešavina tipova čestica i raspodela njihove veličine. Doprinos čestica kao ojačanja ogleda se u povećanju čvrstoće, termičke otpornosti, stabilnosti, tvrdoće i otpornosti na habanje smanjenja poroznosti i povoljnog koeficijenta toplotnog širenja [46].

4.3 Viskeri kao ojačanja

Pojedinačne kristalne forme koje nemaju skoro nikakve defekte nazivaju se viskeri. Razlikuju se od čestica u tome da je njihov odnos dužine i širine veći od 1 [46]. Ranija istraživanja su pokazala da njihova čvrstoća varira u zavisnosti od efektivnog prečnika. Dodavanje viskera prečnika od 2 do 10 μm dala je veoma dobre rezultate u pogledu mehaničkih karakteristika kompozita. Keramički viskeri imaju visoku specifičnu čvrstoću, visok modul i malu gustinu što ih čini pogodnim za kompozite male specifične mase. Oni, takođe, imaju izrazitu otpornost na visoke temperature, mehanička oštećenja i oksidaciju.

5 Polietilen veoma visoke molarne mase – UHMWPE

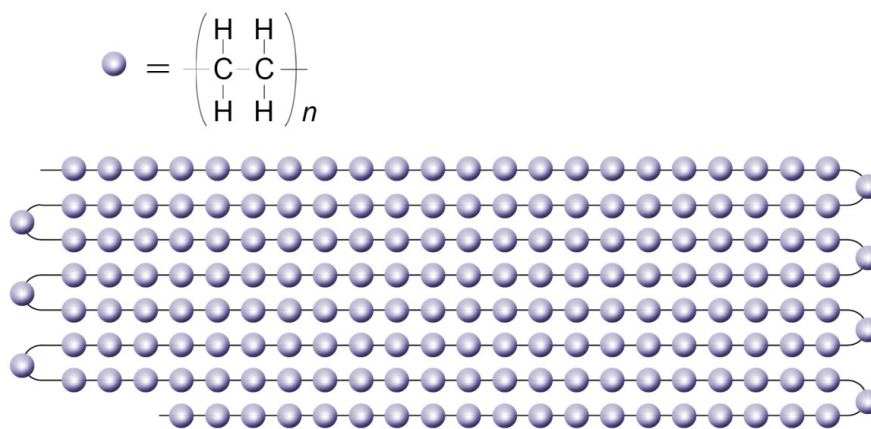
Polietilen veoma visoke molarne mase – UHMWPE je linearni polietilen čije su neke od karakteristika:

- Veoma mali koeficijent trenja
- Ekstremno velika otpornost na udar
- Izvanredna otpornost na habanje i koroziju
- Nepropusna površina
- Dobra hemijska otpornost
- Odlične karakteristike na niskim temperaturama
- Izvrsna dijalektrična i električno izolaciona svojstva
- Izuzetna sposobnost prigušivanja zvuka i apsorpcije energije

Ova neuobičajena kombinacija svojstava dovodi do mogućnosti primene UHMWPE vlakana u brojnim aplikacijama kao što su pancirni prsluci, kompozitni vojni šlemovi, biomedicinske proteze, kugle za golf, pumpe, užad [38]. Konopci i kablovi izrađeni od ovog materijala imaju široku komercijalnu i industrijsku primenu, a njihova nosivost se meri u tonama. Zbog njegove dobre otpornosti na habanje, hemijske inertnosti, visoke zatezne čvrstoće, izuzetne otpornosti na udar, tvrdoće, velikog modula, male gustine i visoke tolerancije na oštećenje, postao je jedan od najviše primenjivanih polimera [63]. Jedna od njegovih najznačajnijih karakteristika je izuzetna čvrstoća vlakana koja je oko 15 puta veća od čelika. Kombinacija svih ovih osobina uticala je na to da UHMWPE vlakna predstavljaju idealan materijal u izradi kompozitnih materijala visokih performansi koji ima sposobnost da obezbedi zadovoljavajući stepen prenosa napona između makromolekula [63]. Početak njegove primene doseže do polovine prošlog veka. Materijali koji su se ranije koristili, na primer u medicini, pokazali su se kao loš izbor što je dovelo ovaj polimer na vodeću poziciju kada su u pitanju materijali koji moraju da ispunjavaju visoke zahteve [64].

Poseban oblik polietilena UHMWPE se sastoji od izuzetno dugačkih lanaca koji uslovljavaju veoma visoku molekulska masu ovog polimera, Slika 5.1. Međunarodna organizacija za standarde (ISO 11542) (ISO 2001) navodi da njegova molekulska težina

iznosi najmanje 1mil. g/mol. Američko društvo za ispitivanje i materijale (ASTM) navodi da UHMWPE ima molekulsku težinu veću od 3,1mil. g/mol [64].



Slika 5.1 UHMWPE lanac [65]

UHMWPE vlakna su slabo polarna i usled slabe međupovršinske veze sa matricom izrada kompozitnih materijala nije jednostavna. Sa druge strane, lateralne interakcije između molekula predstavljaju rezultat prisustva Van der Valsovih sila koje pomažu u prenosu opterećenja van ose zadržavajući dobra mehanička svojstva duž ose vlakna. Iako poseduju veliki broj dobrih karakteristika, nedostatak UHMWPE vlakana je slaba termička otpornost [63]. S obzirom na to da je UHMWPE nepolaran polimer, površinska modifikacija vlakana je neophodna kako bi se poboljšala njegova adhezivna svojstva. Kao i većina polietilena, UHMWPE je semi-kristaličan polimer koji se sastoji od najmanje dve faze koje se međusobno prožimaju – kristalne faze, gde su molekuli pravilno raspoređeni, i amorfne faze u kojoj su molekuli nepravilno raspoređeni [64]. UHMWPE kristališe u nesferičnu strukturu koja podrazumeva formiranje lamela sa defektima. Visoka gustina povezivanja je odgovorna za relativno nisku kristaliničnost u poređenju sa polietilenima male ili srednje molekulske mase, ili HDPE (*eng. High Density Polyethylene*) koji se može rastopiti do stepena kristaliničnosti od 70 – 80% [64]. S obzirom na njegovu veliku viskoznost, UHMWPE se proizvodi u uslovima povišene temperature i pritiska. Tipične metoda termoplastične obrade kao što su ekstruzija, injekciono topljenje i oblikovanje duvanjem, nisu primenljive za UHMWPE jer se ne ponaša kao polietilen male molekulske mase i nije tečan na temperaturama iznad tačke topljenja. Iz tog razloga njegova produkcija se postiže primenom tehnika „ram“ ekstruzije ili oblikovanja kompresijom [66].

6 Aluminijum oksid

Aluminijum oksid (Al_2O_3) predstavlja amfoterni oksid heksagonalne i oktaedarske kristalne strukture koji se u prirodi nalazi u obliku minerala. Može se javiti u više različitih kristalnih struktura kao što su η -, χ -, γ -, ρ -, θ -, δ -, κ - Al_2O_3 , a α - Al_2O_3 (korund) je jedan od najpoželjnijih oblika koji se koristi u kompozitima kao ojačanje kada je potrebno dobiti materijal dobrih mehaničkih svojstava. S obzirom na to da α - Al_2O_3 predstavlja najtvrdi oblik aluminijum oksida, on predstavlja dobar izbor za ojačanje kompozita Al_2O_3 sa polimernom matricom [32]. Kada se izlaže uticaju atmosferilija, kao i kod drugih metalnih oksida, dolazi do vezivanja vode na površini u obliku terminalnih OH grupa.

U cilju ispitivanja ponašanja materijala sa različitim puniocima sprovedene su značajne studije u toku kojih su korišćene kombinacije organskih i neorganskih komponenti što je dovelo do dobijanja novih materijala.

Polimeri ojačani mikro i nano česticama poslednjih decenija su izazvali značajan interes za dalja istraživanja zbog mogućnosti širokog opsega primene. Mikro i nano punioci, na različite načine, imaju mogućnost da u polimernoj matrici značajno doprinesu poboljšanju karakteristika krajnjeg proizvoda. Ojačavanje polimerne matrice neorganskim puniocima pokazalo se kao efektivan način poboljšanja triboloških i mehaničkih osobina same matrice.

Jin, Baskaran i sar. [27] su proučavali kompozite gde se EVA koristi kao polimerna matrica, a nanočestice aluminijum oksida kao punioci [26]. Mali udeli punioca (od 1,5 mas.% nisu imali tendenciju stvaranja aglomerata. Međutim, povećanjem masenog udela (iznad 5%) došlo je do smanjenja zatezne čvrstoće usled povećane aglomeracije koja dovodi do stvaranja defekata i povećane koncentracije napona u matrici ili aglomerisanim česticama. Usled toga dolazi do klizanja unutar materijala što rezultira smanjenjem zatezne čvrstoće [26, 27].

Posmatrajući druge materijale koji se koriste u izradi kompozitnih materijala, kao što su silicijum-dioksid, cink oksid, ugljenične nano cevi, zlato i drugi metali, aluminijum oksid predstavlja najisplativiji i istovremeno najviše korišćen materijal s obzirom da se njegovim dodavanjem u matricu mogu poboljšati mnoga mehanička

svojstva kao što su tvrdoća, čvrstoća, krutost, otpornost na habanje, otpornost na dejstvo jakih kiselina i baza, termička provodljivost, dielektrična svojstva [26].

S obzirom na to da se polimerni kompoziti pripremaju kalemljenjem polimera na neorganskim česticama ili dodavanjem modifikovanih metalnih oksida u polimernu fazu, rađena su istraživanja o uticaju oksida na mehanička svojstva kompozita u zavisnosti od količine čestica. *Opelt* i sar. su došli do zaključka da se nakon dodavanja 0,15; 0,50 i 1,50 mas.% aluminijum oksida, modul elastičnosti povećava. Rezultati su pokazali da ne postoje značajnije promene zatezne čvrstoće u čistoj matrici i kompozitu sa malim masenim udelom Al_2O_3 [30]. Prema *Wetzel* i sar. uočeno je slično ponašanje nanokompozita kada maseni udeo čestica Al_2O_3 iznosi do 3,5% [31]. Veličina mikro čestica ima manji uticaj na Jungov modul u odnosu na nano čestice, odnosno Jungov modul se povećava sa smanjenjem veličine dodatih čestica u kompozitu. Međutim, povećanje modula elastičnosti ne povećava se kontinuirano sa povećanjem masenog udela nanočestica. Nakon postizanja optimalnog udela, usled koncentracije napona, daljim dodavanjem čestica modul elastičnosti počinje da se smanjuje. Takođe, prilikom povećanja zapreminskog udela nanočestica (na približno 3%) dolazi do smanjenja zatezne čvrstoće, usled slabije disperzije. Nasuprot tome, zapreminski udeo mikročestica od 1% dovodi do povećanja zatezne čvrstoće [30,63,67,68].

6.1 Modifikacija čestica Al_2O_3

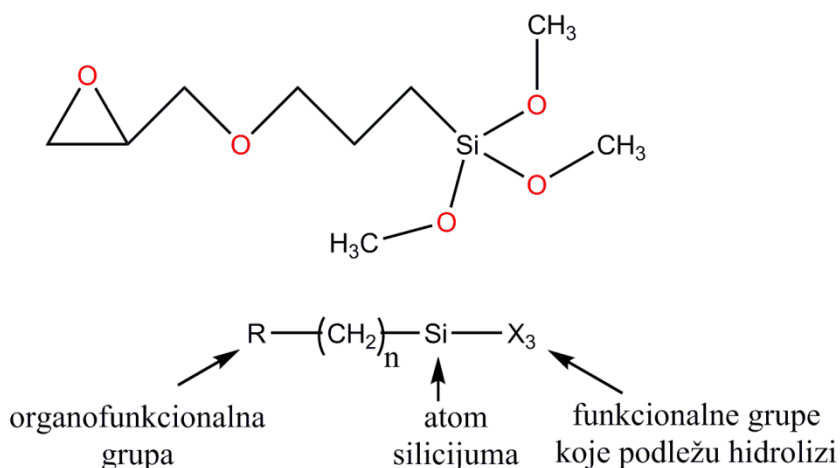
Kontaktne površine u višekomponentnim sistemima imaju značajnu ulogu u ostvarivanju dobrih površinskih interakcija između matrice i punioca. Iz tog razloga, površinska svojstva metalnih oksida, uključujući i Al_2O_3 , moraju biti prilagođena kako bi se poboljšala adhezija punioca i matrice. U tom smislu, primenom fosfonata karboksilata i sulfonata Al_2O_3 se može površinski modifikovati, kako bi se uključile hidrofilne ili hidrofobne grupe, ali silani kao vezujućim agensima za poboljšane kompatibilnosti čestica i matrice najčešće se koriste za površinsku modifikaciju aluminijum oksida [69].

Silani kao agensi za vezivanje imaju sposobnost da stvore jake veze između organskih i neorganskih materijala gde barem jedan od njih sadrži silicijum ili ima silikatna svojstva (silikati, aluminati, borati, itd.) [70].

Opšta formula silana sadrži dve funkcionalne grupe od kojih se jedna lako hidrolizuje, dok je druga funkcionalna grupa organski radikal koji ne podleže hidrolizi. Funkcionalne grupe kao što su: alkoksi, aciloksi, halogen ili amino hidrolizuju pri čemu nastaju silanonele grupe koje reaguju sa drugim silanolnim grupama formirajući siloksanske veze. Takođe, veoma stabilni proizvodi kondenzacije dobijaju se i sa drugim oksidima, kao što su aluminijum, titanijum, nikel, cirkonijum. Sa oksidima bora, gvožđa i ugljenika formiraju se manje stabilne veze, dok se sa alkalnim metalnim oksidima i karbonatima ne ostvaruju stabilne veze sa Si-O.

Druga funkcionalna grupa u silanima je nehidrolizabilni organski radikal koji može imati funkcionalnost kojom se postižu željene karakteristike, Slika 6.1.

Rezultat reakcija silana sa supstratom varira od promena karakteristika koje se odnose na poboljšanje kvašenja i adhezije podloge do katalize hemijskih transformacija heterogenih površina. Ove reakcije uključuju mogućnost stvaranja kovalentnih veza između organskih i neorganskih materijala.



Slika 6.1 Prikaz strukture 3-(glicidiloksipropil)trimetoksisilana (GLYMO) [70]

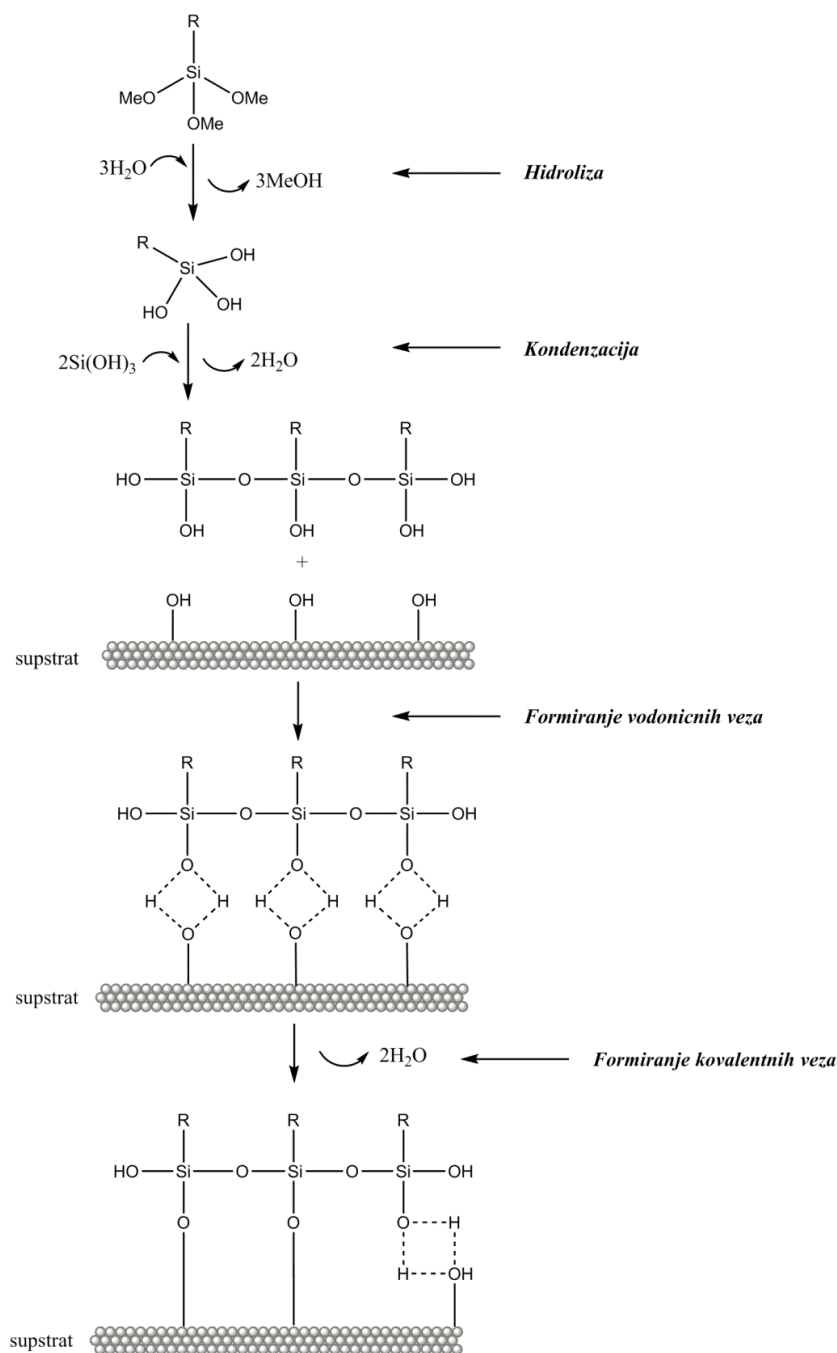
Odabir silana za modifikovanje površine neorganskih materijala zavisi od:

- Koncentracije hidroksilnih grupa na površini
- Tipa površinskih hidroksilnih grupa
- Hidrolitičke stabilnosti formirane veze
- Reaktivne površine supstrata

Maksimalan efekat modifikacije površine se postiže kada silan reaguje sa površinom koja sadrži veliki broj dostupnih lokacija za vezivanja i odgovarajuću površinsku energiju. Sama međufaza može pospešiti ili redukovati svojstva sistema u zavisnosti od njenih mehaničkih i hemijskih svojstava (sadržaj vode/hidroksilnih grupa) [70]. Silani sa tri alkoksi (hidrolizabilne) grupe i jednim organskim supstituentom najčešće se koriste za modifikaciju supstrata. Oni imaju tendenciju da se deponuju kao polimerni filmovi što dovodi do postizanja maksimalne pokrivenosti i prinosa organske funkcionalnosti. U kompozitima se koriste kao primarni izbor funkcionalizacije konstituenata (matrice, ojačanja, punioca, itd.).

U većini površinskih modifikacija alkoksi grupe se hidrolizuju u obliku silanola. Reakcije se odvijaju u četiri koraka koji se mogu odvijati postupno ili istovremeno nakon inicijalne hidrolize silana, Slika 6.2:

- Hidroliza
- Kondenzacija oligomera
- Stvaranje vodoničnih veza sa hidroksilnim grupama supstrata
- Formiranje kovalentnih veza sa supstratom i istovremeni gubitak vode



Slika 6.2 Shematski prikaz modifikacije neorganskih površina organosilanima [70]

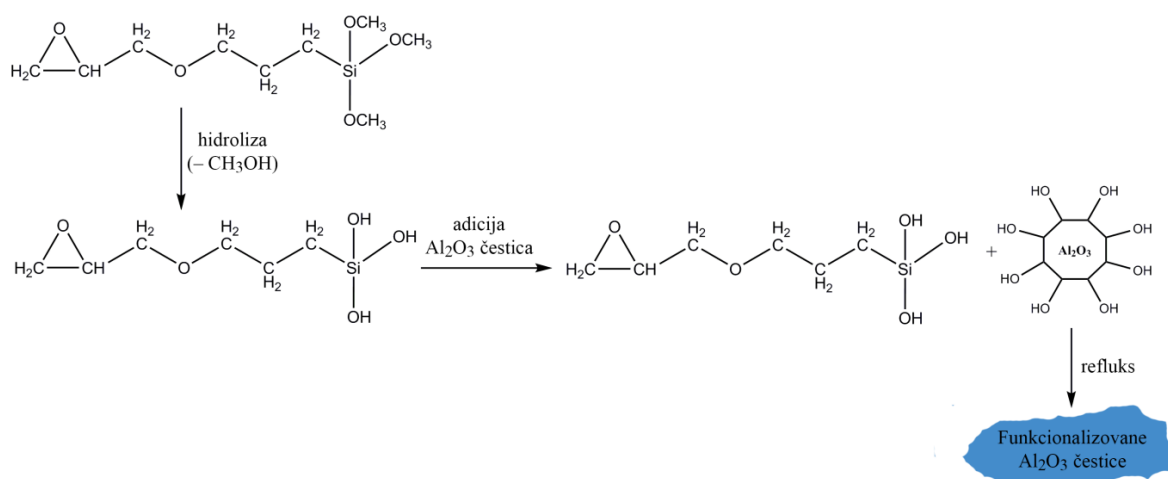
U toku interakcije najčešće se sa podlogom uspostavlja samo jedna veza od svakog silicijumovog atoma organosilana, dok su preostale dve silanol grupe prisutne u kondenzovanoj ili slobodnoj formi. Organofunkcionalna grupa (R) ostaje slobodna za stvaranje kovalentne veze ili fizičku interakciju sa drugim fazama. Formiranje kovalentnih veza je delimično reverzibilna reakcija. Prilikom uklanjanja vode, najčešće

zagrevanjem, može doći ili do formiranja veza, njihovog kidanja ili reformacije kako bi se smanjili unutrašnji naponi [70].

Prilikom hidrolize potrebna voda može poticati od same površine supstrata ili iz okruženja. Step en polimerizacije silana je određen količinom dostupne vode i organskog supstituenta. Ukoliko se silan doda u vodu u kojoj je slabo rastvoran, ostvariće se visok step en polimerizacije. Višestruka organska supstitucija, posebno ako su prisutne fenil ili tercijarne butil grupe, daje prednost formiranju stabilnih monomernih silanola [70].

Upotreba silana u modifikaciji najefikasnija je ukoliko se radi o silikatnim površinama. Međutim, vremenom, njihova primena je proširena i na druge manje reaktivne podloge, kao što su metali i njihova jedinjenja.

S obzirom na to da aluminijum oksid ima hidrofilnu površinu i tendenciju stvaranja aglomerata, njegova disperzija u polimernoj matrici je veoma slaba. U tom smislu neophodna je modifikacija njegove površine agensima za poboljšane kompatibilnosti sa matricom. Kao rezultat modifikacije aluminijum oksida na površini se adsorbuju ili vezuju organski lanci koji sprečavaju formiranje veza kiseonika i aglomeraciju čestica [69]. Aluminijum oksid, zbog svoje specifičnosti, ima dovoljnu hidroksilnu funkcionalnost i u reakciji sa silanom ponaša se kao i drugi silikatni supstrati, a njegova modifikacija predstavljena je shematski, Slika 6.3 [70].



Slika 6.3 Modifikacija Al_2O_3 čestica hidrolizovanim GLYMO [70]

EKSPERIMENTALNI DEO

7 Uvod

Eksperimentalni deo obuhvata ispitivanja u cilju karakterizacije hibridnih kompozitnih materijala na bazi polietilena visoke molarne mase u obliku vlakana. Ispitivanjem svojstava pojedinačnih komponenti hibridnog kompozitnog materijala, kao i njihovih kombinacija, bilo je potrebno istovremeno uspostaviti kompatibilnost između nekoliko vrsta materijala različitih karakteristika i kao krajnji rezultat dobiti materijal očekivanih svojstava. Prikazana istraživanja imaju za cilj da pruže novi pristup u ispitivanju adhezivnih efekata i stepena ojačanja između UHMWPE vlakana i matrice, uz dodavanje različitih vrsta čestica aluminijum oksida kako bi se ispitao njihov uticaj na povećanje termičke stabilnosti i zatezne čvrstoće dobijenih hibridnih kompozitnih materijala. Planiranim istraživanjem obuhvaćeni su sledeći postupci i metode:

Komercijalne nano čestice aluminijum oksida dopirane su gvožđe oksidom kako bi se dobile submikronske čestice sa većim brojem OH grupa koje su potrebne za bolju disperziju u EVA matrici. Naknadnom aktivacijom površina čestica sa GLYMO silanom, prethodno hidrolizovanim smešom C_2H_5OH/H_2O i sirćetne kiseline, pripremljeni su dodatni uzorci čije su karakteristike ispitane kako bi se odabrala najpogodnija kombinacija za izradu hibridnog kompozitnog materijala najboljih mehaničkih karakteristika.

Za pripremu kompozita kao matrica je odabran kopolimer etilena i vinilacetata zbog karakteristika koje su prepoznate kao dobra osnova za dobijanje kompozita dobrih mehaničkih karakteristika, a kasnije i hibridnog kompozitnog materijala unapređenih svojstava. Delimična hidroliza EVA matrice tretiranjem tetrahidrofuranom (THF) i smešom $NaOH/C_2H_5OH$ rađena je u cilju stvaranja većeg broja reaktivnih OH grupa koje su imale funkciju obezbeđivanja bolje interakcije sa puniocima i ojačanjem. Površinska modifikacija slabo polarnih UHMWPE vlakana smešom hromne i sumporne kiseline rađena je kako bi se

poboljšala međupovršinska veza sa matricom. Na ovaj način se, u određenoj meri, mogu poboljšati adhezija i kvašenje između vlakna i matrice, ali istovremeno, zbog strukturalnih oštećenja vlakana može doći do redukcije mehaničkih svojstava kompozita, što je u toku eksperimentalnog rada i razmatrano.

Karakterizacija komercijalnih čestica Al_2O_3 i čestica Al_2O_3 dopiranih gvožđe oksidom rađena je na devet različitih uzoraka koji su obuhvatali netretirane i uzorke modifikovane nehidrolizovanim i hidrolizovanim GLYMO silanom. Korišćene metode su obuhvatale ispitivanje distribucije čestica laserskim analizatorom (PSA) – Mastersizer 2000. Analiza veličina čestica i stepen disperzije vršene su na Mira3 Tescan skenirajućem elektronskom mikroskopu sa emisijom polja (FE-SEM).

Određivanje hemijske strukture i interakcija koje se dešavaju na molekulskom nivou nemodifikovanih i modifikovanih konstituenata (matrice, čestica i vlakana), analizirana je primenom FT-IR spektroskopije i Raman spektroskopije kako bi se ispitalo prisustvo funkcionalnih grupa koje mogu dovesti do uspostavljanja međumolekulskih interakcija.

S obzirom na to da je u pripremi uzoraka rađena modifikacija, odnosno delimična hidroliza EVA matrice, neophodno je bilo izvršiti i analizu 1H NMR spektara EVA i EVAOH.

Uvid u promenu strukture UHMWPE vlakana dala je analiza na optičkom mikroskopu gde su u zavisnosti od dužine vremena nagrivanja uočene razlike na samoj površini koje mogu značajno uticati na karakteristike hibridnog kompozitnog materijala. Informacije o kompatibilnosti i međupovršinskim interakcijama između matrice i vlakana dobijene su na osnovu merenja ugla kvašenja, na osnovu čega se mogao izvršiti odabir najpogodnijeg kompozita. Takođe, informacije o distribuciji čestica u matrici i ponašanju same matrice u funkciji vremena, dobijene su posmatranjem kroz optički mikroskop.

Na osnovu svih ispitanih pojedinačnih uzoraka konstituenata, kao i njihovih kombinacija izvršena je impregnacija UHMWPE vlakana sa različitim masenim udelima čestica (1%, 3% i 5%) nakon čega su analizirane karakteristike hibridnog kompozitnog materijala primenom termogravimetrijske analize, diferencijalne skenirajuće kalorimetrije (DSC) i analize skenirajućim elektronskim mikroskopom sa emisijom polja (FE-SEM).

Kako bi se sa sigurnošću odabrao hibridni kompozitni materijal najboljih karakteristika, bilo je neophodno izvršiti testiranje zatezne čvrstoće. U tom smislu pripremljeno je 144 različitih uzoraka koji su obuhvatali sve vrste čestica aluminijum oksida sa različitim masenim udelima, nemodifikovanu i delimično hidrolizovanu EVA matricu, netretiran i modifikovan GLYMO silan, kao neoksidovana i oksidovana UHMWPE vlakna.

Upoređivanjem svih rezultata dobijenih primenom različitih metoda i instrumenata moguće je bilo odabrati hibridni kompozitni materijal sa najboljim mehaničkim svojstvima.

8 Korišćeni materijali

Kao polimerna matrica korišćena je komercijalna EVA dobijena od strane DuPont™, pod komercijalnim nazivom Elvax® 410, sa masenim udelom VA od 18% ; MI (*eng. Melt flow Index*) – 500 g/10 min; tačkom topljenja (DSC) – 73 °C). Za pripremanje rastvora kopolimera kao rastvarač je korišćen toluen (Zorka Pharma, min. 99,0%). U postupku hidrolize EVA upotrebljeni su tetrahidrofur (THF – proizvođač Fisher Chemical stepena čistoće analitičkog reagensa), rastvor NaOH (proizvođača Fisher Chemical stepena čistoće analitičkog reagensa) u apsolutnom etanolu (Zorka Pharma), i metil alkohol proizvođača Fisher Chemical, čistoće $\geq 99,8\%$).

Polietilenska vlakna (UHMWPE) proizvodnje DSM Dyneema, Netherlands, SK75, sa prečnikom vlakana od 20 μm , gustine 0,970 g/cm^3 odabrana su kao ojačanje. U okviru eksperimentalnog istraživanja UHMWPE vlakna su modifikovana agensima za nagrizanje – $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ i H_2SO_4 koji su proizvedeni u Zorka Pharma.

Čestice koje su se u studiji koristile kao ojačanja (nanočestice aluminijum oksida (veličina čestica < 50 nm, n- Al_2O_3) i viskeri (diam. 2–4 nm \times 400 nm, w- Al_2O_3) isporučene su od strane Sigma Aldrich USA. Aluminijum hlorid hidroksid (Locron L) u kristalnom stanju $\text{Al}_2\text{Cl}(\text{OH})_5 \cdot 2,5 \cdot \text{H}_2\text{O}$ sa sadržajem Al_2O_3 23,5% , Cl 8,18% koji je upotrebljen za sintezu mikro čestica aluminijum oksida, kao i gvožđe hlorid (FeCl_3) koji je korišćen za sintezu čestica Al_2O_3 dopiranih gvožđe oksidom proizvedeni su u Clariant Company. Priprema modifikovanih komercijalnih i sintetičkih čestica sprovedena je pomoću 3-glicidoksipropiltrimetoksilan (GLYMO), isporučenog od strane Evonik Industries AG. U cilju uklanjanja viška zaostalog silana, u uzorcima koji su obuhvatali čestice modifikovane nehidrolizovanim GLYMO silanom za ispiranje je korišćen ksilen proizveden u Zorka Pharma, a čestice modifikovane hidrolizovanim GLYMO silanom ispirane su heksanom čiji je proizvođač Fisher Chemical.

S obzirom na to da je postupak modifikacije čestica obuhvatao tretiranje nemodifikovanim i hidrolizovanim GLYMO silanom, za pripremu hidrolizovanog vezujućeg agensa korišćen je apsolutni etanol (Zorka Pharma), a podešavanje pH dobijenog rastvora hidrolizovanog GLYMO silana vršeno je sirćetnom kiselinom (CH_3COOH) proizvođača Macron Fine Chemicals™.

9 Sinteza čestica aluminijum oksida

U početnoj fazi istraživačkog rada, pored komercijalnih čestica (n- Al_2O_3 i w- Al_2O_3) u laboratoriji je izvršena sinteza novog tipa čestica kako bi se ispitaio uticaj strukturnih promena na stepen disperzije u EVA matrici i poboljšanje mehaničkih svojstava kompozita. Postupak sinteze čestica Al_2O_3 dopiranih Fe_2O_3 obuhvatao je hidrolizu Al jona korišćenjem sol-gel tehnike. Pripremljen je rastvor $\text{Al}_2(\text{OH})_5\text{Cl}$ i FeCl_3 u vodi u masenom udelu 19,5 g $\text{Al}_2(\text{OH})_5\text{Cl}$, 0,5 g FeCl_3 i 15 g H_2O . Dobijeni gel je žaren 2 h na $900\text{ }^\circ\text{C}$ [71]. Nastale čestice ($\text{Fe-Al}_2\text{O}_3$) su samlevene i prosejane kroz sito (Ø 45 μm). Priprema mikro čestica ($\mu\text{-Al}_2\text{O}_3$) koje nisu bile dopirane gvožđe oksidom obuhvatala je istu proceduru pripreme rastvora $\text{Al}_2(\text{OH})_5\text{Cl}$ i vode, takođe primenom sol-gel tehnike.

10 Modifikacija čestica GLYMO silanom

Silani kao vezujući agensi imaju mogućnost da stvore jake veze između organskih i neorganskih komponenti. Iz tog razloga modifikacija čestica Al_2O_3 GLYMO silanom je vršena kako bi se povećao stepen njihove disperzije u EVA matrici i ispitaio doprinos prisustva OH grupa nastalih u postupku modifikacije u poboljšanju mehaničkih karakteristika kompozita.

Priprema uzoraka sprovedena je korišćenjem sledeće procedure prepuručene u literaturi [69]. Pripremljenih 5 g svake od navedenih vrsta punioca ($n\text{-Al}_2\text{O}_3$, $w\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\mu\text{-Al}_2\text{O}_3$ i $\text{Fe-Al}_2\text{O}_3$) i 50 g (46,7 ml) GLYMO pomešano je sa 200 ml toluena. Dobijena smeša je sipana u balon sa okruglim dnom zapremine 500 ml koji je zatim povezan sa refluks kondenzatorom. Smeša je uz neprestano mešanje refluksovana 22 sata, u prisustvu azota, na $130\text{ }^\circ\text{C}$. Nakon završetka procesa čestice su isprane ksilenom i proceđene kroz teflonski filter, kako bi se eliminisao zaostali silan. Dobijene modifikovane čestice su zatim sušene u peći 24 časa na temperature od $60\text{ }^\circ\text{C}$. Ovako pripremljene čestice su dalje korišćene u radu za dobijanje hibridnih kompozita [71]. U okviru studije pripremljene su i čestice koje su modifikovane prethodno hidrolizovanim GLYMO silanom kako bi se ispitaio uticaj povećanog broja OH grupa na disperziju čestica u matrici. Hidroliza GLYMO silana je obuhvatala pripremu prema postupku navedenom u literaturi [72]. Apsolutni etanol je pomešan sa vodom u odnosu 95% : 5%. Dodavanjem nekoliko kapi sirćetne kiseline pH vrednost je podešena na ~ 5 , pri čemu je rastvor 15 – 20 min konstantno mešan na magnetnoj mešalici. Kako bi se postigla potpuna hidroliza GLYMO, smeša je dalje tretirana u ultrazvučnom (UZ) kupatilu u trajanju od 20 min, pri čemu je temperatura održavana na $27\text{ }^\circ\text{C}$. Nakon toga, 1,5 g svake vrste čestica ($n\text{-Al}_2\text{O}_3$, $w\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\mu\text{-Al}_2\text{O}_3$ i $\text{Fe-Al}_2\text{O}_3$) je mešano sa 10,4 ml prethodno pripremljenog rastvora hidrolizovanog GLYMO. Dodatno, u cilju bolje disperzije i homogene modifikacije čestica, ponovljen je tretman u UZ kupatilu u trajanju od 1h na konstantnoj temperaturi od $45\text{ }^\circ\text{C}$. Nakon isparavanja rastvarača (etanola), u svaki od pripremljenih uzoraka modifikovanih čestica dodato je oko 6 ml heksana i centrifugirano dva puta, kako bi se uklonio neproreagovani silan. Pri tome, između centrifugiranja, smeša je svaki put sonifikovana 15 min, nakon čega je heksan, koji je rastvorio zaostali silan, uklonjen. Svaki pripremljeni uzorak je u petri šolji sušen 24 h na $60\text{ }^\circ\text{C}$. Modifikovane čestice su dalje korišćene za izradu hibridnog kompozitnog materijala [71].

11 Delimična hidroliza EVA

Kopolimer etilena i vinil-acetata karakteriše slaba adhezija u kombinaciji sa nekim nepolarnim polimerima. Međutim, njegova svojstva se mogu poboljšati modifikacijama koje se odvijaju na reaktivnim mestima glavnog lanca reakcijama sa različitim hemijskim grupama kao što su hidroksidi [59,60]. Hidrolizom EVA, acetatne grupe mogu se zameniti hidroksilnim grupama čime se povećava hidrofilnost. Delimična hidroliza acetatnih grupa dovodi do stvaranja pogodnog termopolimera koji čine hidrofilne vinil-alkoholne grupe i hidrofobne etilen i vinil-acetatne grupe [60].

U eksperimentalnom radu za hidrolizu EVA korišćen je trogri balon sa okruglim dnom koji je povezan sa refluksnim kondanzatorom, u inertoj atmosferi azota (N₂). Hidroliza je vršena u skladu sa recepturom navedenom u [73, 74]. U 50 ml THF rastvoreno je 10 g EVA i dobijeni rastvor mešan 30 min na 50 °C na magnetnoj mešalici kako bi se dobila homogena smeša. Nakon toga, u reakcionu smešu je dodato 6,5 ml 0,5 M alkoholnog rastvora NaOH i refluktovano u struji azota još 1 h u cilju postizanja stepena hidrolize (*eng. Degree of Hydrolysis – DOH*) od približno 55% u skladu sa literaturom [73]. Određivanje DOH je vršeno prema formuli 11.1. Nakon fiksnog reakcionog vremena, delimično hidrolizovani polimer je sipan u rastvor 200 ml metil alkohola sa hladnom vodom (u zapreminskom odnosu 3:1) i intenzivno mešan 2 min na 900 rpm mehaničkom mešalicom. Dobijeni delimično hidrolizovan kopolimer je nekoliko puta ispiran destilovanom vodom kako bi se uklonili tragovi nastale neorganske soli. Filtrirani proizvod je stavljen u petri šolju i sušen u peći 24 h na 80 °C. Shematski prikaz reakcije hidrolize EVA kopolimera dat je na Slici 3.1.

Stepen hidrolize je određen korišćenjem formule:

$$\text{Stepen hidrolize (\%)} = \frac{(B_t - B) \times 0.5 \times 10^{-3}}{\frac{V_{Ac} \times 1}{86}} \times 100 \quad (11.1)$$

gde je:

B_t – zapremina NaOH u „blanko testu“;

B – zapremina NaOH (6,5 ml);

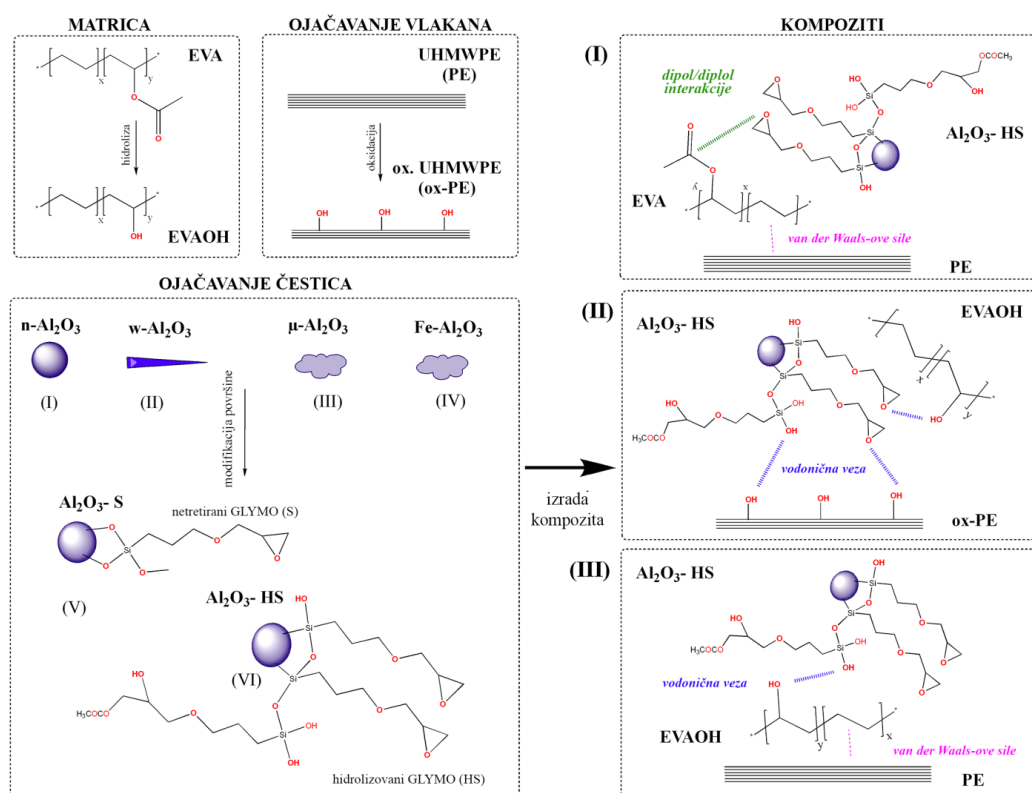
V_{Ac} – maseni udeo vinil-acetata u EVA (18%)

12 Hemijsko nagrivanje UHMWPE vlakana

Mala polarnost UHMWPE vlakana je uzrok slabe međupovršinske veze sa matricom tako da izrada kompozitnih materijala bez primene određenih modifikacija konstituenata nije jednostavna. Iz tog razloga u studiji je primenjena metoda „nagrivanja” vlakana kako bi se poboljšala njegova adhezivna svojstva. U ranijim istraživanjima modifikacije UHMWPE vlakana, sprovedeni su eksperimenti gde je vreme tretiranja vlakana bilo u opsegu od 1 min do 24 h. Na osnovu objavljenih rezultata, u ovoj studiji je eksperiment rađen sa vremenom nagrivanja vlakana od 1 min [71]. Rastvor hromne kiseline kojim su oksidovana vlakna pripremljen je mešanjem kalijum-dihromata ($K_2Cr_2O_7$), sumporne kiseline (H_2SO_4) i destilovane vode u masenom udelu 1:18:2. UHMWPE vlakna su potopljena u dobijeni rastvor na 50 °C, 1 min i nakon toga dobro isprana, najpre destilovanom vodom, a zatim etanolom kako bi se u potpunosti prekinula reakcija. Pripremljena vlakna su sušena 12 h na 60 °C [75].

13 Priprema hibridnih kompozita

Komercijalne nano čestice i viskeri, sintetizovane mikročestice i sintetizovane čestice Al_2O_3 dopirane gvožđe oksidom korišćene za dobijanje hibridnih kompozita, označene su redom kao: $n\text{-Al}_2\text{O}_3$, $w\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\mu\text{-Al}_2\text{O}_3$ i $\text{Fe-Al}_2\text{O}_3$. Po istom redosledu su dodeljene oznake česticama koje su modifikovane netretiranim i hidrolizovanim silanom: $n\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{S}$, $w\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{S}$, $\mu\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{S}$, $\text{Fe-Al}_2\text{O}_3/\text{S}$, $n\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{HS}$, $w\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{HS}$, $\mu\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{HS}$, $\text{Fe-Al}_2\text{O}_3/\text{HS}$. Na Slici 13.1 su shematski predstavljene konstituenti i njihova modifikacija.

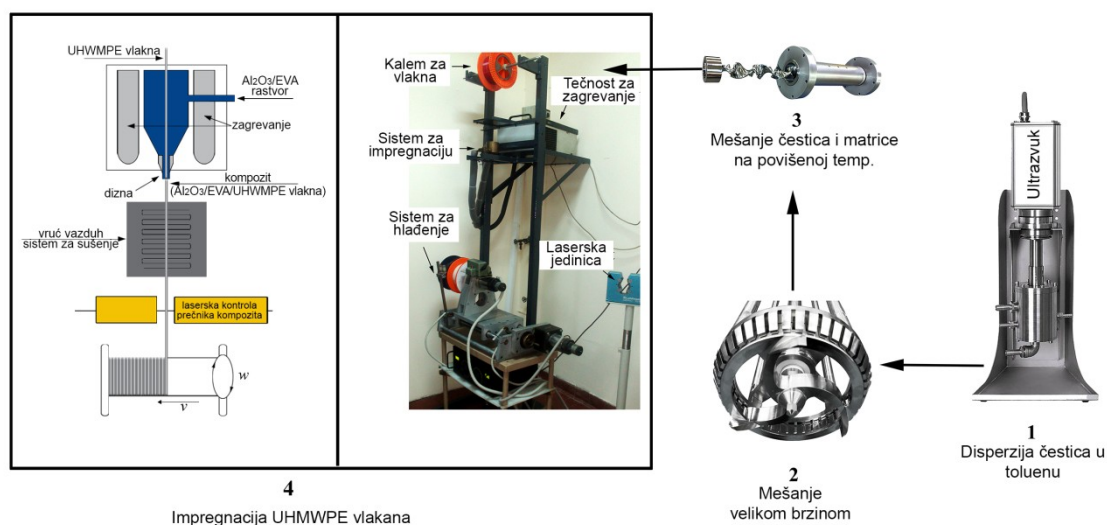


Slika 13.1 Shematski prikaz pripreme kompozita [71]

Priprema rastvora sa 1, 3 i 5% masenog udela čestica (u odnosu na matricu), čestica tretiranih modifikovanim i nemodifikovanim silanom u kombinaciji sa nehidrolizovanom i delimično hidrolizovanim EVA matricom, obuhvatala je sledeću proceduru: u 40,58 ml toluena dodata je prethodno odmerena količina svake vrste

čestica. Nakon potpune i homogene disperzije čestica u ultrazvučnom kupatilu (~ 1 h) dodato je 20 mas.% EVA/EVAOH (8,8 g). Pripremljeni rastvor je postavljen na magnetnu mešalicu na 60 °C sa brzinim obrtaja od 500 rpm u trajanju od 30 min, koliko je bilo potrebno da se matrica potpuno rastvori.

Pripremljeni rastvori su dalje korišćeni za impregnaciju UHMWPE vlakana upotrebom aparature koja je prikazana na Slici 13.2.



Slika 13.2 Shematski prikaz procesa impregnacije UHMWPE vlakana [71]

S obzirom na to da je očekivano povećanje dimenzija uzoraka dobijenih hibridnih kompozitnih materijala, dimenzije mlaznica su podešene na $0,5 \times 1,5$ mm, a dobijenih uzoraka $0,6 \times 1,6$ mm. U cilju prevazilaženja problema lepljenja kompozita za bubanj, impregnirani snopovi vlakana su, odmah po izlasku iz mlaznica, a pre namotavanja, sušena toplim vazduhom na 60 °C [76], a prečnik dobijenog kompozita je kontrolisan laserskom jedinicom Zumbach Usys/Odac 15xy. Razmak između impregniranih snopova vlakana je kontrolisan podešavanjem aksijalne brzine na vrednost $v = 1,5$ mm/s, dok je radijalna brzina bila $\omega = 300$ o/min. Impregnirana vlakna su sečena na dimenzije dužine 3, 4 i 5 cm i sušena u peći na 60 °C u trajanju od 12 h.

Dobijeni hibridni kompoziti ojačani vlakima, u zavisnosti od tipa korišćenih čestica, matrice, vlakana i masenog udela čestica, označeni su kao što je prikazano u Tabeli 13.1.

Tabela 13.1 Oznaka hibridnih kompozita u zavisnosti od vrste čestica, vlakana i matrice [71]

Maseni udeo (mas.%)	Čestice				Vlakna		Matrica	
	Tip/ Simbol	Tip	Simbol		Tip	Simbol	Tip	Simbol
Nemodifikovane čestice			Modifikovane sa netretiranim GLYMO	Modifikovane sa hidrolizovanim GLYMO				
1	Al ₂ O ₃ nano	n- Al ₂ O ₃	S	HS	Nemodifi- kovana vlakna UHMWPE	PE	Nemodifi- kovana EVA	EVA
	Al ₂ O ₃ viskeri	w- Al ₂ O ₃						
3	Al ₂ O ₃ mikro	μ- Al ₂ O ₃						
5	Al ₂ O ₃ dopirane gvožđe oksidom	Fe-Al ₂ O ₃			Tretirana vlakna UHMWPE	PE-Cr	Hidrolizo- vana EVA	EVAOH
Kompozit	(1, 3, 5)(n, w, μ, Fe)-Al₂O₃/(S, HS)/(PE, PE-Cr)/(EVA, EVAOH)							

14 Metode karakterizacije

U najširem smislu izraz „karakterizacija materijala“ označava postupke kvantitativno i kvalitativnog određivanja karakteristika materijala. Nauka o materijalima i njena industrijska primena zahtevaju najviši nivo tačnosti u merenju svojstva materijala i proceni njihove pouzdanosti. Ubrzano razvijanje novih materijala zahteva primenu sofisticiranijih metoda karakterizacije i merenja karakteristika materijala na nano nivou. S obzirom na to da nauka o materijalima predstavlja spoj između fizike, hemije i inženjerstva, same metode karakterizacije proizilaze iz ovih naučnih oblasti.

U okviru eksperimentalnog rada za karakterizaciju polimera, vlakana i punioca u hibridnim kompozitnim materijalima koristile su se različite hemijske analize i instrumenatalne metode kojima je definisan sastav, struktura materijala, od makro do molekuskog nivoa, vrsta interakcija i veza u materijalu, kao i brojne mehaničke karakteristike svih konstituenata hibridnih kompozitnih materijala. Strukturna analiza uzoraka određena je primenom FT-IR spektroskopije i Raman spektroskopije, dok je NMR spektroskopija dala informacije o matrici na osnovu analize ponašanja polimera na atomskom nivou. Karakterizacija svih konstituenata hibridnog kompozitnog materijala, kao i samog kompozita vršena je primenom optičkog i skenirajućeg elektronskog mikroskopa. Cilj ovih metoda karakterizacije je bilo dobijanje informacija za različite vrste i masene udele čestica o njihovoj raspodeli u matrici, mikrostrukturi, stepenu disperzije i adhezije u odnosu na EVA matricu, o strukturi UHMWPE vlakana pre i nakon oksidacije hromnom kiselinom, ponašanje kompozita nakon dejstva sile zatezanja i vrsti loma.

Korišćene metode za analizu ponašanja materijala u uslovima visokih temperatura, u smislu određivanja gubitka mase i stepena degradacije obuhvatale su termogravimetrijsku i DSC analizu.

14.1 FT-IR spektroskopija

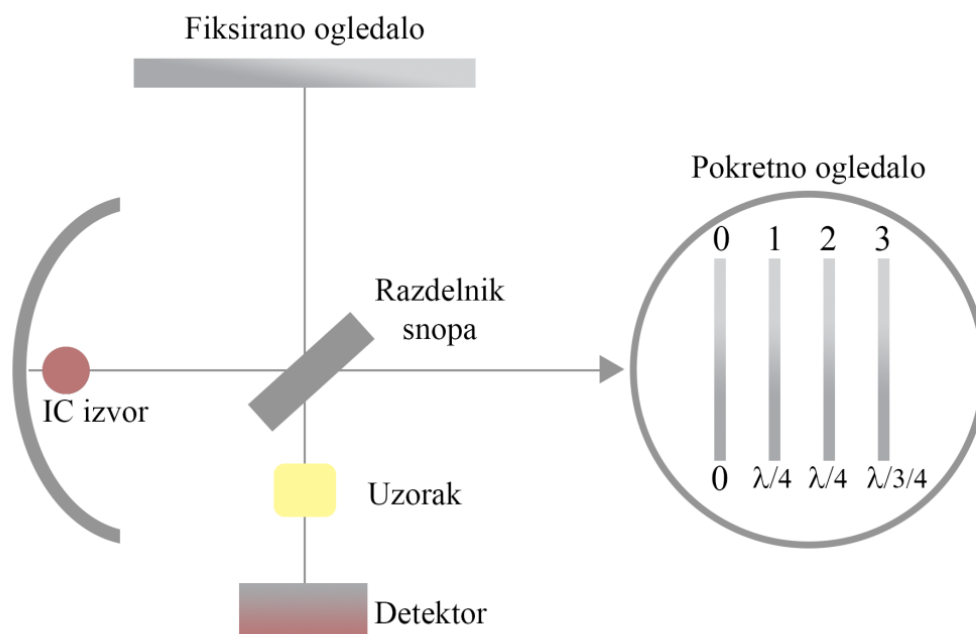
FT-IR spektroskopija predstavlja jednu od nedestruktivnih tehnika hemijske analize materijala.

Apsorpcijom energije u infracrvenoj oblasti ($4.000 - 200 \text{ cm}^{-1}$) nastaju promene u vibracionoj energiji molekula koje se mogu biti simetrične i asimetrične i opisati se kao savijanje, istežanje, ljuljanje, uvijanje.

U zavisnosti od inteziteta i položaja traka u infracrvenom spektru moguće je odrediti strukturu molekula, kao što je prisustvo vodoničnih veza, funkcionalnih grupa, ali i postojane konformacija.

Osnov FT-IR spektroskopije je infracrvena analiza koja ima određena ograničenja u pogledu nemogućnosti analize uzoraka koji se sastoje od više različitih jedinjenja ili su njihove koncentracije veoma male. Kao posledica toga razvijena je FT-IR spektroskopija koja se bazira na primeni algoritama Furijeove (*Fouier*) transformacije u cilju poboljšanja frekventnih spektara. FT-IR tehnikom moguće je dobiti spektre i onih materijala čiji se spektri ne mogu dobiti klasičnom infracrvenom tehnikom. Za razliku od infracrvenih spektrometara gde svaka tačka dobijenog interferograma odgovara propuštenoj svetlosti na datoj frekvenciji, FT-IR spektroskopija daje potpune informacije o kompletnom spektru uzorka [77 – 79]. Na Slici 14.1 dat je prikaz principa rada FT-IR spektrofotometra.

Strukturna analiza uzoraka je rađena primenom spektrometra Nicolet 6700 sa infracrvenom Furijeovom transformacijom u modu redukovane totalne refleksije (ATR) sa jednim skokom od 45° Golden Gate ATR, dijamantskim kristalom i elektronskim DTGS detektorom. Spektri su dobijeni na osnovu 64 skeniranja sa spektralnom rezolucijom 4 cm^{-1} i korigovani pomoću ATR. Infracrveni spektar je sniman u transmissionom modu između 500 cm^{-1} i 4.000 cm^{-1} , a za obradu merenih vrednosti korišćen je program OMNIC.



Slika 14.1 Shematski prikaz principa rada FT-IR interferometra [77]

14.2 Raman spektroskopija

Raman spektroskopija je tehnika koja je zasnovana na neelastičnom rasipanju monohromatske svetlosti gde se kao izvor najčešće koristi laser. Fotoni laserskog zraka menjaju frekvenciju u interakciji sa uzorkom na taj način što se svetlosni talas odbija od uzorka i reemituje. Frekvencija ovih reemitovanih fotona je iznad ili ispod njihove izvorne monohromatske frekvencije, i naziva se Ramanov efekat. Ovakvo pomeranje frekvencije bazirano na molekularnim deformacijama u električnom polju obezbeđuje potrebne informacije o vibracionim, rotacionim i drugim niskofrekventnim prelazima u molekulima i praćenje promena u strukturi molekularnih veza [80, 81]. Najčešće se koristi u hemijskom inženjerstvu, jer su vibracione informacije specifične za hemijske veze i simetriju molekula.

U zavisnosti od spektrofotometra, Raman spektar pokriva opseg talasnih brojeva između $400 - 5 \text{ cm}^{-1}$ i $4.000 - 3.800 \text{ cm}^{-1}$ [82].

Sistem za Raman spektroskopiju se sastoji od četiri osnovne komponente:

- Izvor ekscitacije (laser)
- Sistem za osvetljenje i sakupljanje svetlosnih zraka
- Selektor talasnih dužina (filter ili spektrofotometar)
- Detektor (fotodioda, CCD ili PMT) [80].

Raman spektroskopija je komplementarna infracrvenoj apsorpcionoj spektroskopiji sa Furijeovom transformacijom. Obe metode daju slične informacije koje su neophodne u procesu opisa vibracija koje se dešavaju na molekulskom nivou. Simetrične vibracije i nepolarne grupe lakše je opisati Raman analizom, dok je za proučavanje polarnih grupa i asimetričnih vibracija pogodnija infracrvena spektroskopija [83]. Rasejanje kod Raman analize se javlja kada se usled molekularnog kretanja promeni polarizacija molekula, a kod prikaza infracrvene apsorpcije rezultati se dobijaju usled promena u dipolnom momentu.

Za razliku od FT-IR spektroskopije, Raman spektroskopija je osetljiva na prisustvo anizotropije u uzorku i, između ostalog, daje informacije o kristalnoj strukturi, polimorfnim formama, faznim prelazima itd. [84, 85].

U okviru eksperimentalnog rada, Raman spektri su snimani u opsegu od 3.400 cm^{-1} do 100 cm^{-1} korišćenjem XploRA Raman spektrometra proizvođača Horiba Jobin Yvon sa 532 nm laserom (maksimalne snage 20 – 25 mW), a vrednosti su obrađene uz pomoć spektrometra sa rešetkom 2.400 g/mm i optičkim mikroskopom.

14.3 NMR spektroskopija

Nuklearna magnetno-rezonantna spektroskopija (NMR) smatra se primarnom metodom dobijanja fundamentalnih podataka o strukturi materijala, kao i kvantifikacije udela konstituenata. Za razliku od molekularnih vibracionih režima koji se karakterišu frekvencijama u oblasti infracrvenog zračenja, NMR koristi radiofrekvencije koje su u oblasti 10 – 800 Hz. Ovom metodom se, na osnovu apsorpcije i emisije elektromagnetnog zračenja molekula u magnetnom polju, registruju signali određenih atoma u zavisnosti od spinskih interakcija koje generišu magnetno polje i time

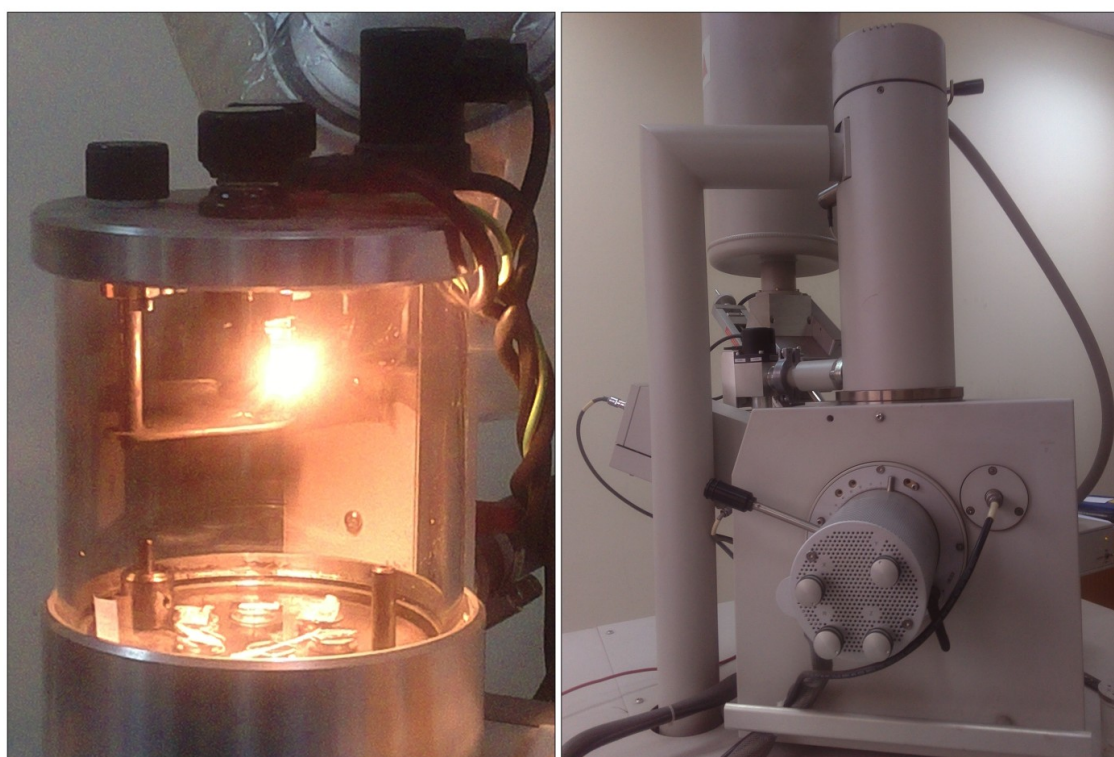
određuje molekulska struktura i dinamika. Iz tog razloga NMR spektroskopija je, uz rendgeno-strukturnu analizu (kristalografiju X-zraka) jedna od najpouzdanijih metoda za određivanje strukture sa rezolucijom na atomskom nivou pri čemu se koriste analize ^1H NMR i ^{13}C NMR spektara kao elemenata poznatih spinova i na osnovu kojih se može detektovati NMR signal [86 – 90].

Analiza EVA matrice, odnosno ispitivanje karakteristika netretiranog i delimično hidrolizovanog polimera na atomskom nivou sprovedena je korišćenjem NMR spektroskopije. Spektar je sniman u deuterizovanom hloroformu (CDCl_3) na VarianGemini 2000 spektrometru sa frekvencijom od 200 MHz za ^1H NMR spektar i 50 MHz za ^{13}C NMR spektar.

14.4 SEM mikroskopija

Razvojem nauke i tehnologije strukture materijala koji se ispituju ne mogu se više karakterisati korišćenjem samo svetlosne mikroskopije. Za dobijanje slika visoke rezolucije, kao i za ispitivanje veoma malih količina uzoraka ili uzoraka kod kojih se veličine konstituenata mere u nanometrima, najčešće se koristi elektronski mikroskop (skenirajući elektronski mikroskop – SEM i skenirajući elektronski mikroskop sa emisijom polja – FE SEM). Princip rada ove vrste mikroskopa zasniva se na skeniranju uzorka pomoću fokusiranog elektronskog snopa visoke energije. Elektroni u interakciji sa uzorkom proizvode različite signale (odbijene elektrone, sekundarne elektrone i rendgenske zrake) koje sakupljaju detektori kako bi se formirala slika na osnovu koje se mogu dobiti informacije o površinskoj strukturi i sastavu uzorka [91, 92]. Za analizu skenirajućim elektronskim mikroskopom neophodan preduslov je da uzorak bude električno provodljiv, odnosno da se može ostvariti interakcija između uzorka i snopa elektrona. Kada se analiziraju materijali kao što su, na primer, polimeri neophodno je da se, pre postavljanja u mikroskop, nanese tanak film provodnog materijala, najčešće zlata ili grafita. Primenom SEM tehnike može se, između ostalog, analizirati uniformnost distribucije punioca u matrici, stepen njihove disperzije u matrici, geometrijske karakteristike vlakana u kompozitu, vrsta loma u uzorcima koji su prethodno podvrgnuti dejstvu različitih sila itd.

Morfologija čestica u kompozitu analizirana je Mira3 Tescan skenirajućim elektronskim mikroskopom, Slika 14.2b, sa emisijom polja (FE-SEM) koji radi na 20 kV. Svaki uzorak je prethodno prevučen tankim filmom zlata, Slika 14.2a. Za analizu dobijenih slika korišćeni su program IPP, optički mikroskop i laserski analizator veličine čestica (PSA) Mastersizer 2000, koji ima opseg a od 0,02 do 2.000 μm . Na ovaj način mogli su da se donesu relevantni zaključci o obliku i veličini čestica, kao i njihovoj disperziji u matrici.



Slika 14.2 a) Nanošenje filma zlata na uzorke; b) FE- SEM skenirajući mikroskop

14.5 Optička mikroskopija

Među mnogim tehnikama koje se koriste za proučavanje fizičkih karakteristika materijala, optička mikroskopija zauzima važno mesto u inženjerstvu materijala. Informacije dobijene pomoću optičke mikroskopije su komplementarne sa drugim tehnikama za procenu mikrostrukture uzorka. Pretežno se koriste za kvalitativnu analizu, ali u nekim slučajevima i za kvantitativnu kao što je praćenje rasta zrna, merenje promena dimenzija uzorka, razvijanje defekata itd. [93].

U zavisnosti od vrste osvetljenja koje se koristi, podela se može izvršiti na mikroskope:

- sa svetlim poljem
- sa tamnim poljem
- sa faznim kontrastom
- polarizacione
- ultravioletne
- osetljive na boju
- konfokalne

Svaki od navedenih mikroskopa pruža drugačiju ili poboljšanu sliku mikrostrukturnih karakteristika, a većina se može koristiti i za neprozirne i za transparentne uzorke [93].

Analiza UHMWPE vlakana je rađena pomoću optičkog mikroskopa Carl Zeiss Jena U2 kako bi se sagledao uticaj hromne kiseline na strukturu vlakana i određen ugao kvašenja između vlakana i matrice [71].

Karakterizacija disperzije čestica u matrici i uticaj modifikacije na interakciju čestice/matrica određena je pomoću polarizovanog svetla u tamnom polju korišćenjem imerzionog ulja (indeks refrakcije $n=1,5$), ksenonske lampe XBO101 (100 W), filtera (nepropusnog za talasne duzine $\lambda < 500$ nm). Na površinu UHMWPE vlakana, na koju je prethodno nanet sloj EVA/EVAOH i koja je snimljena optičkim mikroskopom, dodata je kap 20 mas.% rastvora ulja u toluenu, kao adheziva. Vrednosti ugla kvašenja za svaki uzorak su izračunate korišćenjem programa IPP [71].

14.6 Analiza slike

Kada se prikupe podaci koji omogućavaju fotografski prikaz promena u materijalu, moguće je vršiti dodatne analize na osnovu dobijenih slika. Slike se mogu formirati snimanjem uzoraka na SEM-u, svetlosnom mikroskopu i sl. Cilj analize slike je da se uočene pojave (broj čestica na određenoj površini, pojava aglomeracije, veličina čestica, oblik, uočavanje vrste loma u uzorcima koji su prethodno bili izloženi dejstvu određenih sila, opis veza između konstituenata u kompozitnim materijalima, itd.) kvantifikuju. U tu svrhu na raspolaganju su različiti programski paketi, među kojima se može istaći program IPP koji se koristi za dvodimenzionalnu analizu slike. Prednost ovog programa se ogleda u tome što za analizu slike nisu potrebne dodatne pripreme i podešavanja. Jedini preduslov je da slika bude u „*grayscale*“ modu. U zavisnosti od sastava posmatranog uzorka i željenih informacija, mogu se izvršiti sledeće operacije: selekcija i klasifikacija objekata, automatska kompenzacija nejednakih tonova pozadine čime se ističu objekti koji se posmatraju, automatsko merenje udaljenosti, prečnika, površine, stepena zaobljenosti svih ili pojedinačnih objekata na slici, sakupljanje i predstavljanje rezultata tabelarno ili eksportovanje obrađenih slika. U analizi i predviđanju svojstava svih materijala, a naročito kompozitnih materijala ojačanih vlaknima, neophodno je imati kvalitetne informacije o svim konstituentima. Upravo program za analizu slike – IPP pruža uvid u strukturu matrice, njenu vezu sa ojačanjima, o disperziji punilaca, dužini vlakana, karakteristikama nakon primenjenih modifikacija i sl. [94].

14.7 Ispitivanje termičkih svojstava

Termička svojstva predstavljaju odgovor materijala na promenu toplotne energije. Ispitivanje termičkih svojstava materijala obuhvata niz metoda koje se primenjuju kako bi se dobile informacije o ponašanju materijala na povišenim temperaturama.

To obuhvata praćenje temperature topljenja/ključanja, razlaganje i degradaciju materijala, i druge promene termičkih svojstava (toplotnog kapaciteta, koeficijenta

termičkog širenja, protoka toplote, otpornost na dejstvo termičkih napona i sl.) [95]. Ove karakteristike ukazuju na fizičke i hemijske karakteristike materijala i veoma su značajne u ispitivanju svojstava kompozitnih materijala, u smislu njihove termičke stabilnosti, gde se očekuju značajne promene u odnosu na pojedinačne karakteristike njihovih konstituenata koje, posmatrane pojedinačno, mogu biti bolje ili lošije u odnosu na krajnji proizvod.

Uobičajene metode koje se primenjuju za ispitivane termičkih svojstava su:

- Termogravimetrijska analiza (TGA) – promena mase u zavisnosti od promene temperature ili vremena
- Diferencijalna skenirajuća kalorimetrija (DSC) – promena protoka toplote u odnosu na promenu temperature ili vremena
- Dinamička mehanička analiza (DMA ili DMTA) – storage modulus (krutost) i loss modulus u zavisnosti od temeperature, vremena i frekvencije
- Termomehanička analiza (TMA) – dimenzione promene zavisnosti od promene temperature ili vremena
- Diferencijalna termička analiza (DTA) – temeperaturna razlika u funkciji promene temperature ili vremena
- Dijalektrična termička analiza (DEA) – dijalektričnost i faktor gubitka
- Dilatometrija (DIL) – promena zapremine sa promenom temperature
- Analiza razvijenih gasova (EGA) – analiza gasova koji nastaju prilikom zagrevanja
- Termo-optička analiza (TOA) – promena optičkih svojstava usled promene temperature

Jedna od metoda koja se koristi za simultano ispitivanje je simultana termička analiza (STA) koja obično podrazumeva istovremenu primenu termogravimetrije (TGA) i diferencijalne skenirajuće kalorimetrije (DSC). Uslovi ispitivanja su identični za TGA i DSC signale (isti protok gasa, pritisak, brzina zagrevanja itd.).

14.7.1 Termogravimetrijska analiza

Termogravimetrijska analiza (*eng. Thermogravimetric Analysis – TGA*) je značajna za određivanje ponašanja materijala i predviđanja termičke stabilnosti na veoma visokim temperaturama. TGA meri količinu i stepen promene u masi uzorka u funkciji temperature ili vremena u kontrolisanim uslovima. U toku procesa zagrevanja dolazi do fizičkih i hemijskih promena u materijalu, kao što su degradacija, oksidacija ili isparavanje, koje značajno utiču na njegove karakteristike. Osnovni mehanizam termičke degradacije polimera obuhvata dva koraka. Primarni korak degradacije može se odvijati na različitim mestima polimera i obuhvata raskidanje hemijskih veza. Drugi stepen reakcije degradacije uglavnom zavisi od hemijske strukture ispitivanog uzorka, ali suštinski se zasniva na transveru atoma vodonika, intramolekularnim izmenama, reakcijama bočnih lanaca, eliminaciji malih molekula (CO_2 , SO_2 , S), preraspodeli molekula, depolimerizaciji. TGA ima posebnu primenu u ispitivanju polimernih materijala i obuhvata:

- strukturnu analizu višekomponentnih sistema ili blendi
- oksidacionu stabilnost
- procenu životnog veka materijala
- kinetiku degradacije
- sadržaj punioca
- sadržaj vlage i isparenja

Karakterizacija materijala na osnovu masenog zaostatka jedan je od važnih parametra za određivanje karakteristika materijala u uslovima konstantnog povećanja temperature. Materijali koji su termički stabilni imaju malu promenu mase i tek nakon dostizanja kritične temperature dolazi da promena. Većina polimera se topi ili dolazi do degradacije na temperaturama nižim od 200 °C, ali njihovom modifikacijom, dodavanjem punioca i drugih oblika ojačanja, ta granica se može pomeriti bez posledica strukturnih promena ili gubitka čvrstoće.

Derivaciona termogravimetrijska analiza (*eng. Derivative Thermogravimetric Analysis – DTG*) prikazuje se kao gubitak mase u funkciji vremena i predstavlja prvi

izvod TG kod koje se gubitak mase prikazuje u funkciji temperature. Dobijene derivacione krive jednostavnije su i na njima se uočavaju pikovi koji odgovaraju temperaturama na kojima dolazi do nagle promene mase [19, 35, 96].

U cilju određivanja kritične temperature stabilnosti materijala posmatranjem gubitka mase i dekompozicije u funkciji temperature rađena je termogravimetrijska analiza na TA instrumentu TGA/STD Q600 u struji azota (100 ml/min) i temperaturnom opsegu između 30 °C i 600 °C, sa brzinom zagrevanja od 10 °C/min.

14.7.2 DSC analiza

Diferencijalna skenirajuća kalorimetrija (*eng. Differential Scanning Calorimetry – DSC*) je veoma praktična tehnika termičke analize koja omogućava proučavanje različitih važnih fizičkih i hemijskih tranzicija, kao što su staklasta tranzicija (T_g), kristalizacija, topljenje, oksidacija, promena toplotnog kapaciteta, entalpija topljenja, entalpije degradacije, itd. Protok toplote se prati kao razlika u brzini protoka toplote uzorka koji se ispituje i referentnog uzorka koji ima jasno definisane temperature topljenja i toplote topljenja. Ova tehnika se veoma često koristi za karakterizaciju polimernih materijala u cilju dobijanja informacija o degradaciji [96].

S obziroma na to da razlika u temperaturi topljenja predstavlja jedan od ključnih pokazatelja potrebnih za analizu kompozita, DSC, kao kalorimetrijska metoda, može obezbediti potrebne podatke merenjem protoka toplote u funkciji temperature. Protok toplote može indikovati promene u strukturi materijala koji se dešavaju usled termičkih procesa.

Eksperimentalni rad obuhvatao je analizu primenom DSC metode gde je na osnovu celokupne entalpije endoternskog procesa ispitivanih uzoraka izvršena karakterizacija materijala u smislu odabira kompozita najboljih karakteristika u zavisnosti od ponašanja konstituenata u različitim temperaturnim uslovima.

14.8 Ispitivanje mehaničkih svojstava materijala

Mehanička svojstva predstavljaju fizičke karakteristike materijala koje opisuju njegovo ponašanje prilikom dejstva različitih sila. Neke od ključnih osobina su:

- čvrstoća
- elastičnost
- plastičnost
- duktilnost
- zatezna čvrstoća

U zavisnosti od načina dejstva sile, vrste naprezanja i uslova pod kojima se određuju mehanička svojstva, podela mehanička ispitivanja semogu podeliti na:

- statička i dinamička ispitivanja – podela prema načinu dejstva sile
- ispitivanja zatezanjem, udarom, pritiskom, savijanjem, smicanjem – podela prema vrsti naprezanja
- ispitivanja na sobnoj temperaturi, povišenim ili sniženim temperaturama – podela prema uslovima u kojim se vrše merenja

14.8.1 Određivanje mehaničkih svojstava zatezanjem

U cilju određivanja mehaničkih svojstava kompozitnih materijala ispitivanje na zatezanje je jedna od najvažnijih metoda. Primenom ove metode određuje se zatezna čvrstoća, modul elastičnosti i Poazonov (*Poisson*) koeficijent. Ispitivanja se najčešće vrše na elektro-mehaničkim kidalicama kod kojih se brzine razdvajanja držača uzorka mogu kontrolisati u zavisnosti od vrste ispitivanog uzorka i kreću se u opsegu od 1–500 mm/min. Uzorci najčešće imaju oblik pločica, sličan spatuli (*eng. „dogbone“*), sa krajevima većeg preseka kako bi se učvstrili u čeljusti kidalice. Međutim, neke forme kompozitnih materijala nije moguće pripremiti u obliku epruvete, tako da priprema takvih uzoraka zahteva dodatnu preciznost (jednake dužine uzoraka, oblik, prečnik, debljina).

Mašina za ispitivanje je dizajnirana tako da izdužuje uzorak pri dejstvu konstantne brzine, pri čemu se kotinuirano beleži primenjeno opterećenje i rezultujuće izduženje. Prilikom testiranja sa postepenim rastućim zateznim opterećenjem na uzdužnu osu uzorka dolazi prvo do deformacije materijala, a nakon toga sledi kidanje ili lom.

Na osnovu podatka dobijenih testiranjem koji su prikazani kao odnos sila – izduženje, vrši se njihova obrada i dobijaju informacije o ispitivanim svojstvima materijala.

S obzirom da karakteristike opterećenja zavise od veličine uzorka, u cilju eliminacije geometrijskih faktora, sila i izduženje se normalizuju prema odgovarajućim parametrima nominalnog (inženjerskog) napona i izduženja. Na taj način se dobija nominalni dijagram napon (σ_n) – izduženje (ε_n).

Nominalni napon (σ_n) prikazuje se na ordinati i određuje se na osnovu formule:

$$\sigma_n = \frac{F}{S_0} \quad (14.1)$$

gde je:

F – sila koja deluje normalno na poprečni presek uzorka

S_0 – površina poprečnog preseka uzorka pre ispitivanja.

Nominalno izduženje (ε_n) predstavlja se na apscisi i izračunava prema formuli:

$$\varepsilon_n = \frac{l_1 - l_0}{l_0} = \frac{\Delta l}{l_0} \quad (14.2)$$

gde je:

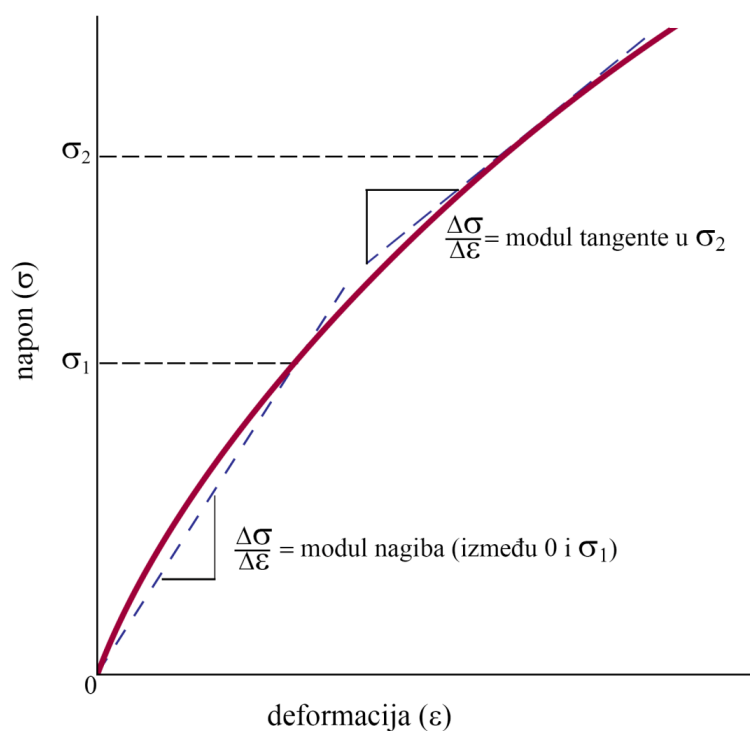
l_1 – trenutna dužina uzorka

l_0 – dužina uzorka pre merenja

Δl – trenutno izduženje

Prvi korak je konstruisanje krive napon zatezanja (σ) – deformacija (ε) odakle se, na osnovu pravolinijskog dela krive, određuje vrednost modula elastičnosti (E) kao

tangensa ugla ($tg\alpha$) između ordinate i apscise. Za razliku od elastične deformacije gde je kriva napon zatezanja (σ) – deformacija (ε) linearna, kod određenih polimera i njihovih kompozita dolazi do plastične deformacije i nije moguće odrediti modul elastičnosti na osnovu tangensa ugla. U tom slučaju koriste se vrednosti tangente ili nagiba krive. Modul tangente se uzima kao nagib krive $\sigma - \varepsilon$ na određenoj vrednosti napona, dok se modul nagiba određuje iz nagiba krive od početka dijagrama do određene tačke na krivoj $\sigma - \varepsilon$, Slika 14.3 [97].



Slika 14.3 Shematski prikaz dijagrama napon zatezanja (σ) – deformacija (ε) kod plastične deformacije i određivanja modula tangente i nagiba [97]

Zatezna čvrstoća (R) izračunava se na osnovu sile zatezanja (F) i dimenzija uzorka, odnosno površine poprečnog preseka:

$$R = \frac{F_{max}}{r \cdot d} \quad (14.3)$$

gde je:

R – zatezna čvrstoća;

F_{max} – maksimalna sila;

r – širina uzorka;

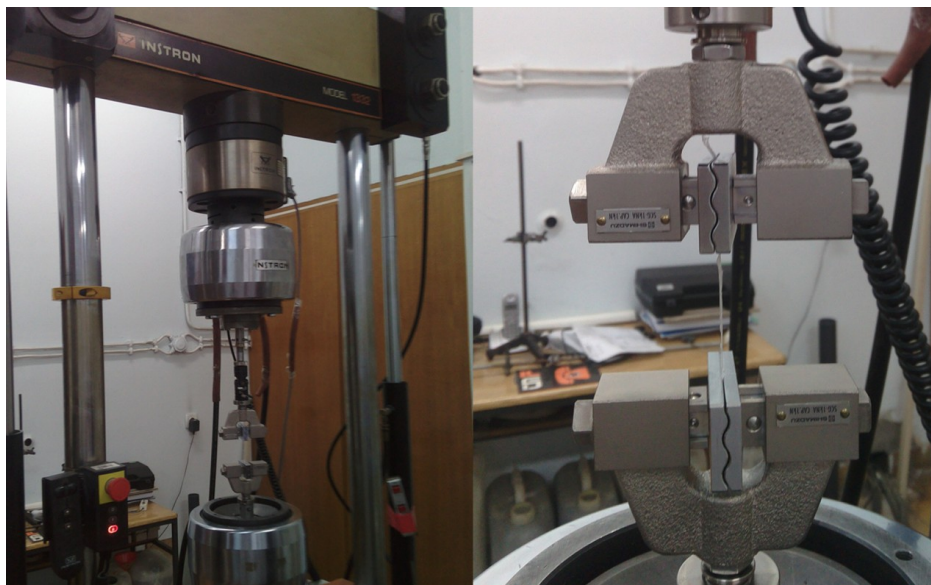
d – debljina uzorka.

Na atomskom nivou, makroskopska elastična deformacija se manifestuje kao mala promena u međuatomskom prostoru i istežanju veza između atoma. Kao posledica toga, vrednost modula elastičnosti predstavlja meru otpora na razdvajanje susednih atoma odnosno međuatomskih sila. Kod polimernih materijala, ovaj stupanj elastične deformacije se javlja na samom početku primene napona, nakon čega dolazi do plastične deformacije.

Sa atomske perspektive plastična deformacija nastaje usled kidanja veza između susednih atoma i njihovo ponovo uspostavljanje između drugih susednih atoma i molekula usled njihovog relativno velikog broja pomeranja. Mehanizam ove deformacije je različit kod različitih vrsta materijala. Kod polimernih materijala plastična deformacija se javlja usled klizanja, što uključuje kretanje delova lamela kristalita polimernih lanaca.

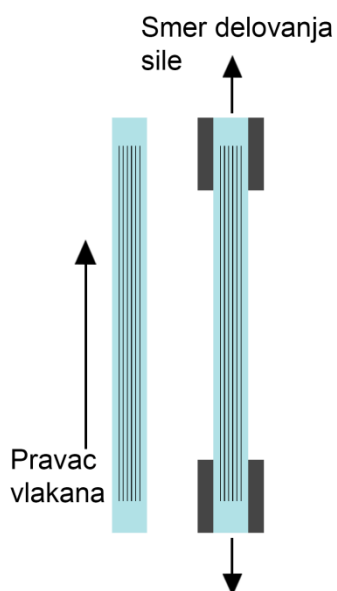
Ispitivanje mehaničkih svojstava hibridnih kompozitnih materijala na zatezanje, što je obrađeno u ovoj disertaciji, predstavlja jednu od najvažnijih metoda kako bi se doneo zaključak o postizajnu cilja odnosno formiranju takvog hibridnog kompozita čija će mehanička svojstva odgovoriti zadatim uslovima.

Servo hidraulični uređaj INSTRON 1332 sa elektronskim sistemom upravljanja FASTtrack 8800, sa korakom zatezanja od 5 mm/min, korišćen je za determinisanje zatezne čvrstoće kompozitnog materijala, Slika 14.4.



Slika 14.4 Servo hidraulični uređaj INSTRON 1332

U cilju dobijanja pouzdanih rezultata, svaki uzorak je imao istu dužinu, a prosečne vrednosti ostalih dimenzija (širina, debljina) su određene na osnovu merenja tri uzorka za svaki tip kompozitnog materijala. Pri tome, prilikom određivanja zatezne čvrstoće hibridnog kompozitnog materijala smer delovanja sile je bio jednak pravcu orijentacije vlakana, kao što je prikazano na Slici 14.5 [71].



Slika 14.5 Prikaz postavljanja uzorka prilikom testiranja zatezne čvrstoće kompozitnog materijala [71]

REZULTATI I DISKUSIJA

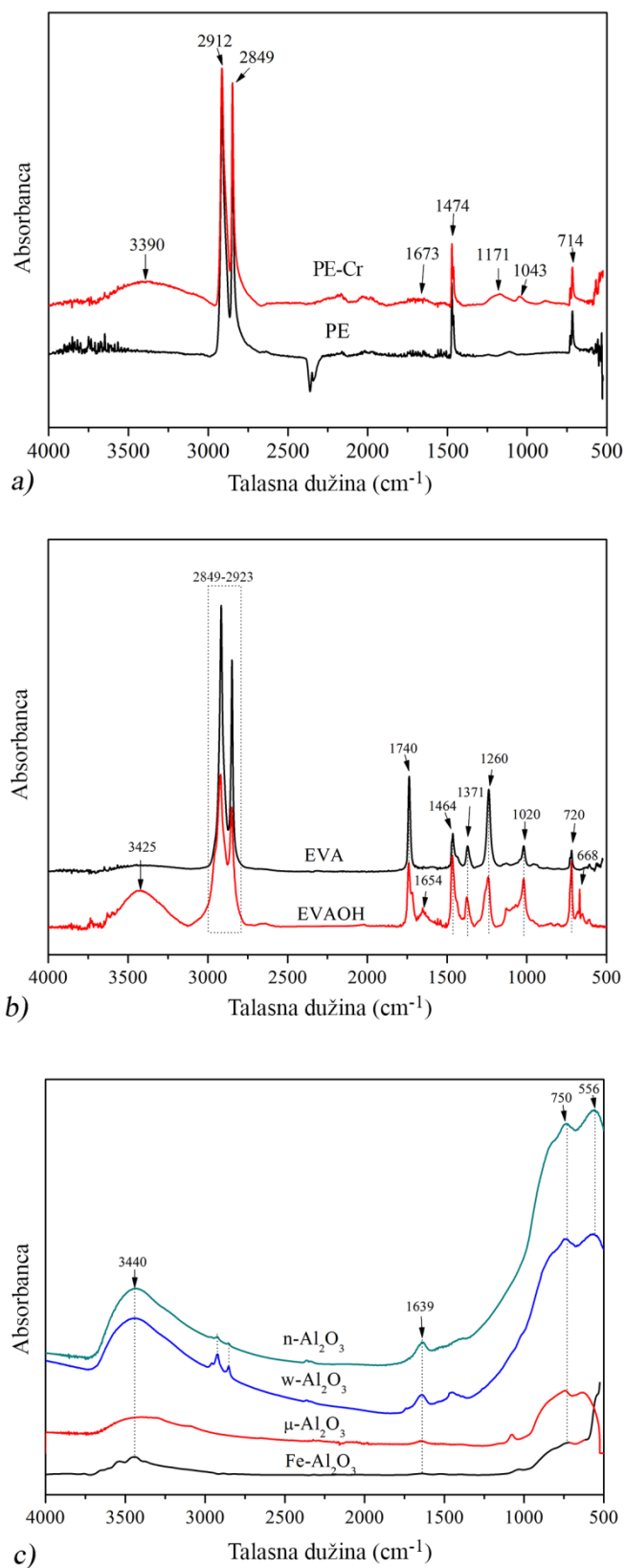
15 UVOD

Na osnovu postavljene hipoteze, gde je kao cilj doktorske disertacije bila sinteza i ispitivanje karakteristika hibridnog kompozita i njegova primena u izradi užadi poboljšanih mehaničkih karakteristika, definisanih metoda karakterizacije i relevantnog broja pripremljenih uzoraka za analizu, izvršena su ispitivanja i dobijeni rezultati na osnovu kojih je bilo moguće odrediti koji kompozit ima karakteristike koje zadovoljavaju postavljene zahteve.

15.1 FT-IR analiza

Prezentovana analiza je rađena u cilju određivanja uticaja primenjenih modifikacija (fizičkih i hemijskih) na mehanička svojstva hibridnog kompozitnog materijala.

Određivanje hemijske strukture i interakcija nemodifikovanih i modifikovanih konstituenata (matrice, čestica i vlakana), kao i samog hibridnog kompozita, analizirana je primenom FT-IR spektroskopije kako bi se ispitalo prisustvo funkcionalnih grupa koje mogu dovesti do uspostavljanja međumolekulskih interakcija, Slika 15.1. Na nemodifikovanim PE vlaknima, Slika 15.1a uočavaju se karakteristične vibracije koje potiču od: $-(CH)_n$ vibracija na 714 cm^{-1} , $-CH_2$ savijajućih vibracija (C-H) na 1.474 cm^{-1} , asimetričnih istežućih vibracija $-CH_2$ na 2.912 cm^{-1} i simetričnih istežućih vibracija $-CH_2$ na 2.849 cm^{-1}). Nakon dejstva oksidacionog sredstva, na modifikovanim vlaknima, Slika 15.1a, pojavljuju se vibracije koje potiču od $-C-O$ istežućih vibracija na 1.171 cm^{-1} i $-OH$ grupa na 3.390 cm^{-1} . Uočeni pik koji se odnosi na OH grupu na površini vlakana pojavljuje se kao rezultat procesa oksidacije tokom nagrizanja. Prisustvo OH grupe je značajno jer može da utiče na poboljšanje međupovršinskih veza između vlakana i matrice i time poboljša karakteristike kompozita [3, 71, 98 – 100].

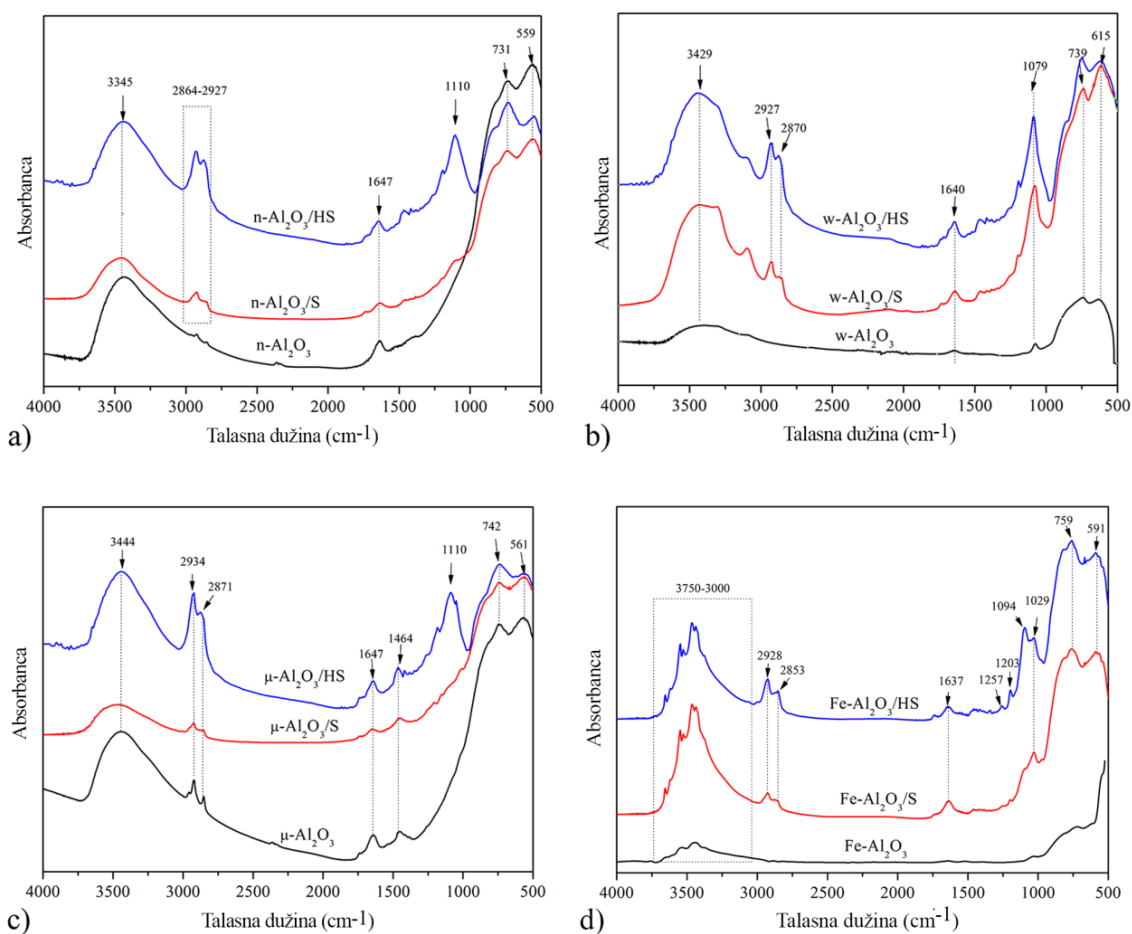


Slika 15.1 FT-IR spektri PE-Cr/PE, EVA/EVAOH i nemedifikovanih punioca ($n\text{-Al}_2\text{O}_3$, $w\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\mu\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\text{Fe-Al}_2\text{O}_3$) [71]

Upoređivanjem spektara EVA i EVAOH kopolimera, Slika 15.1b, može se izdvojiti nekoliko karakterističnih pikova. Jasno izražene oštre i jake vibracije istezanja C–H veza uočene su na 2.850 cm^{-1} (simetrične) i na 2.923 cm^{-1} (asimetrične). Vibracije istezanja karbonilnih grupa (C=O) su uočene na 1.740 cm^{-1} . Pikovi koji potiču od vibracija savijanja detektovani su na 1.464 cm^{-1} (–CH₂) i na 720 cm^{-1} (C–O). Dodatno, pikovi na 1.020 cm^{-1} (C=O) i 1.260 cm^{-1} (C–O) su direktno povezani sa vibracijama istezanja navedenih funkcionalnih grupa [71, 101, 102]. Uočeni maksimum za EVAOH na 3.425 cm^{-1} ukazuje na prisustvo vibracija savijanja –O–H grupa na 1.654 cm^{-1} , a koje su generisane tokom procesa hidrolize acetatnih grupa u EVA matrici.

Spektri za nemodifikovane n-Al₂O₃, w-Al₂O₃, μ-Al₂O₃ i Fe-Al₂O₃ čestice, Slika 15.1c, pokazali su promene u intezitetima apsorpcije na 556 cm^{-1} , 750 cm^{-1} , 1.639 cm^{-1} , 2.853 cm^{-1} , 2.925 cm^{-1} i 3.440 cm^{-1} . Za n-Al₂O₃ i w-Al₂O₃ čestice, usled povećanja sadržaja O–H grupa u molekulima vode/površinskih hidroksilnih grupa, uočava se povećanje inteziteta vibracija istezanja na 3.440 cm^{-1} i vibracija savijanja na 1.639 cm^{-1} . Značaj hidroksilnih grupa se ogleda u uspostavljanju međumolekulskih interakcija sa matricom hibridnog kompozita, tj. acetatnih grupa EVA kopolimera. Značajna količina hidroksilnih grupa na površini komercijalnih nanočestica (n-Al₂O₃) može doprineti uspostavljanju većeg broja međumolekulskih dipol-dipol interakcija sa EVA matricom. Prema detaljnoj analizi uticaja kristalne strukture Al₂O₃ čestica na svojstva kompozita, pojava α kristalne faze u μ-Al₂O₃ može dovesti do značajnog poboljšanja mehaničkih svojstava kompozita [103]. Uočena grupa na 750 cm^{-1} u vezi je sa istezanjem O–Al–O [104]. Jake absorpcione grupe prisutne na 556 cm^{-1} odgovaraju vibracijama istezanja veze Al–O [105].

Prikaz FT-IR spektara za čestice n-Al₂O₃, w-Al₂O₃, μ-Al₂O₃ i Fe-Al₂O₃, Slika 15.2, odražava uticaj modifikovanja površina čestica nehidrolizovanim i hidrolizovanim silanom. Za n-Al₂O₃/HS, w-Al₂O₃/HS i μ-Al₂O₃/HS, Slika 15.2a, b, c, koje su modifikovane hidrolizovanim silanom uočeno je povećanje inteziteta savijajućih (na $\sim 1640\text{ cm}^{-1}$) i istežućih vibracija ($3.345 - 3.444\text{ cm}^{-1}$) O–H grupa, kao i vibracija usled prisustva C–H grupa u opsegu od 2.870 do 2.934 cm^{-1} . Pik koji se uočava za čestice modifikovane hidrolizovanim silanom na 1.110 cm^{-1} i 1.079 cm^{-1} odnosi se na vibracije istezanja Si–O i ukazuje na veće deponovanje silana u odnosu na nemodifikovane čestice ili čestice modifikovane nehidrolizovanim silanom.



Slika 15.2 FT-IR spektri nemođifikovanih i mođifikovanih čestica n-Al₂O₃, w-Al₂O₃, μ-Al₂O₃ i Fe-Al₂O₃ nehidrolozovanim i hidrolozovanim silanom [71]

U okviru prezentovanog FT-IR spektra netretiranih i funkcionalizovanih Fe-Al₂O₃ čestica, Slika 15.2d, uočeno je prisustvo vibracija za sve uzorke u opsegu 3.345 – 3.658 cm⁻¹ što ukazuje na prisustvo hidroksilnih grupa na površini čestica. Karakteristični pikovi oko 1.640 cm⁻¹ se odnose na O–H vibracije savijanja. Intezitet vibracija na 2.928 cm⁻¹ i 2.853 cm⁻¹ usled prisustva C–H grupa koje se javljaju nakon modifikacije sa GLYMO silanom znatno je izraženiji kod Fe-Al₂O₃/HS u odnosu na nehidrolozovane čestice Fe-Al₂O₃/S. Pik na 1.094 cm⁻¹ je povezan sa asimetričnim Si–O vibracijama istezanja koje potiču od Si–O–H, Si–O–Al i Si–O–Si [72]. Na osnovu povećanog inteziteta vibracija na 1.094 cm⁻¹ i vibracija epoksidnog prstena (1.251 cm⁻¹),

može se zaključiti da je veća količina silana deponovana na površini čestica modifikovanih hidrolizovanim silanom ($\text{Al}_2\text{O}_3/\text{HS}$).

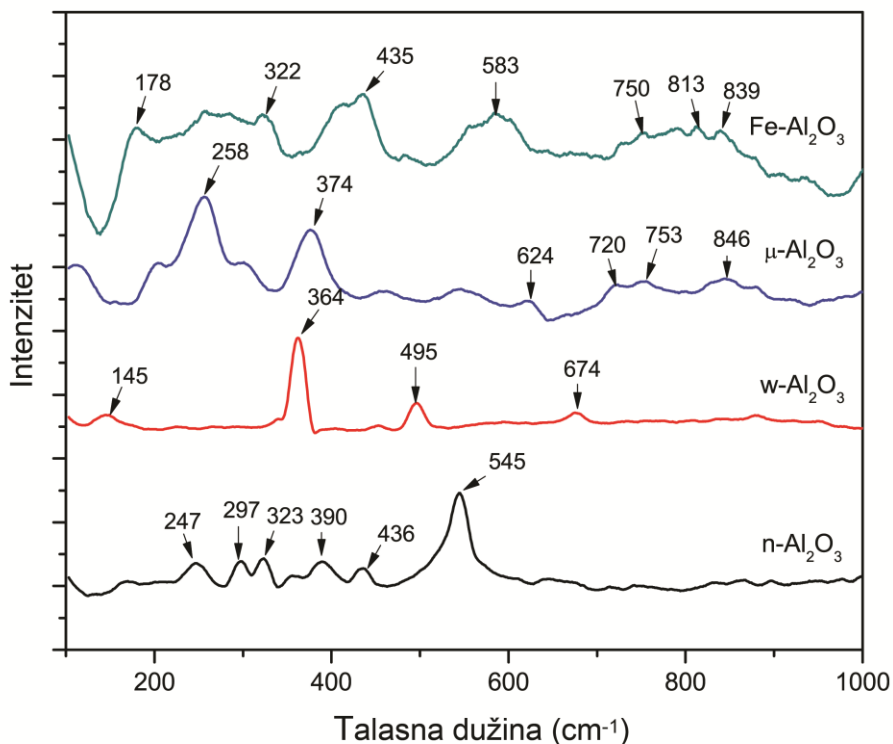
Odgovor na vibracije C–O grupe predstavlja jako izražen pik na $\sim 1.203 \text{ cm}^{-1}$, kao i jedan manji na 1.730 cm^{-1} koji su povezani sa vibracijom estarske veze uspostavljene nakon cepanja epoksidnog prstena pomoću CH_3COOH koja je korišćena za podešavanje pH vrednosti.

15.2 Raman spektroskopija

Prema prethodnim istraživanjima vibracionih frekvencija Al–O grupa u Al_2O_3 , potvrđeno je prisustvo izolovanih i kondenzovanih stanja (identične grupe koje su povezane zajedničkim atomima kiseonika) u tetraedarskim AlO_4 i oktaedarskim AlO_6 grupama [106].

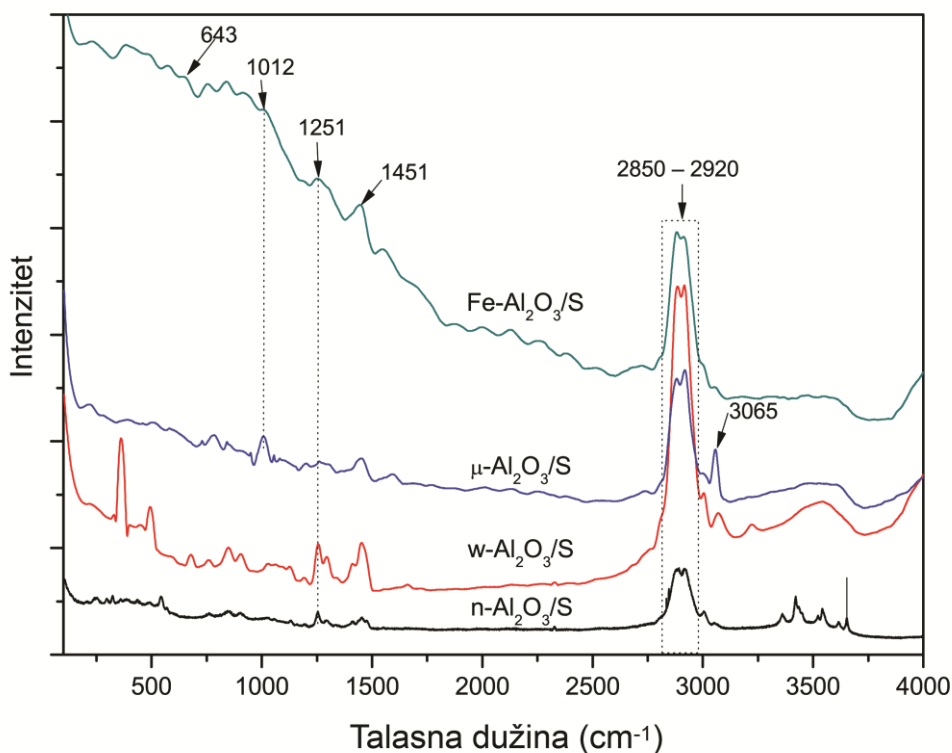
Raman spektar čestica Al_2O_3 prikazan je na Slici 15.3a. Veći broj slabih signala u opsegu od $700\text{--}900 \text{ cm}^{-1}$ indikuje prisustvo kondenzovanih tetraedarskih AlO_4 grupa ($\text{Fe-Al}_2\text{O}_3$ i $\mu\text{-Al}_2\text{O}_3$). Pik slabijeg inteziteta na 674 cm^{-1} ukazuje na izolovani AlO_4 ($w\text{-Al}_2\text{O}_3$). Grupa pikova u opsegu od 545 do 600 cm^{-1} se javlja zbog kondenzovanog AlO_6 ($\text{Fe-Al}_2\text{O}_3$). Vibracije na 390 i 436 cm^{-1} ($n\text{-Al}_2\text{O}_3$), kao i na 495 cm^{-1} ($w\text{-Al}_2\text{O}_3$) otkrivaju izolovane AlO_6 oktaedre, dok se vibracije za sve spektre u regionu $247\text{--}374 \text{ cm}^{-1}$ odnose na savijajuće vibracije AlO_4 i AlO_6 grupa. Posmatrane promene ukazuju na varijacije u dužini veze u Al–O. Kako se koordinacioni broj snižava, dužina veze se takođe smanjuje, a frekvencija vibracija povećava što dovodi do formiranja stabilnije kristalne strukture [71, 106].

Spektri otkrivaju dominaciju oktaedarske AlO_6 koordinacije za $n\text{-Al}_2\text{O}_3$ i $w\text{-Al}_2\text{O}_3$ čestice, i AlO_4 tetraedarsko stanje za sintetizovane $\text{Fe-Al}_2\text{O}_3$ i $\mu\text{-Al}_2\text{O}_3$. Navedene primedbe ukazuju na to da $\text{Fe-Al}_2\text{O}_3$ i $\mu\text{-Al}_2\text{O}_3$ čestice imaju uređeniju kristalnu strukturu u odnosu na $n\text{-Al}_2\text{O}_3$ i $w\text{-Al}_2\text{O}_3$ što indukuje bolje efekte ojačavanja.



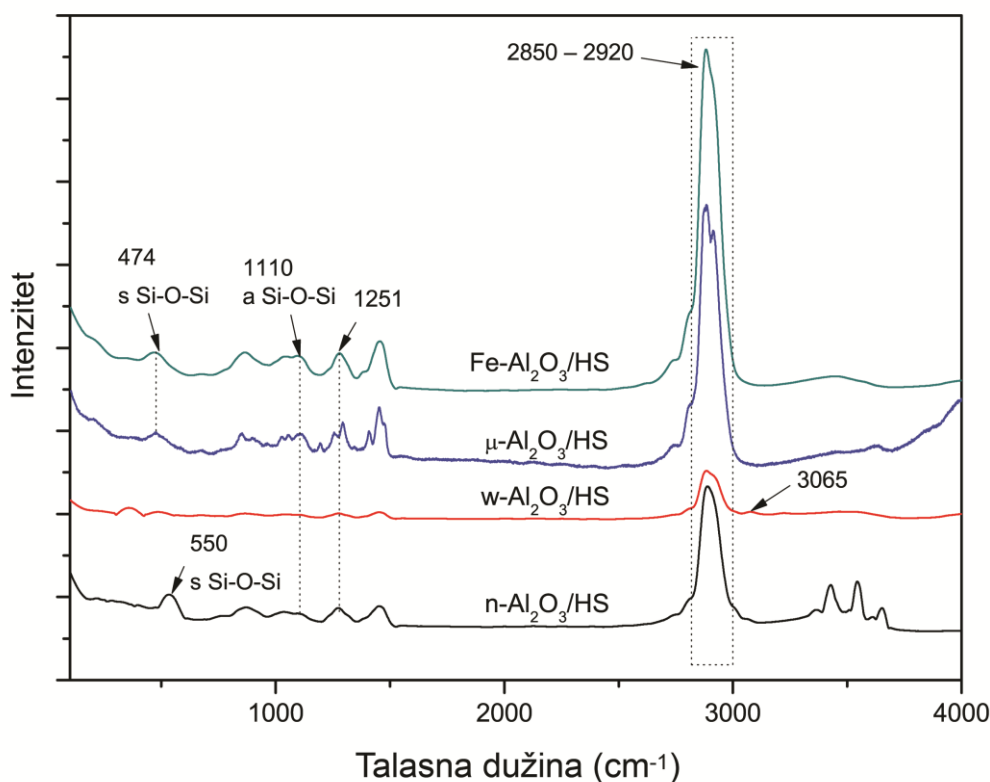
Slika 15.3a Raman spektri: n-Al₂O₃, w-Al₂O₃, μ-Al₂O₃ i Fe-Al₂O₃ [71]

Sa prikazanog spektra za funkcionalizovane čestice nemodifikovanim GLYMO, Slika 15.3b, uočava se nekoliko karakterističnih pikova. Simetrične vibracije istezanja SiO₃ pojavljuju se na na 643 cm⁻¹ kod Fe-Al₂O₃/S. Asimetrične vibracije na 1.012 cm⁻¹ detektovane su za μ-Al₂O₃/S and Fe-Al₂O₃/S čestice. Vibracija na 1.251 cm⁻¹ potvrđuje prisustvo simetričnog prstena epoksi grupe u svim uzorcima [83, 107, 108]. Karakteristične promene na 2.844 and 2.944 cm⁻¹ odnose se na CH i CH₂ vibracije istezanja u molekulu GLYMO [71, 109, 110].



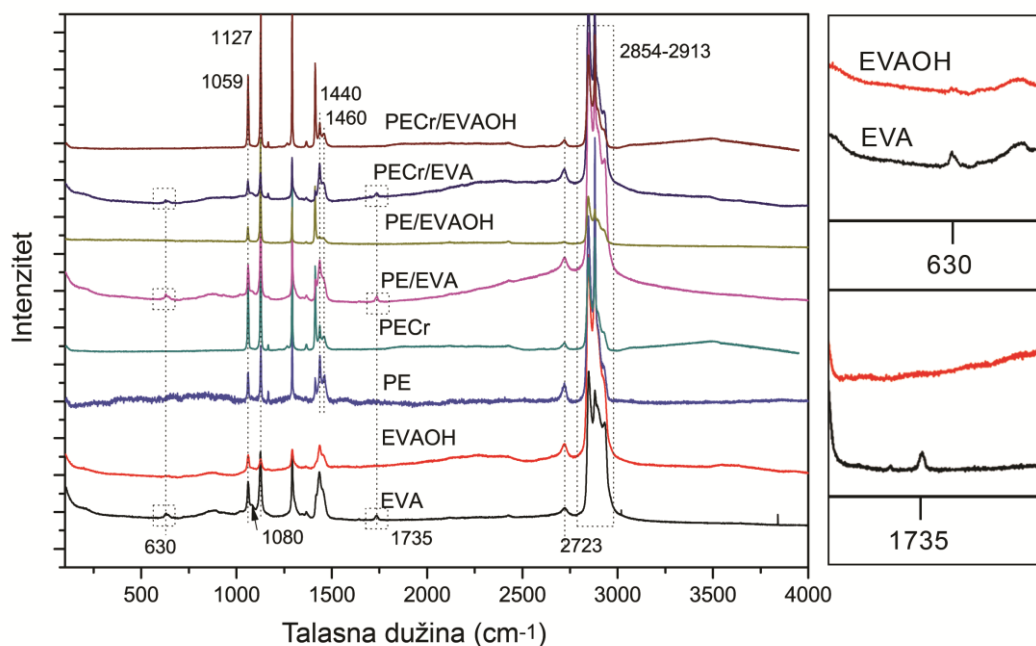
Slika 15.3b Raman spektri: n-Al₂O₃/S, w-Al₂O₃/S, μ-Al₂O₃/S i Fe-Al₂O₃/S [71]

Za čestice koje su funkcionalizovane hidrolizovanim GLYMO, Raman spektri su prikazani na Slici 15.3c. Usled hidrolize GLYMO, pik na 643 cm⁻¹ (prisustvo trimetoksilan molekula – Si(OCH₃)₃) nestaje i formira se neorganska veza Si-O [108]. Vibracija na 1.256 cm⁻¹ koja ukazuje na prisustvo ostatka epoksidnog prstena, takođe nestaje usled hidrolize. Zaostaci su uočeni jedino kod μ-Al₂O₃/HS hibridnog kompozita usled nemogućnosti potpunog vezivanja OH grupa iz hidrolizovanog GLYMO za μ-Al₂O₃ čestice koje već sadrže OH grupu [111].



Slika 15.3c Raman spektri: n-Al₂O₃/HS, w-Al₂O₃/HS, μ-Al₂O₃/HS, i Fe-Al₂O₃/HS [71]

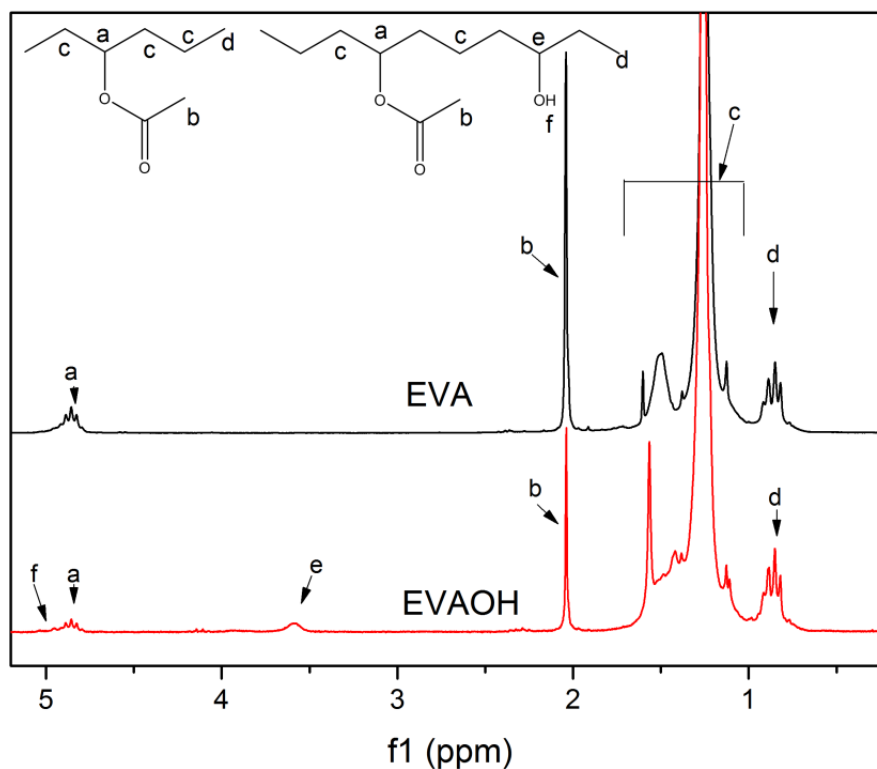
Raman spektri različitih kombinacija PE vlakana i matrice prikazani su na Slici 15.3d. Karakteristična vibracija PE vlakana uočava se na 1.059 cm^{-1} i odnosi se na C–C asimetrično istežanje, dok je simetričan C–C mod vibracija istežanja uočen na 1.127 cm^{-1} [112]. Pikovi na oko 1.440 cm^{-1} i 1.460 cm^{-1} karakterišu pomeranja CH₂ [113]. Promene u EVA matrici su najuočljivije u opsegu istežućih vibracija C–H na 1.060 cm^{-1} , 1.080 cm^{-1} i 1.127 cm^{-1} . Sledeći značajan pik na 1.735 cm^{-1} prikazuje prisustvo karbonilne grupe u nehidrolizovanom EVA kopolimeru, kao i u njegovim kompozitima (PE/EVA, PE-Cr/EVA). Ovaj pik se ne uočava kod EVAOH. U opsegu $2.854 - 2.913\text{ cm}^{-1}$ uočavaju se vibracije istežanja C–H. Kao što je prikazano na izdvojenom delu spektra, acetatne grupe na 630 cm^{-1} (O–C=O) i karbonilne grupe na 1.735 cm^{-1} (C=O) nestaju kod spektra za EVAOH i njegovog kompozita (PE/EVAOH i PE-Cr/EVAOH) usled hidrolize acetatnih grupa [114]. Za sve uzorke, pik na 2.723 cm^{-1} se odnosi na vibracije istežanja C–H u EVA/EVAOH matrici, PE/PE-Cr ojačanja i njihovih hibridnih kompozita [83].



Slika 15.3d Raman spektri EVA i EVAOH matrice sa netretiranim PE i oksidovanim PE-Cr vlaknima [71]

15.3 NMR spektroskopija

Analiza ^1H NMR spektara za EVA i EVAOH prikazana je na Slici 15.4. Karakterističan pik za EVA kopolimer uočava se na 4,75 – 5,00 ppm što se pripisuje metinskoj grupi posmatranoj kao triplet u regionu 4,82 – 4,89 ppm, što odgovara VA delu (pik a) [104]. Metil protoni dela VA (pik b) detektovani su na $\delta = 2$ ppm za oba kopolimera, EVA i EVAOH. U opsegu od 1,0 – 1,7 ppm, više pikova (pikovi c) odgovaraju metilenskoj grupi segmenata etilena. Triplet pikova u delu od 0,8 – 0,9 ppm (pikovi d) pripisuje se metilenskoj grupi na kraju lanca. Usled hidrolize, hidroksilna grupa ($-\text{OH}$) pojavljuje se kao novi pik na $\delta = 3,59$ ppm (pik e), a detektovana je na osnovu rezonance u metinskoj grupi. Zbog ograničenja u osetljivosti, slab pik na 4,8 ppm (pik f) pripisan je protonu OH grupa [114, 115].



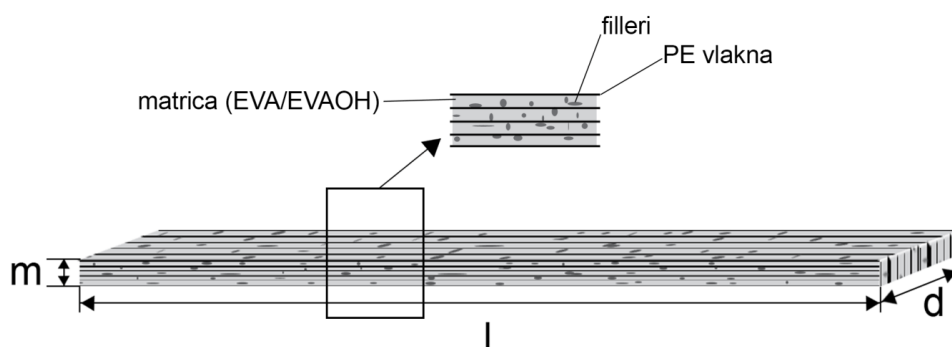
Slika 15.4 ^1H NMR spektri EVA i EVAOH kopolimera [71]

NMR spektroskopija pruža mogućnost izračunavanja stepena hidrolize (DOH) EVA kopolimera. Izračunavanjem odnosa normalizovanih oblasti sa pikovima za metil grupe iz segmenta vinil-acetata i metil grupa na krajevima EVA i EVAOH lanaca, dobijena vrednost stepena hidrolize iznosila je 43,6%.

Upoređivanjem odnosa pikova koji odgovaraju vinil-acetatnim i polietilenskim segmentima sa EVA i EVAOH, dobijeni odnos je ostao nepromenjen sa vrednošću od 0,09. Ovo pokazuje da proces hidrolize EVA matrice, pri čemu je dobijena sirćetna kiselina, nije uzrokovao značajne promene osnovnog lanca ugljenika, a nivo acetata je ostao relativno nepromenjen bez dvostrukih karbonskih veza u osnovnom lancu [115].

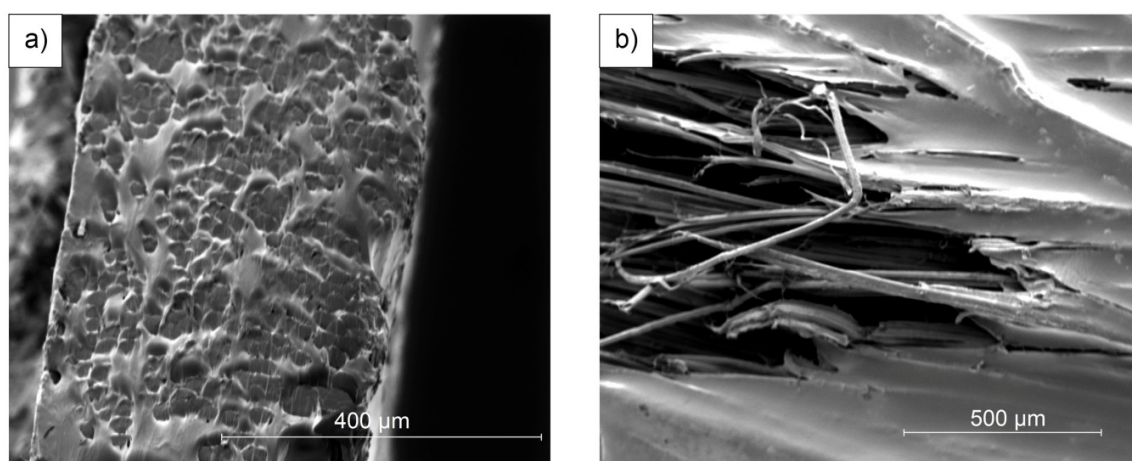
15.4 FE-SEM analiza mikrostrukture

FE-SEM mikroskopija je korišćena u cilju određivanja mikrostrukture čestica pre i nakon modifikacije površine, kao i za analizu poprečnog preseka dobijenih hibridnih kompozita. Dimenzije pripremljenih uzoraka, Slika 15.5, su bile ujednačene: dužina (l) $30 (\pm 0,1)$ mm, širina (d) $1,5 (\pm 0,05)$ mm; debljina (m) $0,43 (\pm 0,03)$ mm. Maseni udeo PE vlakana, matrice (EVA/EVAOH) i čestica bio je u odnosu 48,09%, 51,91% i 0,52%.



Slika 15.5 Shematski prikaz poprečnog preseka kompozita [63]

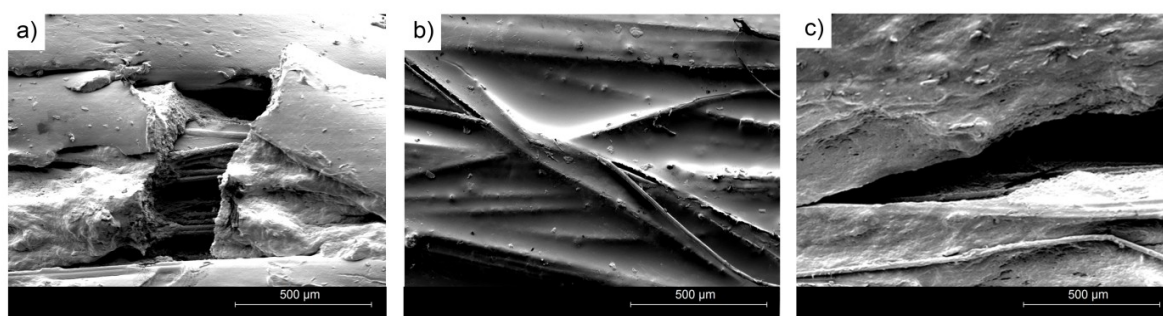
U cilju sagledavanja kvaliteta impregnacije i kompatibilnosti PE vlakana i EVA matrice, analizirana je mikrostruktura poprečnog preseka kompozita PE/EVA pre i nakon testa na zatezanje, Slika 15.6.



Slika 15.6 FE-SEM slike kompozita PE/EVA: a) poprečni presek i b) lom nakon testa na zatezanje [63]

Poprečni presek PE/EVA, Slika 15.6a, pokazuje da su uspostavljeni dobri procesni parametri čime je postignuto efikasno kvašenje PE vlakana i njihov pravilan raspored unutar matrice. Na Slici 15.6a uočavaju se tragovi sečenja zbog karakteristike elastomernog EVA kopolimera koji ima veoma nisku temperaturu ostakljivanja, tako da tokom sečenja prati trag sečiva. Ovakvo svojstvo EVA kopolimera doprinosi lakom procesiranju i oblikovanju kompozita PE/EVA. Slika 15.6b pokazuje da i nakon loma kompozita, EVA kopolimer parcijalno ostaje na površini PE vlakana. Ova pojava pokazuje delimičnu kompatibilnost netretiranih komponenti kompozita (EVA matrice i PE vlakana) gde dolazi do uspostavljanja hidrofobnih interakcija između nepolarnih etilenskih segmenata EVA matrice i površine PE vlakana.

Uticaj ostvarenih interakcija u kompozitima analiziran je na osnovu FE-SEM prikaza loma površina EVA/PE kompozita sa $n\text{-Al}_2\text{O}_3$, $w\text{-Al}_2\text{O}_3$ i $\text{Fe-Al}_2\text{O}_3$ česticama, Slika 15.7.



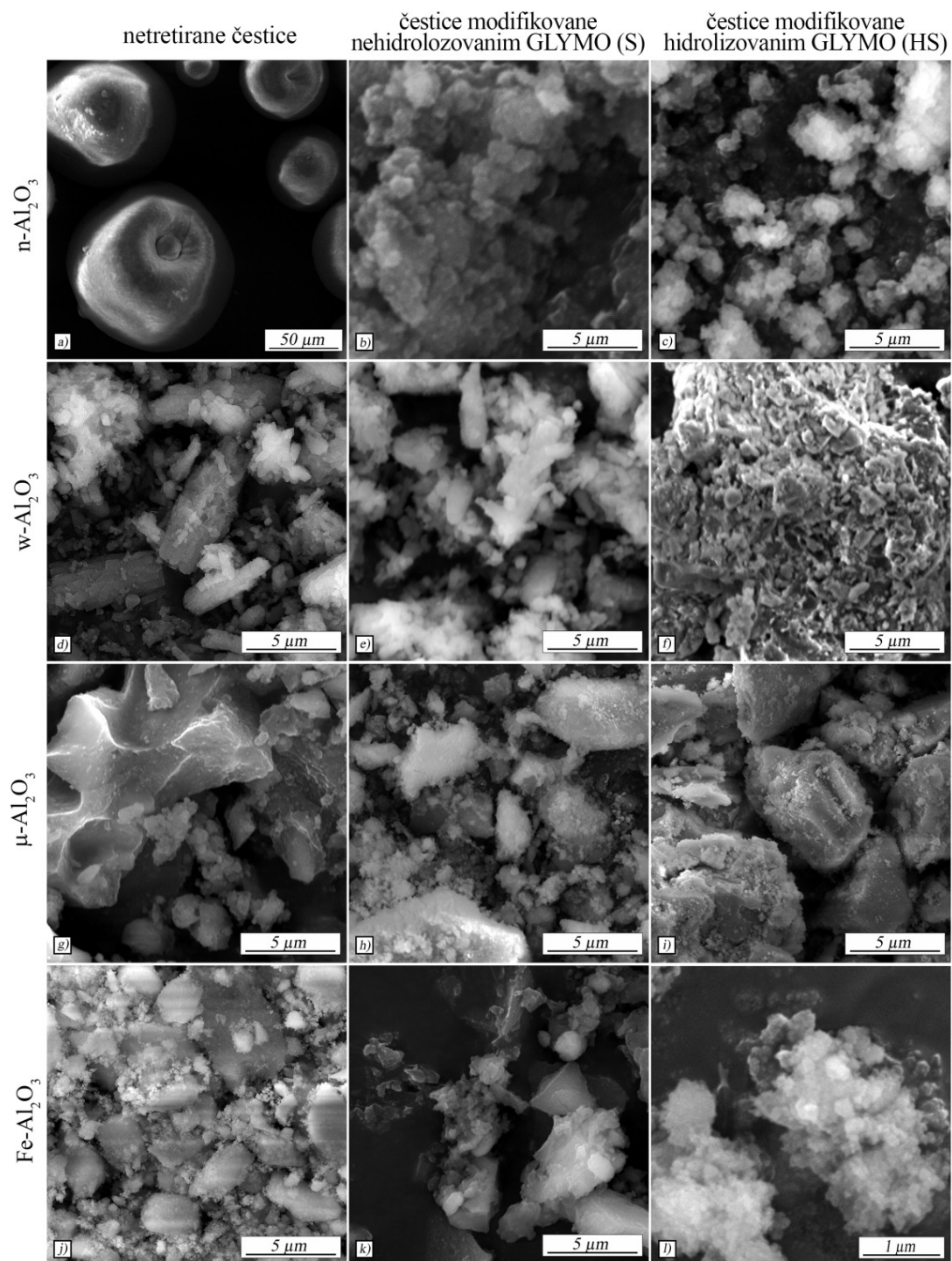
Slika 15.7 FE-SEM mikrofotografija EVA/PE kompozita sa : a) $n\text{-Al}_2\text{O}_3$, b) $w\text{-Al}_2\text{O}_3$, i c) $\text{Fe-Al}_2\text{O}_3$ česticama [63]

Prikazi nakon testa na kidanje hibridnog kompozita EVA/PE sa $n\text{-Al}_2\text{O}_3$, Slika 15.7a, pokazuju krt lom u kompozitu. Poprečni lom matrice ukazuje na različito mehaničko povezivanje vlakana i matrice sa $n\text{-Al}_2\text{O}_3$ česticama. Bolja veza između vlakna i matrice i otpornost na širenje loma u preseku uzoraka doveli su do veće jačine u hibridnim kompozitnim vlaknima. Ovo je u saglasnosti sa rezultatima na kidanje koji pokazuju bolja svojstva $n\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{PE}/\text{EVA}$ u odnosu na $w\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{PE}/\text{EVA}$ hibridni kompozit. Slaba međupovršinska adhezija između PE vlakana i matrice uočava se u hibridnom kompozitu $w\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{PE}/\text{EVA}$, Slika 15.7b. S obzirom na to da viskeri ne mogu dovoljno da ojačaju EVA matricu, a i zbog same loše površinske adhezije između

vlakna i matrice, dolazi do izvlačenja vlakana. Dodatno se može uočiti aglomeracija i segregacija viskera. Na osnovu izdvojenih izvučenih vlakana može se izvući zaključak da je veza između vlakana i EVA matrice slaba u prisustvu w-Al₂O₃ čestica kao ojačanja. Odvajanje na kontaktnoj površini vlakno-matrica pokazalo je nukleaciju uzdužnih pukotina [63].

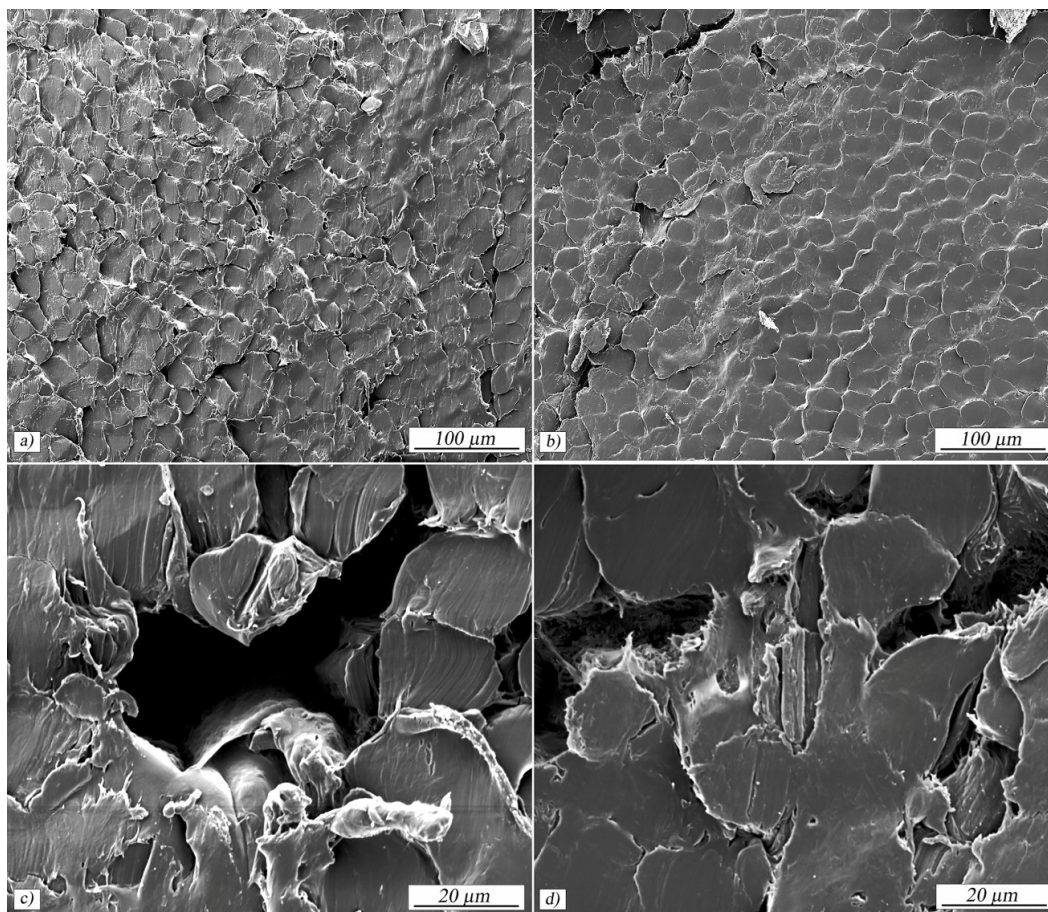
FE-SEM mikrofotografije loma, nakon ispitivanja zatezanjem, Fe-Al₂O₃/EVA/PE hibridnog kompozita prikazuje longitudinalan, kohezivni lom EVA matrice što ukazuje na ostvarenu dobru međupovršinsku adheziju i mehanička svojstva hibridnih kompozitnih vlakana, Slika 15.7c. Dobra pokrivenost površine PE vlakna matricom ukazuje na jače interakcije između komponenata hibridnog kompozita.

Na Slici 15.8a jasno se uočava tendencija nano čestica (n-Al₂O₃) ka stvaranju aglomerata što može da pogorša mehanička svojstva ukoliko se ne uspostave dobre interakcije sa matricom. Modifikacija površine n-Al₂O₃ čestica sa netretiranim i hidrolizovanim GLYMO silanom obezbedila je dovoljnu disperziju čestica omogućavajući bolji kontakt odnosno interakciju između čestica i EVA matrice, Slika 15.8b,c. Tretiranje w-Al₂O₃ nemodifikovanim silanom, Slika 15.8e, zadržalo je postojeću formu viskera, dok je modifikacija hidrolizovanim silanom, Slika 15.8f, uzrokovala njihovu agregaciju zbog prisustva velike količine priključenih hidroksilnih grupa. Isti fenomen uočen je kod μ -Al₂O₃ i Fe-Al₂O₃ čestica, Slika 15.8g-l [71].



Slika 15.8 FE-SEM prikazi netretiranih i modifikovanih čestica: a) n-Al₂O₃, b) n-Al₂O₃/S, c) n-Al₂O₃/HS, d) w-Al₂O₃, e) w-Al₂O₃/S, f) w-Al₂O₃/HS, g) μ-Al₂O₃, h) μ-Al₂O₃/S, i) μ-Al₂O₃/HS, j) Fe-Al₂O₃, k) Fe-Al₂O₃/S, l) Fe-Al₂O₃/HS [71]

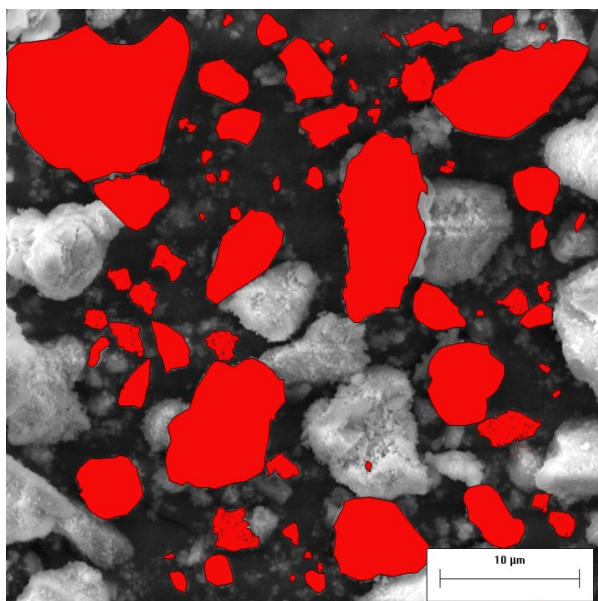
Prikazi poprečnih preseka $3\text{Fe-Al}_2\text{O}_3/\text{S}/\text{PE-Cr}/\text{EVA}$ i $3\text{Fe-Al}_2\text{O}_3/\text{S}/\text{PE-Cr}/\text{EVAOH}$, Slika 15.9, pokazuje da su hemijski tretirana PE vlakna uspostavila bolju adheziju sa hidrolizovanim matricom (EVAOH). Slika 15.9a pokazuje da je impregnacija PE vlakana dobra s obzirom na to da je postignuto njihovo potpuno kvašenje EVA matricom. Glatka mikrostruktura poprečnog preseka $3\text{Fe-Al}_2\text{O}_3/\text{S}/\text{PE-Cr}/\text{EVAOH}$ hibridnog kompozita indikuje smanjenje površinske napetosti među površinama usled uspostavljanja efektivnih interakcija, Slika 15.9b. Uvećana fotografija pruža uvid u ostvarenu međupovršinsku adheziju PE vlakana i matrice. Prostor koji se uočava na prikazu poprečnog preseka $3\text{Fe-Al}_2\text{O}_3/\text{S}/\text{PE-Cr}/\text{EVA}$ hibridnog kompozita, Slika 15.9c, pokazuje slabiju otpornost na kidanje veza u odnosu na $3\text{Fe-Al}_2\text{O}_3/\text{S}/\text{PE-Cr}/\text{EVAOH}$, Slika 15.9d. Analiziran kompozit na Slici 15.9d prikazuje kohezivno pucanje matrice, ali i istovremeno zadržavanje na površini PE vlakana [71].



Slika 15.9 Poprečni presek kompozita i uvećanih delova (prikaz međupovršinske adhezije): (a), (c) $3\text{Fe-Al}_2\text{O}_3/\text{S}/\text{PE-Cr}/\text{EVA}$; (b), (d) $3\text{Fe-Al}_2\text{O}_3/\text{S}/\text{PE-Cr}/\text{EVAOH}$ [71]

15.5 Distribucija čestica

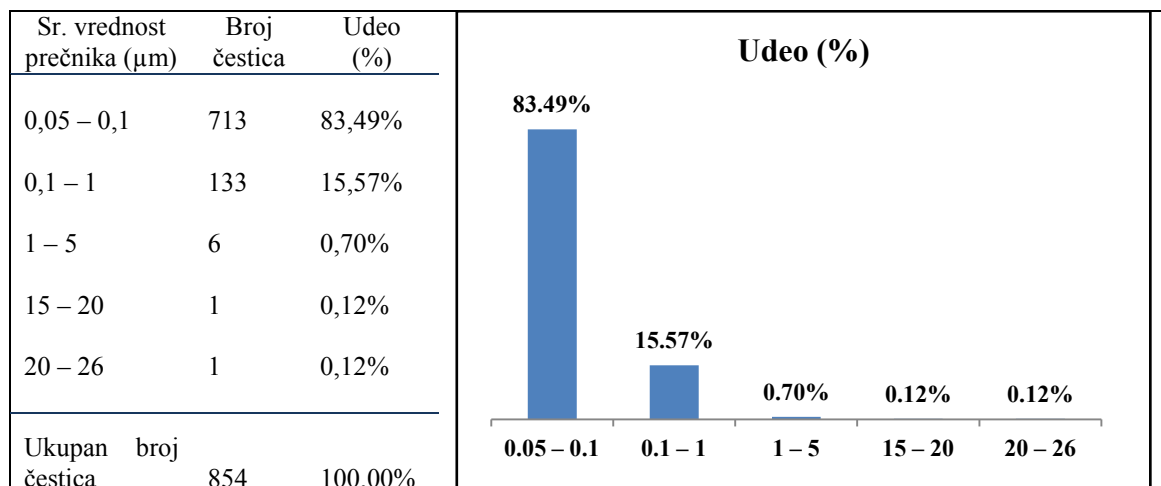
Analizom slika sa FE-SEM mikroskopa i njihovom obradom u IPP programu, dobijen je prikaz distribucije čestica aluminijum oksida dopiranih gvožđem ($1\text{Fe-Al}_2\text{O}_3$). Posmatrajući prečnike, dimenzije čestica su bile u submikronskom opsegu što je postignuto korišćenjem sol-gel tehnike. Više od 850 objekata analizirano je u svakom od snimanih uzoraka primenom algoritma za automatsko prepoznavanja objekata, Slika 15.10.



Slika 15.10 Automatsko prepoznavanje objekata ($\text{Fe-Al}_2\text{O}_3$) u programu IPP [63]

Uočeni aglomerati prikazani na Slici 15.10 nastali su kao posledica nepotpune disperzije čestica i njihovog sjedinjavanja u toku procesa kalcinacije. Ovi aglomerati su algoritmom definisani kao posebni objekti.

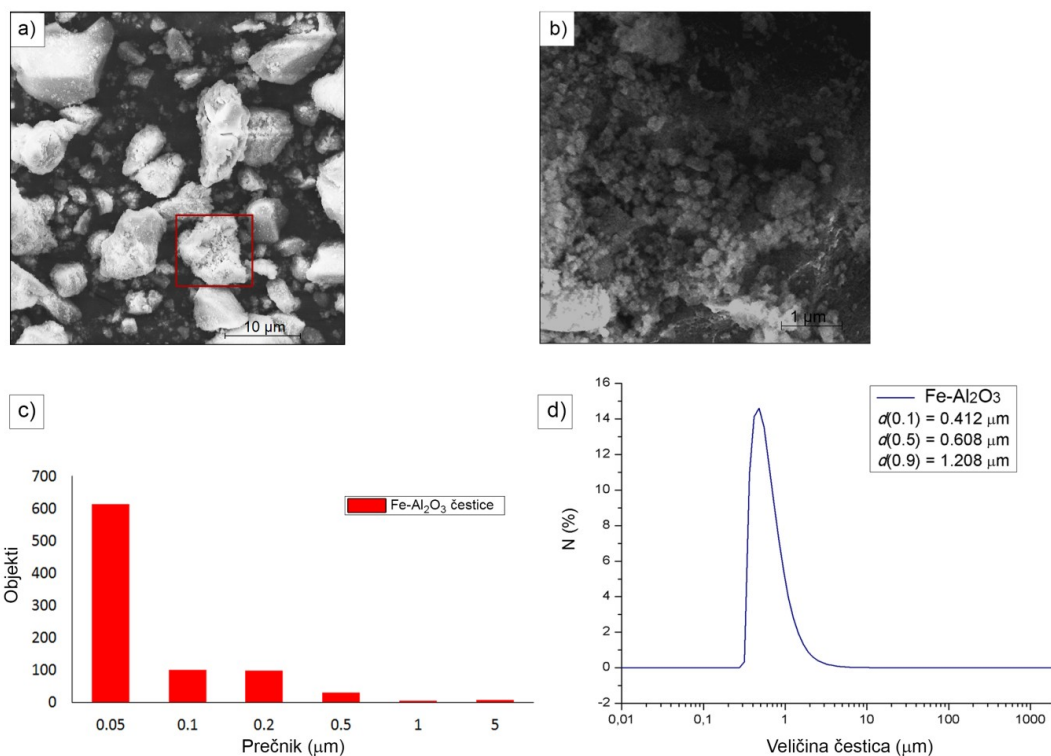
Na Slici 15.11 dat je prikaz dobijenih vrednosti srednjih prečnika i njihov procentualni udeo u odnosu na ukupan broj izmerenih prečnika čestica. Na osnovu dobijenih vrednosti uočava se da najveći procenat čestica (83,49%) ima prečnik u opsegu od $0,05 - 0,1 \mu\text{m}$.



Slika 15.11 Prikaz procentualnog udela čestica u ukupnom broju izmerenih vrednosti prečnika ($\text{Fe-Al}_2\text{O}_3$) [63]

Prisustvo agregata, Slika 15.12a, imalo je reperkusije na visoke vrednosti posmatranih maksimuma prečnika čestica, Tabela 15.1. Dominacija objekata malih prečnika, Slika 15.12b, uzrokovala je dobijanje manjih prosečnih vrednosti merenih prečnika, kao što je prikazano na Slici 15.12c. Velike vrednosti su se odnosile na pojedine aglomerate (Slika 15.10) i nisu prikazane na grafiku, Slika 15.12c.

Analizirane vrednosti raspodele čestica indikuju najveći broj čestica dimenzija između 0,3 mm i 1,3 mm sa maksimumom na 0,48 mm, Slika 15.12d. Dobijene vrednosti veličine čestica su u saglasnosti sa raspodelom izmerenih prečnika, Slika 15.12c, što sugeriše zaključak da se većina aglomerata rasula u pojedinačne submikronske čestice [63].



Slika 15.12 (a) FE-SEM slika Fe-Al₂O₃, (b) uveličan deo Fe-Al₂O₃ (c) statistička raspodela prečnika Fe-Al₂O₃ i (d) raspodela čestica Fe-Al₂O₃ [63]

Na osnovu izmerenih vrednosti čestica Fe-Al₂O₃ i analize u programu IPP dobijena statistika je ukazala na prisustvo agregata, ali njihove prosečne vrednosti su pokazale dobru raspodelu sintetisanih čestica, što je dovelo do zaključka da navedene čestice predstavljaju dobar izbor za ojačanje, Tabela 15.1.

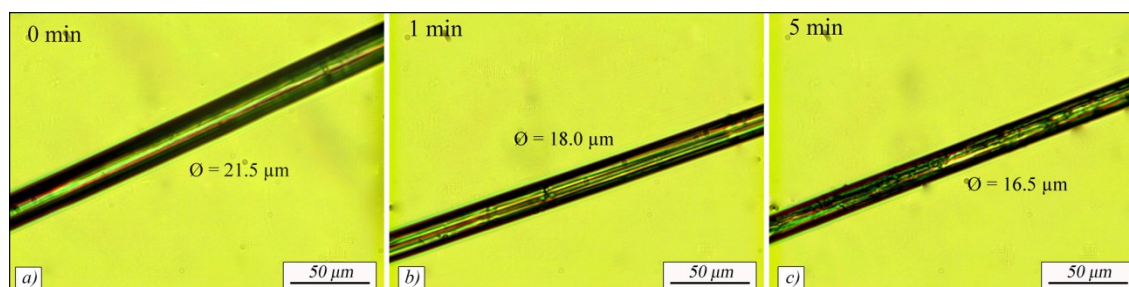
Tabela 15.1 Statistički podaci distribucije čestica Fe-Al₂O₃ dobijenih analizom slike [63]

Uzorak	Stats	Površina	Maks. prečnik (μm)	Min. prečnik (μm)	Sr. vrednost prečnika (μm)	Zaobljenost čestica
Fe-Al ₂ O ₃	Min.	0,00319	0,05649	0,05649	0,05649	1,00000
	Maks.	542,13446	55,06805	12,94147	26,74511	176.45528
	Srednja vr.	0,96639	0,23878	0,10266	0,15052	1,54244
	Std.dev.	20,14176	2,31389	0,52979	1,09277	8,34084
	Broj merenih objekata	854	854	854	854	854

15.6 Optička mikroskopija u proučavanju kompatibilnosti

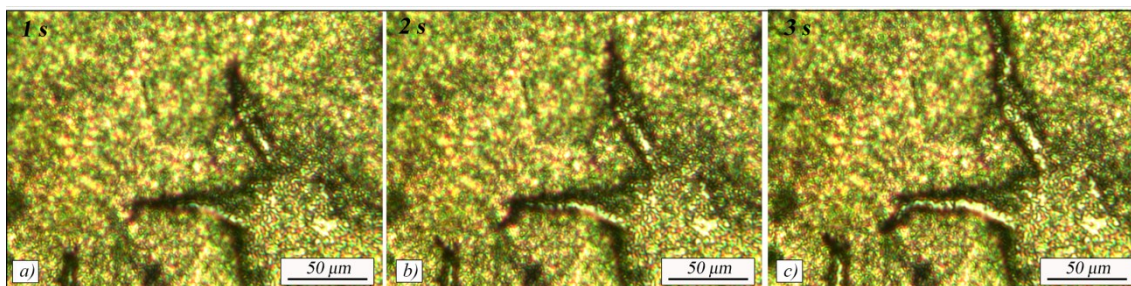
Proces hemijskog nagrivanja predstavlja efikasan metod modifikacije površine, što za rezultat ima promene u hemijskoj strukturi površine i hrapavljenje površine. *M. S. Silverstein* i sar. su istraživali uticaj nagrivanja PE vlakana hromnom kiselinom i ispitivali mehanička svojstva nagrivenih PE vlakana u zavisnosti od vremena nagrivanja. Za vreme nagrivanja od 5 min uočen je značajan porast brzine prekida vlakana nakon zateznja i njihove čvrstoće pri ispitivanju zatezanjem, a na površini vlakana su uočene značajne topografske promene [8, 75]. *E. Devaux* i *C. Cazé* navode da čak i za veoma kratka vremena oksidacije hromnom kiselinom (manje od 2 min) zatezna čvrstoća značajno opada, a zatim, za vremena duža od 2 min, raste. U toku prvih 30 s, rastvor hromne kiseline ima tendenciju uklanjanja slabog graničnog sloja i kalemljenja hemijskih funkcionalnih grupa na površini. Za vremena duža od 30 s, registrovana su povećanja zatezne čvrstoće i modula elastičnosti. Sa druge strane, nakon 2 min tretiranja vlakana kiselinom, uočeno je da su vrednosti navedenih parametara bile skoro jednake onima za netretirana vlakna [9].

U okviru doktorske disertacije vršena je analiza promena u izgledu PE vlakana i promena u prečniku nakon 0, 1 i 5 minuta tretiranja hromnom kiselinom, Slika 15.13. Analiza strukture pokazuje da su netretirana PE vlakna glatka, dok je nakon hemijskog tretiranja uočena razlika u nepravilnosti površine. Prečnik PE vlakana pre oksidacije je bio $21,5 \mu\text{m}$, a nakon nagrivanja došlo je do redukcije prečnika ($18 \mu\text{m}$ nakon 1 min i $16,5 \mu\text{m}$ nakon 5 min) [71].



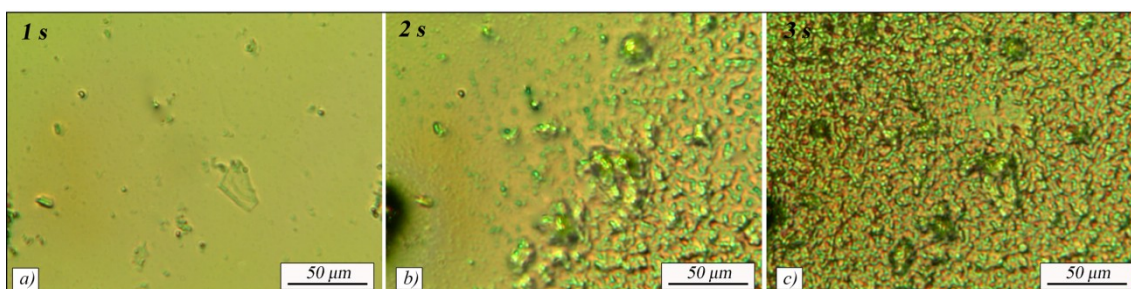
Slika 15.13 Optičke mikrofotografije PE vlakana: a) netretirana, b) tretirana 1 min, c) tretirana 5 min [71]

Proces geliranja EVAOH prikazan je na Slici 15.14. Početak procesa geliranja uočava se kroz formiranje naprslina usled prisustva većeg broja interakcija – vodoničnih veza koje se reflektuju kroz veći površinski napon, Slika 15.14a. Kidanje vodoničnih veza usled isparavanja toluena uočava se kroz formiranje kraka koji se šire poput pukotina, Slika 15.14b. Nakon 3 sekunde uočava se nastavak geliranja i odvajanje faza, Slika 15.14c.



Slika 15.14 Optičke mikrofotografije procesa geliranja EVAOH nakon: a) 1 s, b) 2 s, c) 3 s [71]

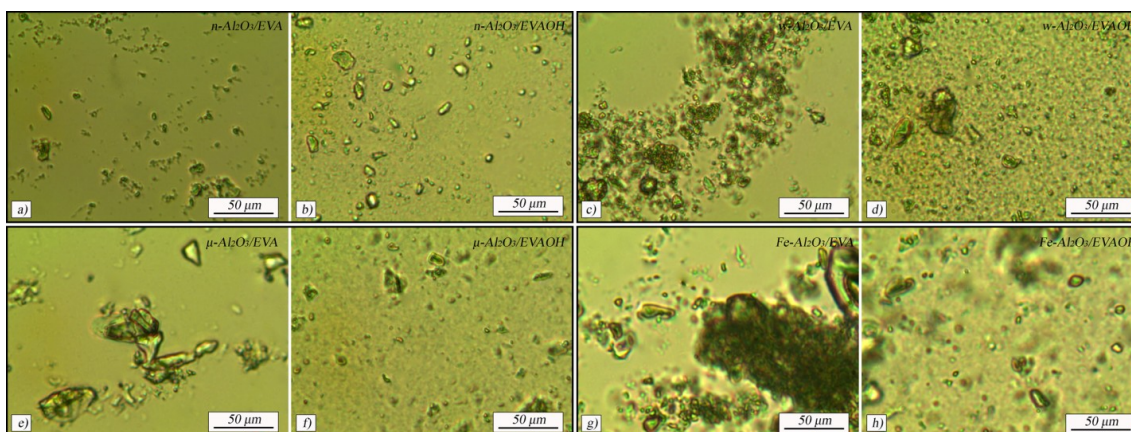
Čista EVA, Slika 15.15a, počinje da gelira u trenutku kada se istovremeno uočavaju amorfna i kristalinična faza, odnosno već nakon 3 s, Slika 15.15b. Proces geliranja se praktično završava nakon 5 s, Slika 15.15c, i počinje proces očvršćavanja polimera. Nepravilnosti zrnastog izgleda predstavljaju zarobljene mehuriće vazduha [76].



Slika 15.15 Optičke mikrofotografije procesa geliranja EVA nakon: a) 1 s, b) 2 s, c) 3 s [71]

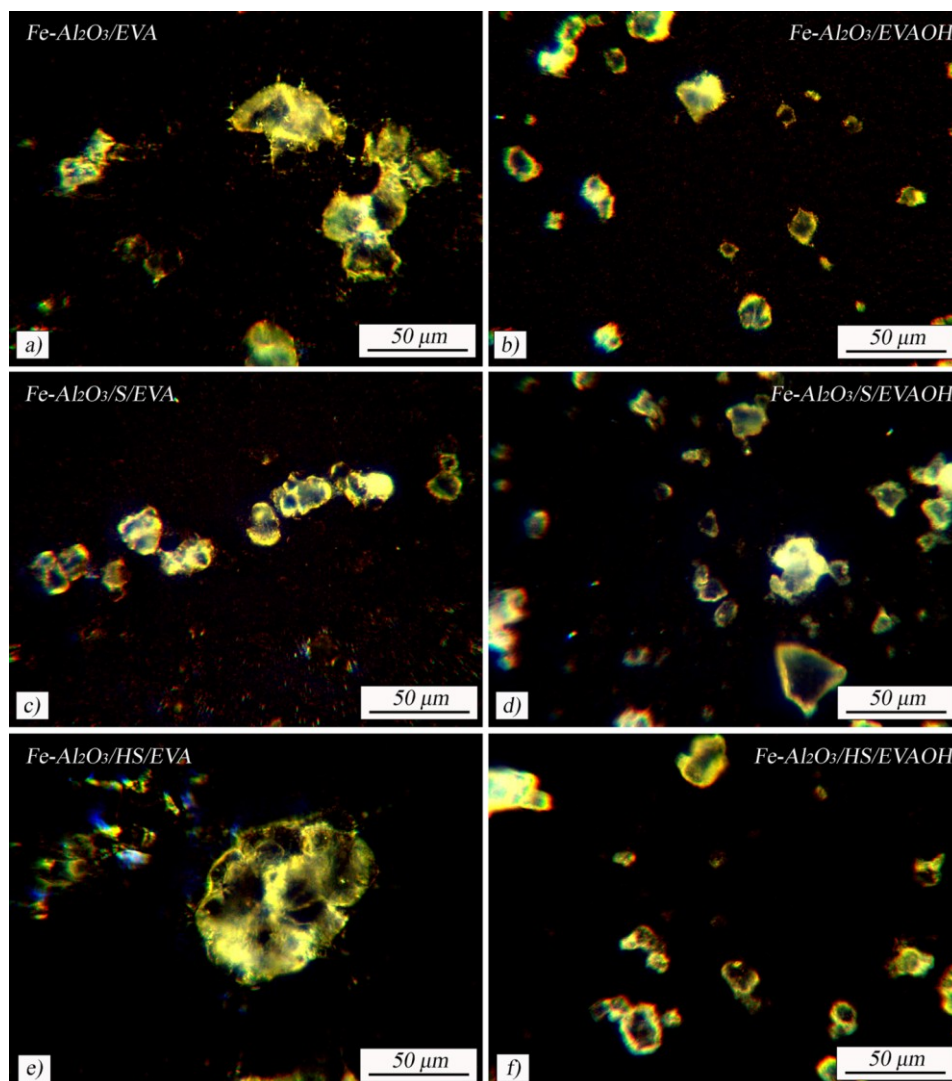
Upoređujući ova dva procesa uočava se da je geliranje sporije kod EVA kopolimera u odnosu na EVAOH usled manjeg prisustva vodoničnih veza koje zapravo ubrzavaju proces.

Posmatrani uzorci EVA i EVAOH u prisustvu različitih vrsta čestica prezentovani su na Slici 15.16. Čestice dodate u EVAOH imaju bolju distribuciju u odnosu na EVA matricu usled većeg broja ostvarenih interakcija (vodonične veze između matrice i površinskih hidrokslnih grupa čestica), što se jasno uočava na Slici 15.16d, f i h, gde je zastupljeno ravnomerno raspoređivanje čestica u matrici.



Slika 15.16 Interakcije čestice-matrica posmatrane optičkim mikroskopom: a) $n\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{EVA}$, b) $n\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{EVAOH}$, c) $w\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{EVA}$, d) $w\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{EVAOH}$, e) $\mu\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{EVA}$, f) $\mu\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{EVAOH}$, g) $\text{Fe-Al}_2\text{O}_3/\text{EVA}$, h) $\text{Fe-Al}_2\text{O}_3/\text{EVAOH}$ [71]

U cilju analize uticaja površinske modifikacije čestica na ostvarene interakcije sa matricom, u tamnom polju su posmatrane netretirane i tretirane $\text{Fe-Al}_2\text{O}_3$ čestice u EVA/EVAOH, Slika 15.17. S obzirom na to da su EVA i Al_2O_3 nekompatibilni, uočeno odvajanje faza je očekivano, Slika 15.17a. Upoređujući disperziju čestica u čistoj i hidrolizovanoj EVA matrici, uočeno je da sve čestice u EVA matrici imaju tendenciju stvaranja aglomerata, Slika 15.17a, c, e, g. Bolja disperzija čestica je postignuta u hidrolizovanoj EVA matrici. Najveći stepen aglomeracije je primećen za $\text{Fe-Al}_2\text{O}_3/\text{EVA}$ usled malog sadržaja OH grupa u EVA i velikog broja OH grupa prisutnih na površini čestica, što zajedno još više ističe nekompatibilnost organske matrice i neorganskih punioca. (Slika 15.17e).

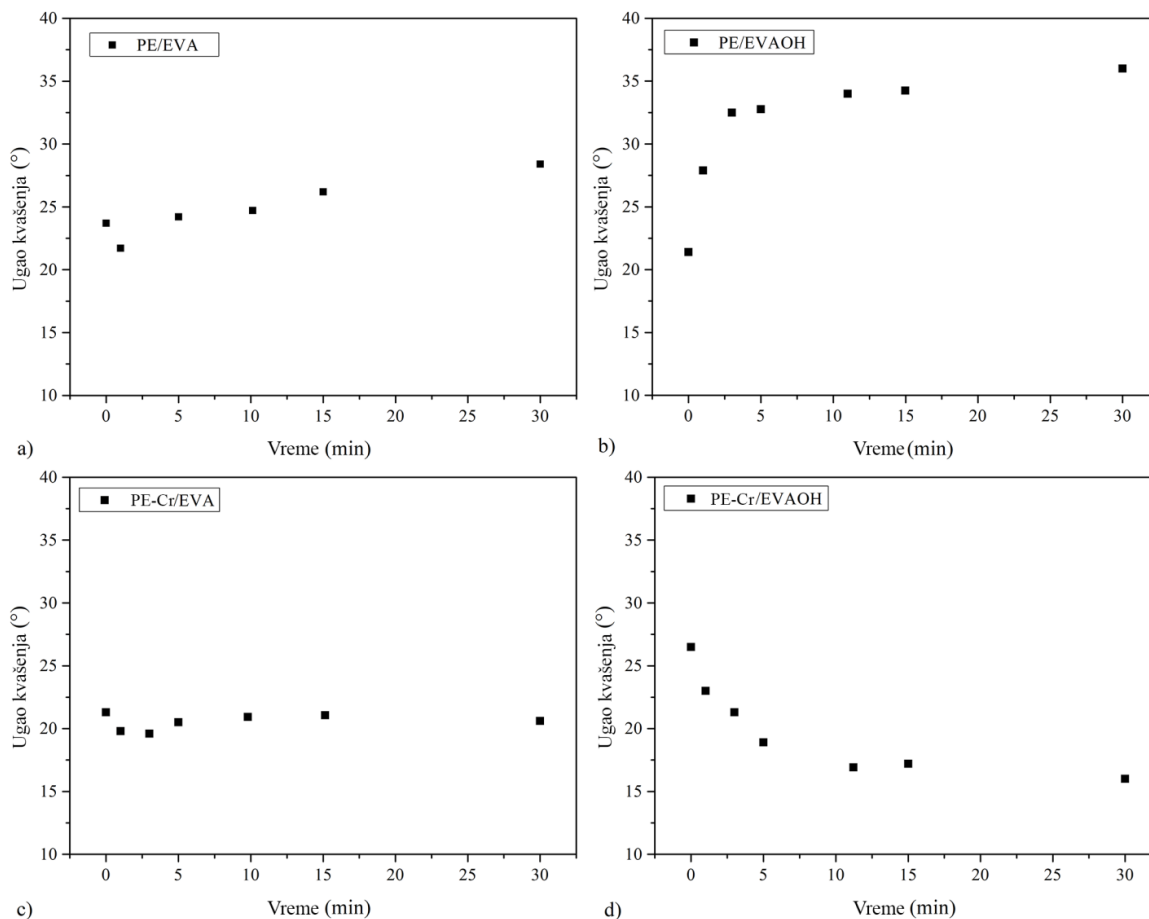


Slika 15.17 Mikrostruktura kompozita u tamnom polju: a) Fe-Al₂O₃/EVA, b) Fe-Al₂O₃/EVAOH, c) Fe-Al₂O₃/S/EVA, d) Fe-Al₂O₃/S/EVAOH, e) Fe-Al₂O₃/HS/EVA, f) Fe-Al₂O₃/HS/EVAOH [71]

15.7 Ugao kvašenja

Kompatibilnost PE vlakana i matrice veoma je važna za dobijanje dobrih međupovršinskih interakcija u kompozitu i postizanje boljih mehaničkih svojstava. S obzirom na to da PE vlakna i EVA sami po sebi nisu kompatibilni, neophodno je bilo modifikovati obe komponente i uporediti karakteristike ispitivanjem ugla kvašenja različitih kombinacija kako bi se odredilo koji kompozit pokazuje najbolje

karakteristike, odnosno gde je postignuta bolja adhezija usled poboljšanja adhezije među površinama. Efekat modifikovanja matrice (hidroliza EVA) i oksidacija PE vlakana na promenu ugla kvašenja, analiziran je i prikazan na Slici 15.18.



Slika 15.18 Ugao kvašenja kao funkcija vremena za različite kombinacije matrice i PE vlakana: a) PE/EVAOH, b) PE /EVA, c) PE-Cr/EVA, d) PE-Cr/EVAOH [71]

Struktura PE vlakana ne dozvoljava dobru adheziju sa matricom i stvara takozvan slab granični sloj. U cilju poboljšanja međupovršinske adhezije u kompozitu, dobar izbor predstavlja oksidacija površine vlakana. Tretiranje rastvorom hromne kiseline dovodi do nagrivanja površine i povećanja površinske slobodne energije materijala. Mehanizam modifikacije se sastoji od izdvajanja atoma vodonika iz strukture polimera i njihovom supstitucijom polarnim grupama (karbonilne, hidroksilne i karboksilne grupe) iz oksidacionih agenasa. Uloga polarnih grupa na površini vlakana je da povećaju površinski napon i poboljšaju kvašenje. U toku ovog procesa, hemijska

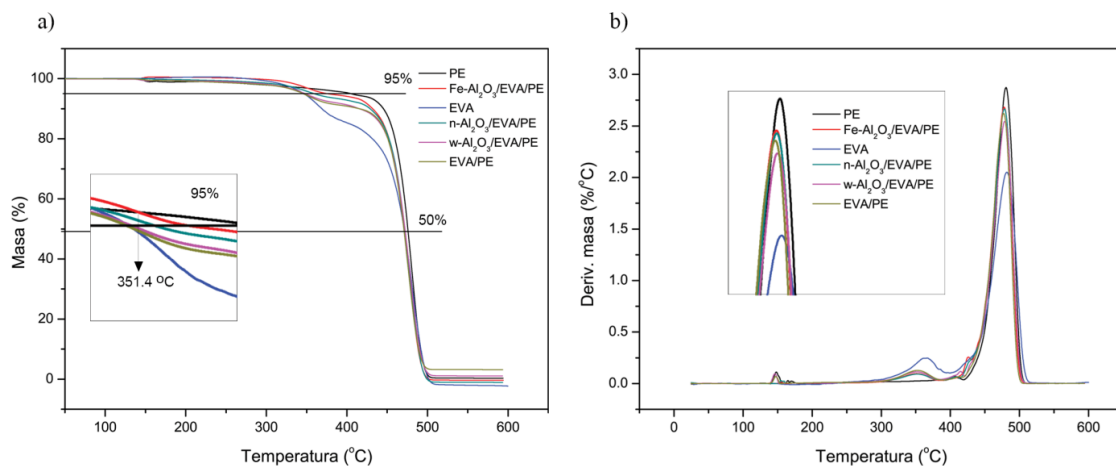
degradacija mora biti efikasna kako bi se postigla bolja adhezija i, u isto vreme, ne sme biti suviše agresivna kako ne bi došlo do smanjenja zatezne čvrstoće vlakana [9, 21, 116 – 118].

Ugao kvašenja je meren u toku prvih 30 min od trenutka kvašenja. U tom vremenskom intervalu rastvarač je u potpunosti ispario i matrica se osušila. Na početku, najveći uticaj na ugao kvašenja imao je rastvarač. Nakon 30 min sistem vlakno-matrica se stabilizovao, matrica se osušila i sve interakcije u kompozitu su uspostavljene. Na osnovu datog prikaza, Slika 15.18a, može se primetiti da je EVA do određene mere nakvasila PE vlakna. Uticaj hidrolizovane EVA matrice na kompatibilnost sa nemodifikovanim PE vlakanima nije uočen, usled izražene nekompatibilnosti između nepolarnih vlakana i matrice velike polarnosti, Slika 15.18b. Poboljšanje kvašenja je postignuto oksidacijom vlakana, Slika 15.18c. Najmanji kontaktni ugao je ostvaren između EVAOH i oksidovanih PE vlakana što indikuje dobru kompatibilnost i kvašenje vlakana, Slika 15.18d. Prikazani rezultati dovode do zaključka da uspostavljene interakcije između PE vlakana i matrice, postignute tretiranjem obe komponente, dovode do dobre površinske adhezije [14].

15.8 Termogravimetrijska analiza

Termogravimetrijske (TG) krive i prvi izvod TG kriva (DTG) EVA matrice, PE vlakana i kompozita prikazani su na Slici 15.19. Termička stabilnost je analizirana na temperaturama dekompozicije i gubitka mase od 5% ($T_{0.05}$) i 50% ($T_{0.5}$). Degradacija EVA kopolimera odvija se iz dva koraka u temperaturnom opsegu od 286,5 °C do 381,5 °C [63]. Prvi korak je deacetilacija pri kojoj nastaje sirćetna kiselina kao glavni proizvod degradacije. Takođe u manjem obimu javljaju se i fragmenti nastali degradacijom nastale sirćetne kiseline, kao što su keten, ugljenmonoksid, ugljendioksid i voda. U drugom koraku dolazi do cepanja polimernog lanca [119]. Kao proizvod degradacije u drugom koraku nastaje etilen [120].

Karakteristična temperatura ($T_{0.05}$) početka degradacije uočena za PE vlakna je (408,1 °C) i za Fe-Al₂O₃/EVA/PE (383,3 °C). U intervalu od 156,6 °C do 351,4 °C za Fe-Al₂O₃/EVA/PE primećuje veća stabilnost u odnosu na druge uzorke.



Slika 15.19 TG (a) i DTG (b) dijagrami za EVA, PE vlakna i hibridna kompozitna vlakna [63]

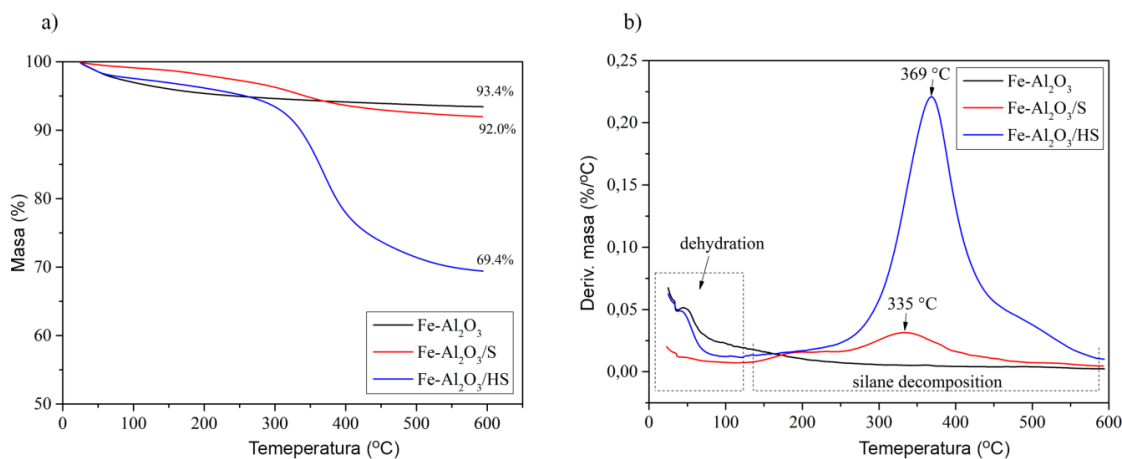
Posmatrajući drugu karakterističnu temperaturu ($T_{0.5}$), svi uzorci pokazuju slične karakteristike u toku procesa degradacije. Drugi korak se odnosi na degradaciju osnovnog lanca EVA matrice (kidanje lanca u intervalu od 400 do 500 °C) [121, 122]. Na osnovu podataka u Tabeli 15.2, i eksperimentalnih rezultata prikazanih na dijagramu, Slika 15.19a, dolazi se do zaključka da je dodatak ojačanja u EVA kopolimeru povećao termičku stabilnost matrice [123]. Najveći ostatak za EVA matricu (3,27%) povezuje se sa umrežavanjem polimera i formiranjem dvostrukih veza nakon degradacije. *Costache* i sar. su dali objašnjenje da je, u prvom koraku degradacije, gubitak sirćetne kiseline povezan sa prisustvom hidroksilnih grupa na krajevima punioca [124] što je dalje u saglasnosti sa dobijenim rezultatima za čistu EVA matricu. Rezultati koji se odnose na gubitak mase u posmatranim temperaturnim intervalima sa TG dijagrama za EVA, PE vlakna i hibridna kompozitna vlakna prikazani su u Tabeli 15.2.

Tabela 15.2 Rezultati TG/DTG analize za EVA, PE vlakna i hibridna kompozitna vlakna [63]

Uzorak	TG			DTG	
	T _{0,05} (°C)	T _{0,5} (°C)	Ostatak (%)	T ₁ (°C)	T ₂ (°C)
PE	408,1	477,5	0,421		480,9
EVA	347,6	471,1	3,277	364,1	481,6
EVA/PE	345,7	471,7	3,243	352,3	477,2
n-Al ₂ O ₃ /EVA/PE	357,1	471,8	0,009	352,9	478,4
w-Al ₂ O ₃ /EVA/PE	349,5	472,7	1,154	351,6	480,8
Fe-Al ₂ O ₃ /EVA/PE	383,3	472,4	0,110	351,6	478,5

Dobijeni rezultati koji se odnose na kompozite pokazuju najmanji gubitak mase za n-Al₂O₃/EVA/PE i Fe-Al₂O₃/EVA/PE. Proces degradacije EVA matrice, PE vlakana i PE/EVA kompozita predstavljeni su DTG krivama na Slici 15.19b. Za sve uzorke, osim PE vlakana, degradacija je uočena na oko 351 °C. Krajnja tačka je skoro jednaka za sve uzorke, što je predstavljeno u Tabeli 15.2.

TG-DTG krive Fe-Al₂O₃ čestica (Fe-Al₂O₃/S i Fe-Al₂O₃/HS) pre i nakon modifikacije silanom, prikazane su na Slici 15.20.



Slika 15.20 TG (a) i DTG (b) dijagrami za hibridne kompozite Fe-Al₂O₃ čestica (Fe-Al₂O₃/S i Fe-Al₂O₃/HS) [71]

TG krive pokazuju da se maseni zaostaci odnose na Fe-Al₂O₃ čestice bez apsorbirane vode i vezanog silana. Razlika u gubitku mase, Slika 15.20a, reflektuje značajno veću količinu hidrolizovanog GLYMO koji je vezan/adsorbiran na površini čestica (Fe-Al₂O₃/HS) u odnosu na netretirani GLYMO (Fe-Al₂O₃/S). Analizom DTG

pikova uočava se da prvi deo krive (25 – 120 °C), Slika 15.20b odgovara dehidraciji molekula vode sa površine čestica, a drugi (120 – 600 °C) se odnosi na raskidanje veza u silanu. Velika količina hidrolizovanog silana na površini Fe-Al₂O₃/HS čestica ukazuje na njihovu mogućnost da postignu veći broj interakcija u odnosu na Fe-Al₂O₃/S koje sadrže nemodifikovan silan.

Gubitak mase u posmatranim temperaturnim intervalima sa TG dijagrama i pikovi koji se odnose na proces degradacije za hibridne kompozite Fe-Al₂O₃ čestica (Fe-Al₂O₃/S i Fe-Al₂O₃/HS) prikazani su u Tabeli 15.3.

Tabela 15.3 Temperature dobijene sa TG/DTG dijagrama za hibridne kompozite Fe-Al₂O₃ čestica (Fe-Al₂O₃/S i Fe-Al₂O₃/HS) [71]

Uzorak	TG			DTG	
	Gubitak mase (%) (25-120 °C)	Gubitak mase (%) (120-600 °C)	Ukupan gubitak mase (%)	T ₁ (°C)	T ₂ (°C)
Fe-Al ₂ O ₃	3.5	3.1	93.4	45	-
Fe-Al ₂ O ₃ /S	1.0	7.0	92.0	-	335
Fe-Al ₂ O ₃ /HS	2.6	12.1	85.3	42	369

15.9 DSC analiza

Termogrami ispitivanih uzoraka su prikazani na Slici 15.21. Na grafiku se može uočiti samo jedan pik koji se odnosi na topljenje i to za čist EVA kopolimer na 78,4 °C i PE vlakna na 132,2 °C. Kod PE vlakana, dobijeni rezultati za temperaturu topljenja (T_m) i temperatura topljenja navedena od strane proizvođača (144 – 152 °C) pokazuju mala odstupanja. Ova razlika nastaje zbog uticaja spoljašnjih faktora i uslova skladištenja, kao su: vlažnost, povišena temperatura, postavljanje DSC parametara, itd. [123].

EVA kopolimer je delimično kristaliničan i sastoji se od kristaliničnih etilenskih segmenata i nekristaliničnih (amornih) segmenata vinil-acetata [21]. Uočen endotermni pik koji je tipičan za topljenje kristaliničnih sekvenci u EVA kopolimeru [125] je dosta nizak ($\Delta H_{m1} = 8,708$ J/g). Za razliku od PE vlakana i EVA kopolimera, njihovi kompoziti su pokazali dva jasno izdvojena endotermna pika koji odgovaraju

prelaznim fazama topljenja komponenata PE i EVA. Endotermni efekti su kvantifikovani na osnovu određivanja ukupne promene entalpije posmatranih površina pikova za različite uzorke, Tabela 15.4. Značajna promena za čist EVA kopolimer je uočena u regionu oko 78 °C. Na osnovu objavljenih rezultata *Badiee* i sar. [126] ovakav rezultat se može dovesti u vezu sa unutrašnjim strukturnim promenama ili promenama u kristalizaciji EVA matrice. Dodavanje punioca dovodi do smanjenja entalpije topljenja PE vlakana. U poređenju sa temperaturom topljenja čistog EVA kopolimera, ugradnja punioca blago utiče na povećanje temperature topljenja matrice (2,2%). Prilikom poređenja tačaka topljenja EVA/PE i hibridnih kompozita ne uočavaju se promene u temperaturama topljenja što odovodi do zaključka da dodavanje čestica nema uticaja. Glavna promena koja se odnosi na topljenje EVA faze uočena je na osnovu entalpije topljenja. Oštro smanjenje entalpije topljenja (ΔH_{m1}) za 52,9 – 65,5% ukazuje na velike strukturne promene usled narušavanja pakovanja polietilenskog segmenta uvođenjem PE vlakana i čestica kao ojačanja. Nepromenjena vrednost za T_{m1} omogućila je zadržavanje mehaničkih svojstava EVA matrice u pogledu izduženja kompozita i količine apsorbovanog opterećenja.

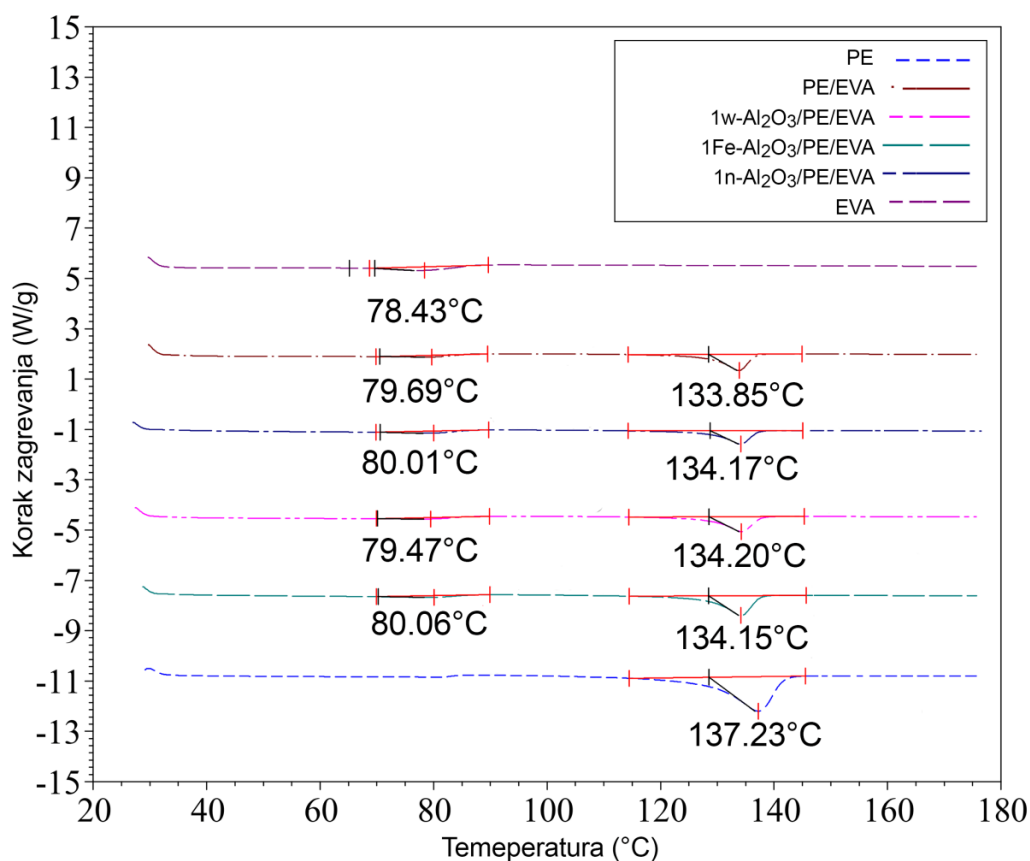
Promena temeperature topljenja za PE fazu kompozita nije pokazala specifičnu zakonitost, a vrednosti za hibridne kompozite su bile slične. Međutim, vrednost entalpije topljenja za PE fazu u hibridnim kompozitima (1n-Al₂O₃/PE/EVA, 1w-Al₂O₃/PE/EVA i 1Fe-Al₂O₃/PE/EVA) pokazala je određene razlike. Najviša entalpija topljenja PE faze (ΔH_{m2}) za hibridni kompozit 1Fe- Al₂O₃/PE/EVA ukazala je da je ovaj kompozit predstavlja najadekvatniji izbor sa najboljim strukturnim rasporedom. Zanimljivo malo smanjenje temperature topljenja PE faze (2,2%) u kompozitima može se pripisati strukturnim promenama koje su nastale usled narušavanja površine polietilenskih sekvenci prilikom dobijanja hibridnih kompozita [63].

Tabela 15.4 Temperature i entalpije dobijene sa DSC termograma [63]

Uzorci	T _{m1} (°C) (EVA faza)	ΔH _{m1} (J/g) (EVA faza)	T _{m2} (°C) (PE faza)	ΔH _{m2} (J/g) (PE faza)
PE			137,23	78,21
EVA	78,43	8,71	–	–
PE/EVA	79,69	3,60	133,85	24,66
1n-Al ₂ O ₃ /PE/EVA	80,01	4,06	134,17	20,88
1w-Al ₂ O ₃ /PE/EVA	79,47	3,00	134,20	24,40
1Fe-Al ₂ O ₃ /PE/EVA	80,06	3,28	134,15	32,28

Celokupna entalpija endoternog procesa za šest ispitivanih uzoraka može se klasifikovati prema sledećem radosledu:

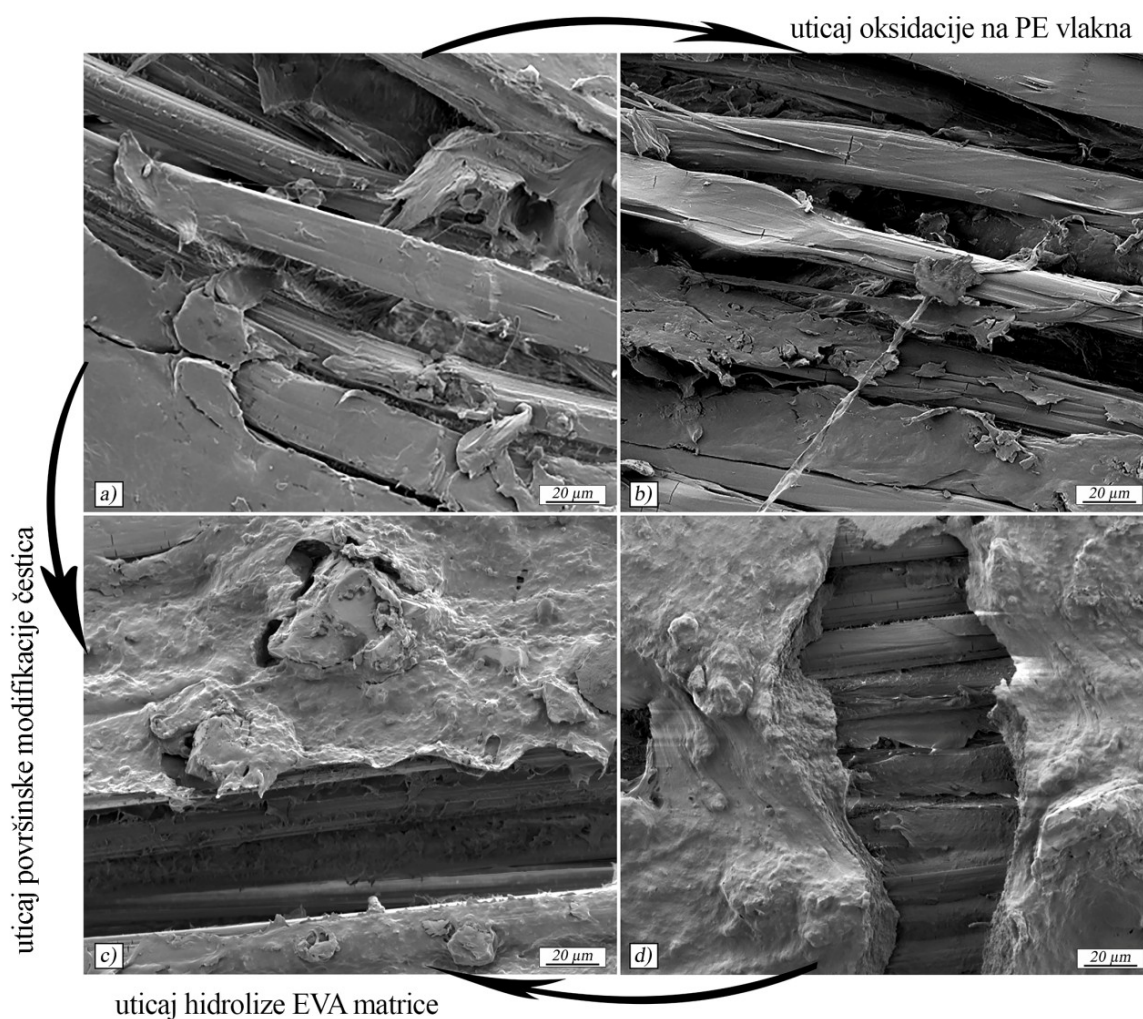
UHMWPE (78.2 J g⁻¹) > 1Fe- Al₂O₃/EVA/PE (35.6 J g⁻¹) > EVA/PE (28.3 J g⁻¹) > 1w- Al₂O₃/EVA/PE (27.4 J g⁻¹) > 1n- Al₂O₃/EVA/PE (24.9 J g⁻¹) > EVA (8.7 J g⁻¹).



Slika 15.21 DSC termogram i za EVA, PE vlakna i hibridna kompozitna vlakna [63]

15.10 Ispitivanje zatezanjem

Testovi na kidanje su rađeni u cilju određivanja zatezne čvrstoće kompozitnih vlakana. FE-SEM mikrofotografije Fe-Al₂O₃ hibridnih kompozita sa masenim udjelom punioca od 3% prikazane su na Slici 15.22. Karakteristike uzoraka nakon sprovedenih testova kidanja (Tabela 15.5), odnosno ispitivanja zatezne čvrstoće, su u saglasnosti sa rezultatima dobijenim sa FE-SEM mikroskopa, Slika 15.22. Mikrofotografije su pokazale različite mehanizme loma za posmatrane uzorke. Čestice Fe-Al₂O₃ koje su modifikovane hidrolizovanim silanom (HS) postigle su bolju interakciju sa hidrolizovanom matricom (EVAOH), Slika 15.22a, u odnosu na one koje su modifikovane nehidrolizovanim GLYMO (S), Slika 15.22c. S obzirom na to da aglomerati dovode do stvaranja defekata u materijalu, hibridni kompoziti pokazuju manju zateznu čvrstoću. Oksidovana PE vlakna (PE-Cr) u velikoj meri slabe mehanička svojstva kompozita i njihov lom se vidi kao poprečno pucanje, Slika 15.22b. Nekompatibilnost Fe-Al₂O₃/S čestica i EVA matrice jasno se uočava na osnovu formiranih agregata, Slika 15.22d. Na osnovu navedenog može se izvesti zaključak da hidroliza matrice nije dovoljna da bi se razgradili formirani agregati, ali su hidroksilne grupe iz EVAOH potrebne za dobijanje takvog hibridnog kompozita kao što je 3Fe-Al₂O₃/HS/PE/EVAOH koji će imati, sveobuhvatno posmatrajući, najbolje zahtevane mehaničke karakteristike, Slika 15.22a.



Slika 15.22 FE-SEM prikaz loma hibridnog kompozita nakon testa na kidanje: a) 3Fe-Al₂O₃/HS/PE/EVAOH, b) 3Fe-Al₂O₃/HS/PE-Cr/EVAOH, c) 3Fe-Al₂O₃/S/PE-Cr/EVAOH, d) 3Fe-Al₂O₃/S/PE/EVA [71]

Upoređivanjem dobijenih rezultata za hibridne kompozite u odnosu na kompozite bez ugrađenih čestica, uočavaju se značajna povećanja koja dostižu čak i više od 100% (140% za 3Fe-Al₂O₃/HS/PE/EVAOH). Značajna poboljšanja mehaničkih svojstava mogu se pripisati ostvarivanjem jakih interakcija između hidroksilnih grupa Fe-Al₂O₃ i EVAOH nastalim u toku procesa dobijanja kompozita na nižim temperaturama, gde su se OH grupe delimično zadržale na površini čestica, tako da je

ovakav rezultat očekivan. Formiranje aglomerata u hibridnim kompozitima gde su kao punioci korišćene $w\text{-Al}_2\text{O}_3$ čestice uzrokovalo je redukciju vrednosti zatezne čvrstoće.

Dobijeni rezultati za modifikovana PE vlakna pokazuju da je hrapavost površine i broj funkcionalnih grupa koje sadrže kiseonik moguće postići i u kratkim vremenima nagrivanja kako bi zahtevana svojstva vlakana bila što bolja u svim segmentima (dovoljna hrapavost površine, dobra oksidacija površinskog sloja u cilju bolje adhezije sa matricom, što veći stepen zatezne čvrstoće, visok modul elastičnosti, što manje narušena struktura u smislu prečnika i kontinuiteta vlakana) [3]. Takođe, u slučaju korišćenja veće koncentracije sumporne kiseline zatezna čvrstoća tretiranih PE vlakana je značajno manja usled jačih efekata oksidacije [127]. Na osnovu prethodno navedenih karakteristika PE vlakana, tretiranih u različitim vremenskim opsezima, ispitivan je uticaj vremena tretiranja PE vlakana na njihova mehanička svojstva. Zatezna čvrstoća snopa PE vlakana značajno opada sa povećanjem vremena nagrivanja zbog smanjenja prečnika PE vlakana. Analizom uticaja smanjenja prečnika vlakana došlo se do zaključka da se zatezna čvrstoća smanjuje za 9,6% nakon 1 min i 30,4% nakon 5 min tretiranja. Na osnovu dobijenih rezultata, za pripremu i analizu hibridnih kompozita korišćena su PE vlakna sa vremenom oksidacije hromnom kiselinom u trajanju od 1 min.

Rezultati za različite kombinacije matrice, vlakana, punioca sa različitim udelima, prikazane su u Tabeli 15.5.

Tabela 15.5 Zatezne čvrstoće hibridnih kompozitnih vlakana u EVA/EVAOH matrici [71]

a)		R (MPa)								
Vlakna	Matrica →	EVA				EVAOH				
↓	Maseni udeo čestica, mas.% →	0	1	3	5	0	1	3	5	
PE	nemodifikovani		668	728	742		616	788	745	
	n-Al ₂ O ₃	S		412	676	566		480	724	342
		HS		432	843	555		746	1027	685
		nemodifikovani		541	699	647		459	912	624
	w-Al ₂ O ₃	S		426	635	520		492	678	555
		HS		435	668	561		476	944	664
		nemodifikovani	410	614	641	493	438	543	892	729
	μ-Al ₂ O ₃	S		414	607	541		492	682	459
		HS		512	710	601		445	941	682
		nemodifikovani		823	807	752		720	985	755
	Fe-Al ₂ O ₃	S		610	660	535		451	734	649
		HS		647	875	423		756	1.053	815
nemodifikovani			456	696	496		395	667	458	
PE-Cr	n-Al ₂ O ₃	S		410	467	462		471	678	680
		HS		462	738	587		484	732	661
		nemodifikovani		384	555	482		464	602	554
	w-Al ₂ O ₃	S		443	644	609		479	684	575
		HS		454	671	648		444	647	529
		nemodifikovani	360	381	552	466	386	455	740	525
	μ-Al ₂ O ₃	S		418	502	475		560	630	600
		HS		460	573	529		404	646	529
		nemodifikovani		364	468	444		455	636	529
	Fe-Al ₂ O ₃	S		383	436	426		439	588	593
		HS		392	589	565		557	689	591
		nemodifikovani		456	696	496		395	667	458

Analizom vrednosti za 324 uzorka, odnosno za sve kombinacije matrice, vlakana, vrste i masenih udela čestica najkarakterističnije vrednosti je pokazao hibridni kompozit 3Fe-Al₂O₃/HS/PE/EVAOH čija je vrednost maksimalnog napona 1.053 MPa.

Na osnovu prikazanih podataka može se zaključiti da hidrolizovana EVA matrica obezbeđuje bolja mehanička svojstva hibridnog kompozita usled homogenije disperzije dodatih punioca od kojih zavisi u kojoj meri će doći do povećanja zatezne čvrstoće. Površinski modifikovane čestice netretiranim GLYMO ne doprinose značajnije poboljšanju mehaničkih svojstava, dok čestice tretirane hidrolizovanim GLYMO, u svim posmatranim

hibridnim kompozitima, utiču na povećanje zatezne čvrstoće. Strukturna modifikacija Al_2O_3 uvođenjem gvožđe oksida dodatno je uticala na poboljšanje mehaničkih karakteristika hibridnog kompozita, što pokazuju rezultati – povećanje zatezne čvrstoće od 140% za $3\text{Fe-Al}_2\text{O}_3/\text{HS}/\text{PE}/\text{EVAOH}$ u odnosu na kompozite koji ne sadrže punioce. U EVA matrici ojačanoj PE vlaknima, viskeri ($w\text{-Al}_2\text{O}_3$) i mikročestice ($\mu\text{-Al}_2\text{O}_3$) nisu se pokazale kao dobar izbor za poboljšanje mehaničkih svojstava u odnosu na sferne nano čestice ($n\text{-Al}_2\text{O}_3$). Analiza rezultata pokazala je da su hibridni kompozitni materijali $3\text{Fe-Al}_2\text{O}_3/\text{HS}/\text{PE}/\text{EVAOH}$ i $3n\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{HS}/\text{PE}/\text{EVAOH}$ imali značajna poboljšanja zatezne čvrstoće u odnosu na druge hibridne kompozite gde su kao punioci korišćene nano čestice i viskeri. Objašnjenje leži u maloj specifičnoj površini nanopunioca i viskera koja ne može da obezbedi formiranje adekvatnog broja OH grupa, a time ni zadovoljavajuću adheziju sa matricom i vlaknima.

Na osnovu literaturnih podataka [128] efekat nagrivanja PE vlakana ima značajan uticaj na mehanička svojstva kompozita. Zatezna svojstva vlakana oksidovanih hromnom kiselinom su značajno slabija u odnosu na netretirana vlakna, naročito u slučajevima gde je vreme nagrivanja bilo duže od 1 min. Ovo smanjenje je nastalo kao posledica kidanja vlakana usled narušene strukture. Lom netretiranih vlakna se realizuje kroz mehanizam fibrilarne delaminacije, dok se lom oksidovanih vlakana odvija kao krt lom gde je smer loma materijala normalan u odnosu na smer delovanja sile.

You-Lo Hsieh i sar. predložili su dva mehanizma kojima se može objasniti poboljšanje međupovršinske adhezije poboljšanjem svojstava koja se odnose na kvašenje i hemijsko vezivanje za PE vlakna tretiranih hromnom kiselinom. Oksidacione reakcije na površini polietilena mogu da formiraju bočne hidroksilne grupe, a dalja oksidacija hidroksilnih grupa može rezultirati nastajanje keton-karbonilnih grupa, kidanje lanaca i nastajanje karboksilnih (kiselinskih i estraskih) grupa [116, 127].

Prema *Lim* i sar. [129] zatezna čvrstoća zavisi, između ostalog, od stepena disperzije, tako da povećana zatezna čvrstoća predstavlja rezultat homogene disperzije čestica. Kada su specifične površine i udeli čestica visoki, veće su i interaktivne površine usled čega dolazi do stvaranja aglomerata. U isto vreme modul istežanja se povećava sa povećanjem masenog udela punioca u hibridnom kompozitu. Iz tog razloga veoma je važno naći optimalan udeo čestica u cilju postizanja najboljih mehaničkih svojstava hibridnog kompozitnog materijala, primenom adekvatnih fizičkih i hemijskih tretmana.

Zaključak

Izrada i karakterisanje hibridnog kompozitnog materijala na bazi polietilena visoke molarne mase i matrice na bazi EVA sa dodatkom čestica koje predstavljaju ojačanje za hibridni kompozit bila je tema ovog rada. U tom cilju neophodno je bilo izvršiti pripremu i ispitati mogućnost poboljšanja karakteristika svih konstituenata hibridnog kompozita kako bi se odabrale najbolje kombinacije koje će kao proizvod dati materijal unapređenih karakteristika. S obzirom na to da je studija, između ostalog, obuhvatala ispitivanje termičke stabilnosti i zatezne čvrstoće materijala, potrebno je bilo odabrati adekvatna ojačanja. U tom cilju odabrane su čestice Al_2O_3 i to komercijalne čestice i čestice sintetisane sa ciljem modifikacije kristalne strukture i površinskih svojstava. Kako bi se poboljšala kompatibilnost sa matricom izvršena je hemijska modifikacija površine čestica oksida (komercijalnih nano čestica i viskera, kao i sintetisanih mikro i čestica dopiranih gvožđe oksidom) vezujućim agensom – organosilanom (3-glicidoksi-propiltrimetoksilan – GLYMO). Rezultat ovakve funkcionalizacije je vezivanje ili adsorpcija organskih lanaca silana na površinu čestica, što je za posledicu imalo sprečavanje formiranja „mostova“ između čestica preko vodoničnih veza i deagregaciju čestica.

U početnoj fazi rada ispitivana su svojstva svih vrsta čestica, nemodifikovanih i modifikovanih GLYMO silanom, koji je takođe prethodno podvrgnut procesu hidrolize u cilju ostvarivanja boljih veza sa površinom oksida.

U studiji je za izradu kompozita kao polimer optimalnih karakteristika korišćena matrica oznake ELVAX 410 sa udelom vinil-acetata od 18%.

Prva faza se odnosila na ispitivanje kompatibilnosti različitih vrsta i masenih udela čestica sa EVA matricom čija su mehanička svojstva značajno lošija u odnosu na polimere kao što je UHMWPE. Iz tog razloga, pre analize svojstva hibrida čestice/matrica izvršena je delimična hidroliza polimerne matrice. Delimična hidroliza acetatnih grupa dovodi do stvaranja termoplastičnog polimera sa hidrofilnim vinil-alkoholnim i hidrofobnim etilen i vinilacetatnim grupama, što za posledicu ima formiranje većeg broja reaktivnih OH grupa koje imaju ulogu ostvarivanja bolje interakcije sa polimernim vlaknima i ojačanjima.

Na osnovu svojstava UHMWPE vlakana koja obuhvataju otpornost na habanje, hemijsku inertnost, čvrstoću, veliku otpornosti na udar, visoku zateznu čvrstoću, ovaj polimer je odabran za sintezu hibridnog kompozitnog materijala unapređenih mehaničkih svojstava. Međutim, zbog njegove izuzetno male polarnosti, slabog puzanja, otpornosti na toplotu, nisku površinsku energiju i slabu adheziju sa polimernom matricom uočena su određena ograničenja koja je bilo potrebno prevazići u okviru ove studije. U cilju poboljšanja vezivanja UHMWPE vlakana i polimerne matrice, odnosno povećanja površinske energije, bilo je potrebno podvrgnuti vlakna odgovarajućim površinskim tretmanima. U tu svrhu, u radu je za modifikaciju površine UHMWPE vlakana odabrana najmanje agresivna metoda nagrizanjem hromnom kiselinom. Na ovaj način, u određenoj meri, poboljšana je kompatibilnost između vlakana i matrice u smislu bolje adhezije, ali su tokom ispitivanja uočeni drugi problemi koji su zbog strukturalnih oštećenja vlakana uticali na redukciju mehaničkih svojstava kompozita.

Ispitivanja pojedinačnih komponenti kao i kombinacija koje su obuhvatale uporednu analizu čestica; sistema čestice/matrica; čestice/vezujući agens; matrica/vlakna; EVA matrica/EVAOH matrica; netretirana UHMWPE vlakna/oksidovana UHMWPE vlakna, dovela do sledećih zaključaka:

Na osnovu FT-IR analize potvrđeno je da se kod delimično hidrolizovanog EVA kopolimera javlja pik koji ukazuje na prisustvo potrebnih OH grupa. Istom analizom je utvrđeno da su se kod hemijski modifikovane površine UHMWPE vlakana formirale OH grupe koje imaju ulogu poboljšanja međupovršinske veze između vlakna i matrice. S obzirom na to da je proces nagrizanja vlakana veoma agresivan, ispitivanje na optičkom mikroskopu ukazalo je da prilikom navedenog hemijskog tretmana dolazi do znatnog oštećenja vlakana koje može uticati na mehaničke karakteristike hibridnog kompozitnog materijala.

Spektri za $n\text{-Al}_2\text{O}_3$, $w\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\mu\text{-Al}_2\text{O}_3$ i $\text{Fe-Al}_2\text{O}_3$ pokazali su da su $n\text{-Al}_2\text{O}_3$ čestice imale tendenciju najboljeg izbora kao ojačanja zbog uočenih OH grupa koje doprinose uspostavljanju većeg broja međumolekulskih dipol-dipol interakcija sa EVA matricom. Međutim, dodatna ispitivanja su ukazala da bolji izbor predstavljaju čestice $\text{Fe-Al}_2\text{O}_3$ modifikovane hidrolizovanim vezujućim agensom – GLYMO zbog veće

količine deponovanog silana na površini, što FT-IR analizom ostalih vrsta čestica nije uočeno.

Analiza rezultata dobijenih Raman spektroskopijom pokazala je dominaciju oktaedarske AlO_6 koordinacije za $n-Al_2O_3$ i $w-Al_2O_3$ čestice, i AlO_4 tetraedarsko stanje za sintetizovane $Fe-Al_2O_3$ i $\mu-Al_2O_3$. Navedene primedbe ukazuju na to da $Fe-Al_2O_3$ i $\mu-Al_2O_3$ čestice imaju uređeniju kristalnu strukturu u odnosu na $n-Al_2O_3$ i $w-Al_2O_3$ što indikuje bolje efekte ojačavanja. Dodatno, upoređivanjem navedenih vrsta čestica koje su modifikovane nehidrolizovanim i hidrolizovanim GLYMO silanom može se zaključiti da sve čestice modifikovane hidrolizovanim silanom pokazuju bolje karakteristike. Među njima se izdvajaju $\mu-Al_2O_3/HS$ čestice koje nisu pogodne kao ojačanja zbog OH grupa koje već postoje na njihovoj površini, te nije moguće potpuno vezivanje sa OH grupama iz hidrolizovanog GLYMO silana. Na osnovu navedenog, zaključak je da su $Fe-Al_2O_3/HS$ čestice najpogodnije kao ojačanja u procesu sinteze hibridnog kompozitnog materijala.

Uzimajući u obzir činjenicu da je Raman spektroskopija slabo osetljiva na prisustvo hidroksilnih grupa, značajnije promene nisu uočene za delimično hidrolizovani kopolimer (EVAOH) te se na osnovu ove metode ne mogu izneti relevantni zaključci po pitanju koji je kopolimer prihvatljiviji kao matrica. U tu svrhu pogodnija je bila metoda karaktetrizacije NMR spektroskopijom koja je pokazala prisustvo protona za hidrolizovani EVA kopolimer koji je pripisan OH grupama. Takođe, na osnovu NMR spektra određen je i stepen hidrolize koji je iznosio 43,6%.

Zahvaljujući osetljivosti FE-SEM mikroskopa bilo je moguće analizirati mikrostrukturu čestica ($n-Al_2O_3$, $n-Al_2O_3/S$, $n-Al_2O_3/HS$, $w-Al_2O_3$, $w-Al_2O_3/S$, $w-Al_2O_3/HS$, $\mu-Al_2O_3$, $\mu-Al_2O_3/S$, $\mu-Al_2O_3/HS$, $Fe-Al_2O_3$, $Fe-Al_2O_3/S$, $Fe-Al_2O_3/HS$) kako bi se odredio uticaj primene modifikacije na stepen disperzije u EVA matrici. S obzirom na to da su prethodno dobijeni rezultati pokazali da $Fe-Al_2O_3$ čestice modifikovane hidrolizovanim silanom predstavljaju najbolji izbor u izradi hibridnog kompozita, uočene tendencije stvaranja aglomerata su zanemarene, a ova manjkavost je prevaziđena njihovom disperzijom u delimično hidrolizovanoj EVA matrici (EVAOH).

Pored već izvršenih analiza, dodatno je pod mikroskopom posmatrana distribucija i aglomeracija čestica u matrici. Dodatkom čestica u EVAOH postiže se bola disperzija u odnosu na EVA matricu usled većeg broja ostvarenih interakcija –

formiranih vodoničnih veza između matrice i površinskih hidroksilnih grupa čestica. Navedeno zapažanje je uticalo na odabir EVAOH kopolimera kao matrice. Na osnovu ranije dobijenih rezultata, gde je utvrđeno da najbolje karakteristike pokazuju Fe-Al₂O₃ čestice, izvršeno je ispitivanje mikrostruktura kompozita u tamnom polju smo za ovu grupu čestica. Analiza je pokazala da su najbolje dispergovane čestice modifikovane hidrolizovanim GLYMO silanom u EVAOH matrici, odnosno u ovom kompozitu su ostvarene najbolje interakcije između čestica i matrice. Ostali uzorci (Fe-Al₂O₃/EVA, Fe-Al₂O₃/S/EVA, Fe-Al₂O₃/HS/EVA, Fe-Al₂O₃/EVAOH i Fe-Al₂O₃/S/EVAOH) pokazali su slabiju disperziju i tendenciju stvaranja aglomerata. Najveći stepen aglomeracije je primećen za Fe-Al₂O₃/HS/EVA usled malog sadržaja OH grupa u EVA i velikog broja OH grupa prisutnih na površini čestica, što zajedno još više ističe nekompatibilnost organske matrice i neorganskih punioca.

Optičkim mikroskopom upoređivani su procesi geliranja EVA i EVAOH kopolimera pri čemu je uočeno da je geliranje sporije kod EVA kopolimera u odnosu na EVAOH usled manjeg prisustva vodoničnih veza koje zapravo ubrzavaju proces.

S obzirom na to da su mehanička svojstva hibridnog kompozitnog materijala od suštinskog značaja u okviru ispitivanja u doktorskoj disertaciji, potrebno je bilo izvršiti dodatne analize i potvrditi rezultate koji su se odnosili na kompatibilnost UHMWPE vlakana i EVA matrice u zavisnosti od primenjenih modifikacija na oba konstituenta. U tu svrhu određen je ugao kvašenja kompozita na osnovu koga je odabrana najpogodnija kombinacija vlakna i matrice. Ugao kvašenja je meren u toku prvih 30 min od trenutka kvašenja. U tom vremenskom intervalu rastvarač je u potpunosti ispario i matrica se osušila. Na početku, najveći uticaj na ugao kvašenja imao je rastvarač. Nakon 30 min sistem vlakno-matrica se stabilizovao, matrica se osušila i sve interakcije u kompozitu su uspostavljene. Dobijeni rezultat je pokazao da je najbolja kompatibilnost usled najmanjeg ugla kvašenja postignuta između netretiranih vlakana i delimično hidrolizovane matrice.

Važno svojstvo materijala je termička stabilnost. U tom cilju ispitani su odabrani uzorci (EVA, PE, EVA/PE, Fe-Al₂O₃/EVA/PE, Fe-Al₂O₃/S, Fe-Al₂O₃/HS, n-Al₂O₃/EVA/PE i w-Al₂O₃/EVA/PE) primenom TG, DTG i DSC metoda karakterizacije. Termička stabilnost je analizirana na temperaturama dekompozicije i gubitka mase od 5% ($T_{0,05}$) i 50% ($T_{0,5}$) u opsegu od 0 do 600 °C. Na prvoj karakterističnoj temperaturi

($T_{0,05}$), najviša temperatura početka degradacije uočena je za PE vlakna (408,1°C) i za 1Fe-Al₂O₃/EVA/PE (383,3 °C), dok je za EVA matricu najviša temperatura početka degradacije registrovana u drugoj tački ($T_{0,5}$) na 471,1 °C. Na osnovu dobijenih rezultata sa TG/DTG dijagrama zaključeno je da je dodatak Fe-Al₂O₃ čestica modifikovanih hidrolizovanim GLYMO silanom najviše imao uticaja na povećanje ukupne termičke stabilnosti hibridnog kompozita u odnosu na druge uzorke usled velike količine hidrolizovanog silana na površini Fe-Al₂O₃/HS utiče na postizanje većeg broja interakcija u odnosu na čestice koje sadrže nemodifikovan silan. Rezultati temperatura topljenja dobijenih primenom DSC analize u saglasnosti su sa rezultatima dobijenim TG/DTG metodama, odnosno najvišu temperaturu topljenja tj. stabilnost imali su hibridni kompoziti ojačani Fe-Al₂O₃ česticama.

Test istezanja je rađen u cilju određivanja zatezne čvrstoće kompozitnih vlakana kako bi se sumirali rezultati prethodnih ispitivanja i definisao hibridni kompozitni materijal najboljih karakteristika. Upoređivanjem dobijenih rezultata nakon testa na zatezanje najbolje rezultate je pokazao hibridni kompozitni materijal 3Fe-Al₂O₃/HS/PE/EVAOH.

Poboljšanja mehaničkih svojstava ovog hibridnog kompozita mogu se pripisati jakim interakcijama između hidroksilnih grupa Fe-Al₂O₃ i EVAOH ostvarenih u toku procesa sinterovanja na nižim temperaturama, gde su se OH grupe delimično zadržale na površini čestica, tako da je ovakav rezultat očekivan. Na osnovu dobijenih podataka može se zaključiti da delimično hidrolizovana EVA matrica obezbeđuje bolja mehanička svojstva hibridnog kompozita usled homogenije disperzije dodatih punioca od kojih zavisi u kojoj meri će doći do povećanja zatezne čvrstoće. Površinski modifikovane čestice netretiranim GLYMO ne doprinose značajnije poboljšanju mehaničkih svojstava, dok čestice tretirane hidrolizovanim GLYMO, u svim posmatranim hibridnim kompozitima, utiču na povećanje zatezne čvrstoće.

Efekat nagrivanja PE vlakana ima značajan uticaj na mehanička svojstva kompozita. Zatezna svojstva vlakana oksidovanih hromnom kiselinom su značajno slabija u odnosu na netretirana vlakna usled narušene strukture, tako da je dobijeni rezultat očekivan.

FE-SEM mikrofotografije Fe-Al₂O₃ hibridnih kompozita sa masenim udelom punioca od 3% u saglasnosti su sa dobijenim rezultatima testova na zatezanje.

Posmatranjem uzoraka na FE-SEM mikroskopu uočeno je da se lom netretiranih vlakana realizuje kroz mehanizam fibrilarne delaminacije, dok se lom oksidovanih vlakana odvija kao krt lom gde je smer loma materijala normalan u odnosu na smer delovanja sile koji se na mikrofotografijama vidi kao poprečno pucanje. Mehanizam loma za čestice Fe-Al₂O₃ koje su modifikovane hidrolizovanim silanom (HS) postigle su bolju interakciju sa hidrolizovanom matricom (EVAOH) u odnosu na one koje su modifikovane nehidrolizovanim GLYMO (S). Na osnovu navedenog može se izvesti zaključak da hidroliza polimerne matrice nije dovoljna da bi se razgradili formirani agregati, ali su hidroksilne grupe iz EVAOH neophodne za dobijanje takvog hibridnog kompozita kao što je 3Fe-Al₂O₃/HS/PE/EVAOH. Ovaj hibridni kompozit poseduje najbolje mehaničke karakteristike što je bio cilj ove doktorske disertacije kako bi se otvorila mogućnost dizajniranja naprednih hibridnih kompozita unapređenih mehaničkih karakteristika u formi užadi.

Kao ishod ovih naučnih rezultata može se očekivati primena ovakvog materijala prvenstveno u komercijalne svrhe (užad za čamce, brodove, za planinarenje i sl.) što predstavlja prednost u odnosu na druge kompozitne materijale koji imaju ograničenja u primeni u specijalizovanim oblastima.

Literatura:

- [1] Y.-A. Kang, S.-H. Oh, and J. S. Park, Properties of UHMWPE fabric reinforced epoxy composite prepared by vacuum-assisted resin transfer molding, *Fibers Polym.*, vol. 16, no. 6, pp. 1343–1348, Jun. 2015. DOI: 10.1007/s12221-015-1343-8
- [2] M. Pracella, M. M.-U. Haque, and V. Alvarez, Functionalization, Compatibilization and Properties of Polyolefin Composites with Natural Fibers, *Polymers (Basel)*, vol. 2, no. 4, pp. 554–574, Nov. 2010. DOI:10.3390/polym2040554
- [3] W. Li, R. Li, C. Li, Z. Chen, and L. Zhang, Mechanical Properties of Surface-Modified Ultra-High Molecular Weight Polyethylene Fiber Reinforced Natural Rubber Composites, *Polym Compos*, no. 38, pp. 1215–20, 2017. DOI: 10.1002/pc.23685
- [4] S. P. Lin, J. L. Han, J. T. Yeh, F. C. Chang, and K. H. Hsieh, Composites of UHMWPE fiber reinforced PU/epoxy grafted interpenetrating polymer networks, *Eur. Polym. J.*, vol. 43, no. 3, pp. 996–1008, Mar. 2007. DOI: 10.1016/j.eurpolymj.2006.12.001
- [5] R. Marissen, Design with Ultra Strong Polyethylene Fibers, *Mater. Sci. Appl.*, vol. 2, no. May, pp. 319–330, 2011. DOI: 10.4236/msa.2011.25042
- [6] B. P. Chang, H. Md. Akil, and R. Bt. Md. Nasir, Comparative study of micro- and nano-ZnO reinforced UHMWPE composites under dry sliding wear, *Wear*, vol. 297, no. 1–2, pp. 1120–1127, 2013. DOI: 10.1016/j.wear.2012.11.083
- [7] Y. Zhang, Y. Junrong, L. Chen, J. Zhu, Z. Hu, Surface Modification of Ultrahighmolecular-Weight Polyethylene Fibers with Coupling Agent during Extraction Process, *Journal of Macromolecular Science, Part B: Physics*, 48:2, 391-404, Taylor & Francis, 2014. DOI: 10.1080/00222340802682817
- [8] M. S. Silverstein, O. Breuer, and H. Dodiuk, Surface modification of UHMWPE fibers, *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 52, no. 12, pp. 1785–1795, Jun 1994. DOI: 10.1002/app.1994.070521213
- [9] E. Devaux and C. Caze, Composites of UHMW polyethylene fibres in a LD polyethylene matrix . I . Processing conditions, *Composites Science and Technology*, vol. 59, pp. 459–466, 1999. DOI: 10.1016/S0266-3538(98)00090-6
- [10] S. P. Lin, J. L. Han, J. T. Yeh, F. C. Chang, and K. H. Hsieh, Surface Modification and Physical Properties of Various UHMWPE-Fiber-Reinforced Modified Epoxy Composites, *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 104, 655–665, 2007.

DOI: 10.1002/app.25735

[11] X. Zhang, Y. Wang, and S. Cheng, Properties of UHMWPE fiber-reinforced composites, *Polym. Bull.*, vol. 70, no. 3, pp. 821–835, Mar. 2013.

DOI: 10.1007/s00289-012-0873-0

[12] P. B. McDaniel, J. M. Deitzel, and J. W. Gillespie, Structural hierarchy and surface morphology of highly drawn ultra high molecular weight polyethylene fibers studied by atomic force microscopy and wide angle X-ray diffraction, *Polymer (Guildf.)*, vol. 69, pp. 148–158, 2015. DOI: 10.1016/j.polymer.2015.05.010

[13] N. Chand, U. K. Dwivedi, and M. K. Sharma, Development and tribological behaviour of UHMWPE filled epoxy gradient composites, *Wear*, vol. 262, pp. 184–190, 2007. DOI: 10.1016/j.wear.2006.04.012

[14] X. Zhang, Y. Wang, C. Lu, and S. Cheng, Interfacial adhesion study on UHMWPE, *Polym. Bull.*, vol. 67, pp. 527–540, 2011. DOI: 10.1007/s00289-011-0491-2

[15] J. Karger-Kocsis, H. Mahmood, and A. Pegoretti, Progress in Materials Science Recent advances in fiber /matrix interphase engineering for polymer composites, *Progress in Materials Science*, vol. 73, pp. 1–43, 2015.

[16] M. Razavi-Nouri, M.Karami, Effect of rubber content on morphology and thermal and rheological behaviors of acrylonitrile-butadiene rubber/Poly (Ethylene-co-vinyl Acetate)/ organoclay nanocomposites, *Polymer*, vol. 55, pp. 6940-6947, 2014.

DOI: 10.1016/j.polymer.2014.10.050

[17] F. Cavodeau, R. Sonnier, and B. Otazaghine, Ethylene-vinyl acetate copolymer / aluminium trihydroxide composites : A new method to predict the barrier effect during cone calorimeter tests, *Polym. Degrad. Stab.*, vol. 120, pp. 23–31, 2015.

DOI: 10.1016/j.polymdegradstab.2015.05.021

[18] R. El Hage, A. Viretto, R. Sonnier, and L. Ferry, Flame retardancy of ethylene vinyl acetate (EVA) using new aluminum-based fillers, *Polym. Degrad. Stab.*, 2014.

DOI: 10.1016/j.polymdegradstab.2014.05.029

[19] A. E. Chalykh, V. Y. Stepanenko, A. A. Shcherbina, and E. G. Balashova, Adhesive properties of ethylene and vinyl acetate copolymers, *Polym. Sci. Ser. D*, vol. 2, no. 1, pp. 8–15, 2009. DOI: 10.1134/S199542120901002X

- [20] A. I. Sviridenok, A. L. Zharin, A. U. Krautsevich, and A. K. Tyavlovsky, The Effect of High Dispersion Fillers on Adhesive and Frictional Properties of Ethylene Vinyl Acetate Copolymer, *Journal of Friction and Wear*, vol. 35, no. 4, pp. 255–262, 2014.
DOI:10.3103/S1068366614040114
- [21] X. M. Shi, J. Zhang, J. Jin, and S. J. Chen, Non-isothermal crystallization and melting of ethylene-vinyl acetate copolymers with different vinyl acetate contents, *Express Polym. Lett.*, vol. 2, no. 9, pp. 623–629, 2008.
DOI: 10.3144/expresspolymlett.2008.75
- [22] J. A. Soto Puente, K. Fatyeyeva, S. Marais, and E. Dargent, Multifunctional hydrolyzed EVA membranes with tunable microstructure and water barrier properties, *J. Memb. Sci.*, vol. 480, pp. 93–103, 2015. DOI: 10.1016/j.memsci.2015.01.008.
- [23] Y. Zhang et al., Preparation and characterization of film of poly vinyl acetate ethylene copolymer emulsion, *Appl. Surf. Sci.*, vol. 276, pp. 223–228, 2013.
DOI: 10.1016/j.apsusc.2013.03.071
- [24] S. Kango, S. Kalia, A. Celli, J. Njuguna, Y. Habibi, and R. Kumar, Surface modification of inorganic nanoparticles for development of organic–inorganic nanocomposites—A review, *Prog. Polym. Sci.*, vol. 38, no. 8, pp. 1232–1261, Aug. 2013. DOI: 10.1016/j.progpolymsci.2013.02.003
- [25] K. Chrissafis, D. Bikiaris, Can nanoparticles really enhance thermal stability of polymers? Part I: An overview on thermal decomposition of addition polymers, *Thermochim. Acta*, vol. 523, no. 1–2, pp. 1–24, Aug. 2011.
DOI:10.1016/j.tca.2011.06.010
- [26] B. Jin, W. Zhang, G. Sun and H.-B. Gu, Fabrication and characterization of ethylene-vinyl acetate copolymer/ Al_2O_3 nano-composites, *Journal of Ceramic Processing Research*, vol. 8, no. 5, pp. 336–340, 2007.
- [27] R. Baskaran, M. Sarojadevi, and C. T. Vijayakumar, Unsaturated polyester nanocomposites filled with nano alumina, *J. Mater. Sci.*, vol. 46, no. 14, pp. 4864–4871, 2011. DOI: 10.1007/s10853-011-5398-7
- [28] C. Y. Chee, N. L. Song, L. C. Abdullah, et al., Characterization of Mechanical Properties: Low-Density Polyethylene Nanocomposite Using Nanoalumina Particle as Filler, *Journal of Nanomaterials*, 2012. DOI: 10.1155/2012/215978

- [29] P. Milanović et al., Preparation of low cost alumina nanofibers via electrospinning of aluminium chloride hydroxide/poly (vinyl alcohol) solution, *Ceram. Int.*, vol. 39, no. 2, pp. 2131–2134, 2013. DOI: 10.1016/j.ceramint.2012.07.062
- [30] C. V. Opelt and L. A. F. Coelho, Reinforcement and toughening mechanisms in polymer nanocomposites - Reinforcement effectiveness and nanoclay nanocomposites, *Mater. Chem. Phys.*, vol. 75, pp. 119–126, 2015. DOI: 10.1016/j.compositesb.2015.01.019
- [31] B. Wetzels, P. Rosso, F. Hauptert, and K. Friedrich, Epoxy nanocomposites - fracture and toughening mechanisms, *Eng. Fract. Mech.*, vol. 73, no. 16, pp. 2375–2398, 2006. DOI: 10.1016/j.engfracmech.2006.05.018
- [32] S. Mallakpour and E. Khadem, Recent development in the synthesis of polymer nanocomposites based on nano-alumina, *Prog. Polym. Sci.*, vol. 51, pp. 74–93, 2014. DOI: 10.1016/j.progpolymsci.2015.07.004
- [33] R. O. Ebewele, Polymer Science And Technology, Department of Chemical Engineering, University of Benin, Benin City, Nigeria, 2000.
- [34] K. M. Cantor and P. Watts, *Plastics Processing, Applied Plastics Engineering Handbook, Processing and Materials*, pp. 195-203, 2011. DOI: 10.1016/C2010-0-67336-6
- [35] <https://sundoc.bibliothek.uni-halle.de/diss-online/04/04H140/prom.pdf>
- [36] <http://studylib.net/doc/18628358/handbook-of-building-materials-for-fire-protection>
- [37] D. K. Das-gupta, Polyethylene: structure, morphology, molecular motion and dielectric behavior, *IEEE Electrical Insulation Magazine*, vol. 10, no. 3, June, pp. 5–15, 1994.
- [38] W. D. Callister and J. Wiley, *Materials Science and Engineering*, John Wiley & Sons, Inc., 2007.
- [39] K. M. Cantor and P. Watts, *Plastics Materials, Applied Plastics Engineering Handbook, Processing and Materials*, pp. 3-5, 2011.
- [40] R. J. Spontak and N. P. Pate, *Thermoplastic elastomers : fundamentals and applications*, *Colloid & Interface Science*, vol. 5, pp. 334–341, 2000.
- [41] R. Shanks and I. Kong, *Thermoplastic Elastomers*, Applied Sciences, RMIT University, Melbourne, Australia, pp. 137-154, February 2014. DOI: 10.5772/36807
- [42] R. J. Ouellette & J.D. Rawn, *Synthetic Polymers. Organic Chemistry Study Guide*, 587–601, 2015. DOI:10.1016/b978-0-12-801889-7.00028-5
- [43] http://preparatorychemistry.com/Bishop_Addition_Polymers.htm
- [44] <http://polymerdatabase.com/polymer%20chemistry/anionic%20polymerization.html>

- [45] T. Filetin, G. Marić, Postupci proizvodnje kompozita, Fakultet strojarstva i brodogradnje Sveučilišta u Zagrebu, 2013.
- [46] Module-1 : General Introduction M1 : Introduction of Composites, vol. 1, H. Development and C. Korean
- [47] G. Marić, Polimeri i kompoziti, Fakultet strojarstva i brodogradnje Sveučilišta u Zagrebu, 2012.
- [48] A. K. Autar, Mechanics of composite materials, 2nd ed, Taylor & Francis, 2006.
- [49] H. GangaRao, Infrastructure Applications of Fiber-Reinforced Polymer Composites, Applied Plastics Engineering Handbook, Processing and Materials, pp. 565-584, 2011. DOI: 10.1016/C2010-0-67336-6
- [50] A. M. Henderson, Ethylene-vinyl acetate (EVA) copolymers: a general review, IEEE Electrical Insulation Magazine, no. 1, pp. 30–38, 1993.
- [51] P. M. Kamath and R. W. Wakefield, Crystallinity of EthyleneVinyl Acetate Copolymers, Journal of Applied Polymer Science, vol. 9, pp. 3153–3160, 1965.
- [52] D. S. Chaudhary, R. Prasad, R. K. Gupta, and S. N. Bhattacharya, Clay intercalation and influence on crystallinity of EVA-based clay nanocomposites, Thermochemica Acta, vol. 433, pp. 187–195, 2005. DOI:10.1016/j.tca.2005.02.031
- [53] <http://polymerdatabase.com/Adhesives/EVA%20Adhesives.html>
- [54] <https://www.hotmelt.com/blogs/blog/eva-hot-melt-adhesives-overview-and-guide>
- [55] Adhesives technology handbook, 2nd ed., William Andrew Inc., 2008.
- [56] A. Martínez-García, A. Sancez. Reche, and J. M. Martín-Martínez, Improved adhesion of EVAs with different vinyl acetate contents treated with sulphuric acid, J. Adhesion Sci. Technol., vol. 18, no. 9, pp. 967–982, 2004.
- [57] Y. Park, H. Joo, H. Kim, and Y. Lee, Adhesion and rheological properties of EVA-based hot-melt adhesives, International Journal of Adhesion & Adhesives, vol. 26, pp. 571–576, 2006. DOI:10.1016/j.ijadhadh.2005.09.004
- [58] A. Sviridenok, A. Krautsevich, O. Makarenko, and V. Voina, Structure and adhesive properties of nanocomposites based on functionalized nanofillers, Acta Mechanica et Automatica, vol. 5, no. 4, pp. 105–109, 2011.
- [59] M. M. Paradinha, F. Trindade, G. Dias, D. L. Novello, E. C. Tondo, and C. H. Wanke, Preparation and characterization of the ethylene-vinyl acetate copolymer

- partially hydrolyzed assisted by microwave radiation, *Journal of Applied Polymer*, vol. 44558, pp. 1–9, 2017. DOI: 10.1002/app.44558
- [60] M. Tang et al., Preparation, characterization and properties of partially hydrolyzed ethylene vinyl acetate copolymer films for controlled drug release, *Int. J. Pharm.*, vol. 400, no. 1–2, pp. 66–73, 2010. DOI: 10.1016/j.ijpharm.2010.08.031
- [61] R. J. Koopmans, R. Van Der Linden, and E. F. Vansant, Reactivity of Ethylene Vinyl Acetate Copolymers: A Critical Evaluation of the Comprehensive Patent Literature on the Acetoxy-hydroxide Transformation of Ethylene Vinyl Acetate Copolymers, *Polymer Engineering And Science*, , vol. 22, no. 10, pp. 645–652, 1982.
- [62] E. Marie, Y. Chevalier, N. Issartel, F. Eydoux, L. Germanaud, and P. Flores, The Controlled Solvolysis of Ethylene -Vinyl Acetate Copolymers, *Macromolecules*, vol 34, no. 17, pp. 5838–5847, 2001. DOI: 10.1021/ma0102666
- [63] J. Zec, N. Tomić, M. Zrilić, S. Marković, D. Stojanović and R. Jančić-Heinemann, Processing and characterization of UHMWPE composite fibres with alumina particles in poly(ethylene-vinyl acetate) matrix, *Journal of Thermoplastic Composite Materials*, 2017. DOI: 10.1177/0892705717718240
- [64] P. Bracco, A. Bellare, A. Bistolfi and S. Affatato, Ultra-High Molecular Weight Polyethylene : Influence of the Chemical, Physical and Mechanical Properties on the Wear Behavior, *Materials*, 2017. DOI: 10.3390/ma10070791
- [65] <http://www.sunnysteel.com/ultra-high-molecular-weight-polyethylene-pipe.php>
- [66] C. Cucinelli, The History And Processing Of Ultra-High Molecular Weight Polyethylene (UHMWPE) For Surgical Implantation, *Indiana Institute of Technology*, pp. 424–428, 2005. DOI: 10.1109/EEIC.2005.1566331
- [67] J. Cho, M. S. Joshi, and C. T. Sun, Effect of inclusion size on mechanical properties of polymeric composites with micro and nano particles, *Compos. Sci. Technol.*, vol. 66, no. 13, pp. 1941–1952, Oct. 2006. DOI: 10.1016/j.compscitech.2005.12.028
- [68] M. Heydari-Meybodi, S. Saber-Samandari, and M. Sadighi, A new approach for prediction of elastic modulus of polymer / nanoclay composites by considering interfacial debonding : Experimental and numerical investigations, *Compos. Sci. Technol.*, vol. 117, pp. 379–385, 2015.

- [69] L. A. S. A. Prado, M. Sriyai, M. Ghislandi, A. Barros-Timmons and K. Schulte, Surface modification of alumina nanoparticles with silane coupling agents, *J Braz Chem Soc*, vol 21, no. 12, pp.2238–45, 2010. DOI: 10.1590/S0103-50532010001200010
- [70] Silane Coupling Agents, Connecting Across Boundaries, 3rd ed., Gelest, Inc., 2014.
- [71] J. Zec, N. Tomić, M. Zrilić, S. Marković, D. Stojanović and R. Jančić-Heinemann, Optimization of Al₂O₃ particle modification and UHMWPE fiber oxidation of EVA based hybrid composites: Compatibility, morphological and mechanical properties, *Composites Part B: Engineering*, vol. 153, pp. 36–48, 2018. DOI: 10.1016/j.compositesb.2018.07.031
- [72] D. Shukla, S. Kasisomayajula, V. Parameswaran, Epoxy composites using functionalized alumina platelets as reinforcements, *Compos. Sci. Technol.*, no. 68, pp. 3055–63, 2008. DOI: 10.1016/j.compscitech.2008.06.025
- [73] S. P. Tambe, S. K. Singh, M. Patri, D. Kumar, Ethylene vinyl acetate and ethylene vinyl alcohol copolymer for thermal spray coating application, *Prog Org Coatings*, no. 62, pp. 382–6, 2008. DOI: 10.1016/j.porgcoat.2008.02.006
- [74] Y. Hirata, S. Marais, Q. Nguyen, C. Cabot, J. Sauvage, Relationship between the gas and liquid water permeabilities and membrane structure in homogeneous and pseudo-bilayer membranes based on partially hydrolyzed poly(ethylene-co-vinyl acetate), *J Memb Sci* 256, pp. 7–17, 2005 DOI: 10.1016/j.memsci.2005.01.002
- [75] Silverstein MS, Breuer O. Relationship between surface properties and adhesion for etched ultrahigh molecular-weight polyethylene fibers. *Compos Sci Technol* 1993;48:151–7; DOI: 10.1016/0266-3538(93)90131-Y =8
- [76] N. Tomić, A. Marinković, K. Trifković, S. Lević, V. Radojević, R. Jančić-Heinemann, A new approach to compatibilization study of EVA/PMMA polymer blend used as an optical fibers adhesive: Mechanical, morphological and thermal properties, *Int J Adhes Adhes*, no. 81, pp. 11–20, 2018. DOI: 10.1016/j.ijadhadh.2017.11.002
- [77] T. Theophanides, Introduction to Infrared Spectroscopy, Materials Science, Engineering and Technology, 2012. DOI: 10.5772/49106
- [78] B. H. Stuart, Infrared Spectroscopy: Fundamentals and Applications, Wiley & Sons, Chichester, 2004.
- [79] H. Gunzler, H. U. Gramlich, IR Spectroscopy: An Introduction, Wiley & Sons, Chichester, 2002.
- [80] Raman Spectroscopy Basics, Princeton Instruments, www.piaccton.com

- [81] A.S. Luna, Raman Spectroscopy, Soil Analysis Applications, Encyclopedia of Spectroscopy and Spectrometry, 3rd ed., pp. 919-923, 2017. DOI: org/10.1016/B978-0-12-409547-2.12171-7
- [82] G. S. Bumbrah and R. M. Sharma, Raman spectroscopy – Basic principle , instrumentation and selected applications for the characterization of drugs of abuse, Egypt. J. Forensic Sci., 2015.
- [83] Grasselli JG, Snavely MK, Bulkin BJ. Applications of Raman spectroscopy. Phys Rep 1980;65:231–344; DOI: 10.1016/0370-1573(80)90065-4
- [84] R. Lewandowska, Raman Microscopy: Analysis of Nanomaterials. Encyclopedia of Materials: Science and Technology, 1–6., 2010. DOI: 10.1016/b978-008043152-9.02247-8
- [85] D. A. Long, A. L. Derek, The Raman Effect: A Unified Treatment of the Theory of Raman Scattering by Molecules. West Sussex, England: John Wiley & Sons, 2002. (10.1002/0470845767.ch4, 10.1002/0470845767.ch3, 10.1002/0470845767.ch1)
- [86] U. Holzgrabe, R. Deubner, C. Schollmayer, and B. Waibel, Quantitative NMR spectroscopy — Applications in drug analysis,” Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis, vol. 38, pp. 806–812, 2005.
- [87] F. A. Bovey, Nuclear magnetic resonance spectroscopy (2nd ed.), San Diego, California, Academic Press, 1988
- [88] V. Jokanović, Instrumentalne metode, ključ za razumevanje nanotehnologija i nanomedicine, Inženjerska Akademija Srbije i Institut za nuklearne nauke „Vinča“
- [89] https://books.google.rs/books?hl=en&lr=&id=hbGgOLhe6gQC&oi=fnd&pg=PT6&dq=nmr+spectroscopy+principle&ots=9PQ2fTluHR&sig=GINoWwKGweoc6bn3B1BW3UoQYgl&redir_esc=y#v=onepage&q=nmr%20spectroscopy%20principle&f=false
- [90] J. S. Hrkach, M. T. Peracchia, A. Domb, N. Lotans, and R. Langer, Nanotechnology for biomaterials engineering : structural characterization of amphiphilic polymeric nanoparticles by ¹ H NMR spectroscopy, Biomaterials, vol. 18, no. 1, pp. 27–30, 1997.
- [91] <https://www.nanoscience.com/techniques/scanning-electron-microscopy/>
- [92] K. C. A. Smith, C. W. Oatley, The scanning electron microscope and its fields of application, British J. App. Phys. vol. 6 (11), pp. 391-399, 1955. DOI: 10.1088/0508-3443/6/11/304
- [93] J. L. Nadeau and M. W. Davidson, Optical microscopy, Characterization of Materials, pp. 989–1010, John Wiley & Sons, Inc., 2012. DOI: 10.1002/0471266965.com056.pub2

- [94] J. Dostanić, M. Dimitrijević, R. Jančić-Heinemann, T. Volkov-Husović, *Primena analize slike u karakterizaciji materijala*, Tehnološko-metalurški fakultet Univerziteta u Beogradu, Beograd, 2009.
- [95] S. V Kailas, *Thermal properties*, Material Science, Dept. of Mechanical Engineering, Indian Institute of Science, Bangalore, India
- [96] D. J. Burlett and M. B. Altman, *Thermal analysis and calorimetry of elastomers*, *Handbook of Thermal Analysis and Calorimetry*, vol. 3, pp. 519–585, 2002.
DOI:10.1016/s1573-4374(02)80016-4
- [97] S. Putić, *Mehanička svojstva polimernih kompozitnih materijala*, Tehnološko-metalurški fakultet Univerziteta u Beogradu, Beograd, 2006.
- [98] F. S. Senatov, A. A. Baranov, D. S. Muratov, M. V. Gorshenkov, S. D. Kaloshkin, V. V. Tcherdyntsev, *Microstructure and properties of composite materials based on UHMWPE after mechanical activation*, *Journal of Alloys and Compounds*, no. 615, pp. 573–7, 2014. DOI: 10.1016/j.jallcom.2013.12.175
- [99] A. Gupta, G. Tripathi, D. Lahiri, K. Balani, *Compression Molded Ultra High Molecular Weight Polyethylene–Hydroxyapatite–Aluminum Oxide–Carbon Nanotube Hybrid Composites for Hard Tissue Replacement*, *J Mater Sci Technol*, 29, pp. 514–22, 2013. DOI: 10.1016/j.jmst.2013.03.010
- [100] Pino M, Stingelin N, Tanner KE. *Nucleation and growth of apatite on NaOH-treated PEEK, HDPE and UHMWPE for artificial cornea materials*. *Acta Biomater* 2008;4:1827–36; DOI: 10.1016/j.actbio.2008.05.004
- [101] Bidsorkhi HC, Adelnia H, Heidar Pour R, Soheilmoghaddam M. *Preparation and characterization of ethylene-vinyl acetate/halloysite nanotube nanocomposites*. *J Mater Sci* 2015;50:3237–45; DOI: 10.1007/s10853-015-8891-6
- [102] Huang J, Lu S, Kong X, Liu S, Li Y. *Form-Stable Phase Change Materials Based on Eutectic Mixture of Tetradecanol and Fatty Acids for Building Energy Storage: Preparation and Performance Analysis*. *Materials (Basel)* 2013;6:4758–75; DOI: 10.3390/ma6104758
- [103] Lazouzi G, Vuksanović MM, Tomić NZ, Mitrić M, Petrović M, Radojević V, Jančić Hainemann R. *Optimized preparation of alumina based fillers for tuning composite properties*. *Ceramics International* 2018;44: 7442–49; DOI: 10.1016/j.ceramint.2018.01.083

- [104] Patel AK, Balani K. Dispersion fraction enhances cellular growth of carbon nanotube and aluminum oxide reinforced ultrahigh molecular weight polyethylene biocomposites. *Mater Sci Eng C* 2015;46:504–13; DOI: 10.1016/j.msec.2014.10.075
- [105] Prashanth PA, Raveendra RS, Hari Krishna R, Ananda S, Bhagya NP, Nagabhushana BM, et al. Synthesis, characterizations, antibacterial and photoluminescence studies of solution combustion derived α -Al₂O₃ nanoparticles. *J Asian Ceram Soc* 2015;3:345–51; DOI: 10.1016/j.jascr.2015.07.001
- [106] Thomas PV, Ramakrishnan V, Vaidyan VK. Oxidation studies of aluminum thin films by Raman spectroscopy. *Thin Solid Films* 1989;170:35–40; DOI: 10.1016/0040-6090(89)90619-6
- [107] Brusatin G, Innocenzi P, Guglielmi M, Babonneau F. Basic Catalyzed Synthesis of Hybrid Sol-Gel Materials Based on 3-Glycidoxypropyltrimethoxysilane. *J Sol-Gel Sci Technol* 2003;26:303–6; DOI: 10.1023/A:1020727921954
- [108] Park Y, Nagai M. Proton exchange nanocomposite membranes based on 3-glycidoxypropyltrimethoxysilane, silicotungstic acid and α -zirconium phosphate hydrate. *Solid State Ionics* 2001;145:149–60; DOI: 10.1016/S0167-2738(01)00925-0
- [109] Šapić IM, Bistričić L, Volovšek V, Dananić V, Furić K. DFT study of molecular structure and vibrations of 3-glycidoxypropyltrimethoxysilane. *Spectrochim Acta Part A Mol Biomol Spectrosc* 2009;72:833–40; DOI: 10.1016/j.saa.2008.11.032
- [110] Šapić IM, Bistričić L, Volovšek V, Dananić V. Vibrational Analysis of 3-Glycidoxypropyltrimethoxysilane Polymer. *Macromol Symp* 2014;339:122–9; DOI: 10.1002/masy.201300145
- [111] Riegel B, Blittersdorf S, Kiefer W, Hofacker S, Müller M, Schottner G. Kinetic investigations of hydrolysis and condensation of the glycidoxypropyltrimethoxysilane/aminopropyltriethoxy-silane system by means of FT-Raman spectroscopy I. *J Non Cryst Solids* 1998;226:76–84; DOI: 10.1016/S0022-3093(97)00487-0
- [112] Ruan SL, Gao P, Yang XG, Yu TX. Toughening high performance ultrahigh molecular weight polyethylene using multiwalled carbon nanotubes. *Polymer (Guildf)* 2003;44:5643–54; DOI: 10.1016/S0032-3861(03)00628-1

- [113] Affatato S, Freccero N, Taddei P. The biomaterials challenge: A comparison of polyethylene wear using a hip joint simulator. *J Mech Behav Biomed Mater* 2016;53:40–8; DOI: 10.1016/j.jmbbm.2015.08.001
- [114] Tomić NZ, Marinković AD, Radovanović Ž, Trifković K, Marinović Cinović M, Jančić Heinemann R. A new method in designing compatibility and adhesion of EVA/PMMA blend by using EVA-g-PMMA with controlled graft chain length. *J of P R* 2018;25–96; DOI: 10.1007/s10965-018-1493-7
- [115] Patel M, Pitts S, Beavis P, Robinson M, Morrell P, Khan N, et al. Thermal stability of poly(ethylene-co-vinyl acetate) based materials. *Polym Test* 2013;32:785–93; DOI: 10.1016/j.polymertesting.2013.03.014
- [116] Hsieh Y-L, Shanqing Xu, Hartzell M. Effects of acid oxidation on wetting and adhesion properties of ultra-high modulus and molecular weight polyethylene (UHMWPE) fibers. *J Adhes Sci Technol* 1991;5:1023–39; DOI: 10.1163/156856191X00026
- [117] Kondo Y, Miyazaki K, Yamaguchi Y, Sasaki T, Irie S, Sakurai K. Mechanical properties of fiber reinforced styrene–butadiene rubbers using surface-modified UHMWPE fibers under EB irradiation. *Eur Polym J* 2006;42:1008–14; DOI: 10.1016/j.eurpolymj.2005.11.025
- [118] Hofsté JM, Schut JA, Pennings AJ. The effect of chromic acid treatment on the mechanical and tribological properties of aramid fibre reinforced ultra-high molecular weight polyethylene composite. *J Mater Sci Mater Med* 1998;9:561–6; DOI: 10.1023/A:1008957324878
- [119] Marín ML, Jiménez A, López J, et al. Thermal degradation of ethylene (vinyl acetate) kinetic analysis of thermogravimetric data. *J Therm Anal* 1996; 47(1): 247–58. DOI: 10.1007/BF01982703
- [120] Osayemwenre GO and Meyer EL. Thermal decomposition of EVA composite encapsulant of single junction amorphous silicon photovoltaic (PV) module. *J Ovonic Res* 2014; 10(6):221–29
- [121] Lizymol PP and Thomas S. Thermal behaviour of polymer blends: a comparison of the thermal properties of miscible and immiscible systems. *Polym Degrad Stab* 1993; 41(1):59–64. DOI: 10.1016/0141-3910(93)90061-M

- [122] Mochane MJ and Luyt AS. The effect of expanded graphite on the thermal stability, latent heat, and flammability properties of EVA/wax phasechange blends. *Polym Eng Sci* 2015; 25:1255–62. DOI: 10.1002/pen.24063
- [123] Minfang A, Haojun X, You L, et al. Ultra-strong gel-spun ultra-high molecular weight polyethylene fibers filled with chitin nanocrystals. *RSC Adv* 2016; 6(25): 20629–20636. DOI: 10.1039/C5RA25786G
- [124] Costache MC, Jiang DD and Wilkie CA. Thermal degradation of ethylene-vinyl acetate copolymer nanocomposites. *Polymer* 2005; 46(18): 6947–6958. DOI: 10.1016/j.polymer.2005.05.084.
- [125] Stark W, Jaunich M. Investigation of Ethylene/Vinyl Acetate Copolymer (EVA) by thermal analysis DSC and DMA. *Polymer Testing* 2011; 30: 236–42; DOI: 10.1016/j.polymertesting.2010.12.003
- [126] Badiie A, Ashcroft IA, Wildman RD. The thermo-mechanical degradation of ethylene vinyl acetate used as a solar panel adhesive and encapsulant. *InternationalJournalofAdhesion&Adhesives* 2016, 68:212–18; DOI: 10.1016/j.ijadhadh.2016.03.008
- [127] Hsieh Y Lo, Barrall G, Xu S. Effects of oxidation on mechanical and physical properties of ultrahigh-modulus and ultra-high-molecular-weight polyethylene fibres. *Polymer (Guildf)* 1992;33:536–45; DOI: 10.1016/0032-3861(92)90730-K
- [128] M. S. Silverstein, O. Breuer, Mechanical properties and failure of etched UHMW-PE fibres. *J Mater sci* 1993;28:4153–8; DOI: 10.1007/BF00351246
- [129] Lim SH, Zeng KY, He CB. Morphology, tensile and fracture characteristics of epoxy-alumina nanocomposites. *Mater Sci Eng A* 2010;527:5670–6; DOI: 10.1016/j.msea.2010.05.038

Prilozi

BIOGRAFIJA

Jelena R. Zec, master inženjer grafičkog inženjerstva i dizajna, rođena je 13. 02. 1973. u Knjaževcu. Master studije završila je na Fakultetu tehničkih nauka Univerziteta u Novom Sadu, smer Grafičko inženjerstvo i dizajn, sa prosečnom ocenom 8,59. Master rad sa temom „*Usklađivanje otiska sa ISO normama na osnovu proizvodnog otiska*“ odbranila je sa ocenom 10, 2009. godine. Doktorske studije na Tehnološko-metalurškom fakultetu upisala je na Katedri za specijalne i konstrukcione materijale, studijski program Inženjerstvo materijala.

U okviru doktorskih studija položila je sve ispite predviđene studijskim programom sa prosečnom ocenom 9,46 i odbranila Završni ispit pod naslovom „*Hibridni balistički kompozitni materijali keramika, polimeri*” sa ocenom 10.

Kao autor učestvovala je u izradi i publikaciji radova u kategorijama: M21, M23 M33, M51, M53, M63.

Prilog 1

Izjava o autorstvu

Ime i prezime autora: Jelena Zec

Broj indeksa: 4033/2016

Izjavljujem

da je doktorska disertacija pod naslovom

Procesiranje i karakterizacija hibridnih kompozita na bazi polietilena visoke molarne mase

- rezultat sopstvenog istraživačkog rada;
- da disertacija u celini ni u delovima nije bila predložena za sticanje drugih diploma prema studijskim programima drugih visokoškolskih ustanova;
- da su rezultati korektno navedeni i
- da nisam kršio/la autorska prava i koristio/la intelektualnu svojinu drugih lica.

Potpis autora

U Beogradu, _____

Prilog 2

Izjava o istovetnosti štampane i elektronske verzije doktorskog rada

Ime i prezime autora: Jelena Zec

Broj indeksa: 4033/2016

Studijski program: Inženjerstvo materijala

Naslov rada: **Procesiranje i karakterizacija hibridnih kompozita na bazi polietilena visoke molarne mase**

Mentor: prof. drRadmila Jančić – Heinemann

Izjavljujem da je štampana verzija mog doktorskog rada istovetna elektronskoj verziji koju sam predao/la radi pohranjena u **Digitalnom repozitorijumu Univerziteta u Beogradu**.

Dozvoljavam da se objave moji lični podaci vezani za dobijanje akademskog naziva doktora nauka, kao što su ime i prezime, godina i mesto rođenja i datum odbrane rada.

Ovi lični podaci mogu se objaviti na mrežnim stranicama digitalne biblioteke, u elektronskom katalogu i u publikacijama Univerziteta u Beogradu.

Potpis autora

U Beogradu, _____

Prilog 3

Izjava o korišćenju

Ovlašćujem Univerzitetsku biblioteku „Svetozar Marković“ da u Digitalni repozitorijum Univerziteta u Beogradu unese moju doktorsku disertaciju pod naslovom: **Procesiranje i karakterizacija hibridnih kompozita na bazi polietilena visoke molarne mase** koja je moje autorsko delo.

Disertaciju sa svim priložima predao/la sam u elektronskom formatu pogodnom za trajno arhiviranje.

Moju doktorsku disertaciju pohranjenu u Digitalnom repozitorijumu Univerziteta u Beogradu i dostupnu u otvorenom pristupu mogu da koriste svi koji poštuju odredbe sadržane u odabranom tipu licence Kreativne zajednice (Creative Commons) za koju sam se odlučio/la.

1. Autorstvo (CC BY)
2. Autorstvo – nekomercijalno (CC BY-NC)
3. Autorstvo – nekomercijalno – bez prerada (CC BY-NC-ND)
4. Autorstvo – nekomercijalno – deliti pod istim uslovima (CC BY-NC-SA)
5. Autorstvo – bez prerada (CC BY-ND)
6. Autorstvo – deliti pod istim uslovima (CC BY-SA) (Molimo da zaokružite samo jednu od šest ponuđenih licenci. Kratak opis licenci je sastavni deo ove izjave).

Potpis autora

U Beogradu, _____

- 1. Autorstvo.** Dozvoljavate umnožavanje, distribuciju i javno saopštavanje dela, i prerade, ako se navede ime autora na način određen od strane autora ili davaoca licence, čak i u komercijalne svrhe. Ovo je najslobodnija od svih licenci.
- 2. Autorstvo – nekomercijalno.** Dozvoljavate umnožavanje, distribuciju i javno saopštavanje dela, i prerade, ako se navede ime autora na način određen od strane autora ili davaoca licence. Ova licenca ne dozvoljava komercijalnu upotrebu dela.
- 3. Autorstvo – nekomercijalno – bez prerada.** Dozvoljavate umnožavanje, distribuciju i javno saopštavanje dela, bez promena, preoblikovanja ili upotrebe dela u svom delu, ako se navede ime autora na način određen od strane autora ili davaoca licence. Ova licenca ne dozvoljava komercijalnu upotrebu dela. U odnosu na sve ostale licence, ovom licencom se ograničava najveći obim prava korišćenja dela.
- 4. Autorstvo – nekomercijalno – deliti pod istim uslovima.** Dozvoljavate umnožavanje, distribuciju i javno saopštavanje dela, i prerade, ako se navede ime autora na način određen od strane autora ili davaoca licence i ako se prerada distribuira pod istom ili sličnom licencom. Ova licenca ne dozvoljava komercijalnu upotrebu dela i prerada.
- 5. Autorstvo – bez prerada.** Dozvoljavate umnožavanje, distribuciju i javno saopštavanje dela, bez promena, preoblikovanja ili upotrebe dela u svom delu, ako se navede ime autora na način određen od strane autora ili davaoca licence. Ova licenca dozvoljava komercijalnu upotrebu dela.
- 6. Autorstvo – deliti pod istim uslovima.** Dozvoljavate umnožavanje, distribuciju i javno saopštavanje dela, i prerade, ako se navede ime autora na način određen od strane autora ili davaoca licence i ako se prerada distribuira pod istom ili sličnom licencom. Ova licenca dozvoljava komercijalnu upotrebu dela i prerada. Slična je softverskim licencama, odnosno licencama otvorenog koda.