



Univerzitet u Novom Sadu
Tehnološki fakultet



Višeskalna strategija strukturiranja polimernih nano-kompozita na osnovu različitih prekursora

DOKTORSKA DISERTACIJA

Mentor:
prof. dr. Jaroslava Budinski-Simendić

Kandidat
Ljiljana Tanasić, dipl. inž.

Novi Sad, 2011.

Zahvalnica

Želela bih da se zahvalim mentorima Dr Jaroslavi Budinski-Simendić, redovnom profesoru Tehnološkog Fakulteta u Novom Sadu, i Dr Mileni Marinović-Cincović, Naučnom savetniku iz instituta „Vinča“ u Beogradu, na pruženom znanju, dragocenom naučnom iskustvu i ogromnoj pomoći prilikom izrade disertacije.

Zahvaljujem se Dr Radmili Radičević, vanrednom profesoru, Tehnološkog Fakulteta u Novom Sadu, na korisnim savetima, podršci i pomoći u toku izrade doktorata,.

Veliku zahvalnost dugujem Dr Gordani Marković, Višem naučnom saradniku, u A.D. „Tigar“ Pirot, za dragocenu stručnu pomoć i pruženu mogućnost za izradu dela eksperimentalnog rada u industrijskim uslovima.

Veliko hvala, mladom kolegi Dipl.inž. Ivanu Ristić, Istrživaču saradniku, sa Katedre za inženjerstvo materijala, na iskrenoj podršci, prijateljstvu i divnoj saradnji.

Ovom prilikom želim da se zahvalim svojoj porodici koja mi je pomogla da ostvarim svoj cilj.

UNIVERZITET U NOVOM SADU
TEHNOLOŠKI FAKULTET

KLJUČNA DOKUMENTACIJSKA INFORMACIJA

REDNI BROJ:
RBR

IDENTIFIKACIONI BROJ:
IBR

TIP DOKUMENTACIJE: Monografska publikacija
TD

TIP ZAPISA: Tekstualni štampani materijal
TZ

VRSTA RADA: Doktorska disertacija
VR

AUTOR: Ljiljana Tanasić
AU

MENTOR/KO-MENTOR: Prof. dr Jaroslava Budinski-Simendić,
redovan profesor
MN

NASLOV RADA: Višeskalna strategija strukturiranja
polimernih nano-kompozita na osnovu
različitih prekursora
NR

JEZIK PUBLIKACIJE: Srpski (latinica)
JZ

JEZIK IZVODA: Srpski/Engleski
JI

ZEMLJA PUBLIKOVANJA: Republika Srbija
ZP

UŽE GEOGRAFSKO PODRUČJE: AP Vojvodina
UGP

GODINA: 2011.

GO

IZDAVAČ:

Autorski reprint

IZ

MESTO I ADRESA:

21000 Novi Sad, Bulevar cara Lazara 1

MA

FIZIČKI OPIS RADA:

7 poglavlja, 157 strana, 13 tabela, 89 slika,
175 literaturna navoda

FO

NAUČNA OBLAST:

Hemijsko-tehnološke nauke

OB

NAUČNA DISCIPLINA:

Sintetski polimeri, materijali

ND

PREDMETNA ODREDNICA/KLJUČNE

Nanokompoziti, polimerne mreže,
obnovljive sirovine, biorazgradivi polimeri,
elastomerni materijali, otpornost na gama
zračenje, termička stabilnost

REČI:

PU

UDK

ČUVA SE:

Biblioteka Tehnološkog Fakulteta u
Novom Sadu,
21000 Novi Sad, Bul. cara Lazara 1

ČU

VAŽNA NAPOMENA:

Nema

VN

IZVOD/APSTRAKT:

I/A

Ovaj rad je imao za cilj , razvoj postupka sinteze polimernih prekursora mreža na bazi obnovljivih sirovina. Razvijen je postupak sinteze poli laktida u rastvoru dihlora metana. Vreme trajanja postupka sinteze je 6 h, a uspešnost samog procesa je potvrđena metodama identifikacije i karakterizacije dobijenih polimera PLLA. U ovom radu, za ispitivanja dobijenih polimernih materijala, uzimajući u obzir ideju o krajnjoj nameni, korišćene su sledeće metode: GPC (Gel Permeation Chromatography) za određivanje raspodele molekulske mase; IR spektrofotometrija,

prikazuje vibraciju atomskih, molekulskih ili funkcionalnih grupa; i termička analiza TGA i DSC, za praćenje promena pri kontrolisanom zagrevanju i hlađenju.

Jedan od ciljeva rada je bio i da se da pregled postojećih teorija ojačanja elastomera punilima sa nano česticama, i ispita ponašanje nano-kompozitnih materijala pod dejstvom visoko energetskog zračenja (gama zračenja). U eksperimentalnom delu ispitivani su elastomerni materijale na bazi butadienakrilonitrilnog kaučuka (NBR) i hlorsulfonovanog polietilenskog kaučuka (CSM) . Mešanjem CSM i NBR formiraju se umreženi sistemi, koji se koriste kao prekursori mreža za dobijanje nano-kompozitnih materijala ojačanih česticama aktivnih punila-čadi i silicijum (IV) oksida. Kod tako dobijenih materijala ispitivane su karakteristike pre i posle ozračivanja γ zracima. Dinamičko-mehaničkom analizom potvrđen je ojačavajući efekat punila.

DATUM PRIHVATANJA TEME OD 12.04.2010.
STRANE NN VEĆA:
DP

DATUM ODBRANE TEME:
DO

ČLANOVI KOMISIJE (naučni stepen, ime i prezime, zvanje, fakultet):
KO

PRESEDNIK: dr Radmila Radičević, vanredni profesor,
Tehnološki fakultet, Novi Sad

ČLAN/MENTOR: dr Jaroslava Budinski-Simendić, redovni profesor,
Tehnološki fakultet, Novi Sad

ČLAN/MENTOR: dr Milena Cincović-Marinović, ZVANJEŠI naučni savetnik
Institut za nuklearne nauke „Vinča“, Beograd

**UNIVERSITY OF NOVI SAD
FACULTY OF TECHNOLOGY**

KEY WORDS DOCUMENTATION

ACCESSION NUMBER:

AN

IDENTIFICATION NUMBER:

IN

DOCUMENT TYPE:

Monographic Publisher

DT

TYPE OF RECORD:

Textual material, printed

TR

CONTENTS CODE:

Ph.D. dissertation

CC

AUTHOR:

Ljiljana Tanasic

AU

MENTHOR/CO-MENTHOR:

dr Jaroslava Budinski-Simendić, full
professor

MN

TITTLE:

Multiscale strategy of structuring polymer
nano-composites based on various precursors

TI

LANGUAGE OF TEXT:

Serbian (latin)

LT

LANGUAGE OF ABSTRACT:

Serbian/English

LA

COUNTRY OF PUBLICATION:

Republic of Serbia

CP

LOCALITY OF PUBLICATION:

AP Vojvodina

LP

PUBLICATION YEAR:

2010.

PY

PUBLISHER:

Author reprint

PB

PUBLICATION PLACE: 21000 Novi Sad, Bul. cara Lazara 1
PP

PHYSICAL DESCRIPTION: 7 chapters, 157 pages, 13 tables, 89 figures,
175 references

PD

SCIENTIFIC FIELD: Chemical-Technological Sciences
SF

SCIENTIFIC DISCIPLINE: Synthetic polymers, Technology of
elastomeric materials

SD

SUBJECT/KEY WORDS: Polymer network, energy crops,
Biodegradable polymers, elastomeric
nano-composite materials, thermal
stability

SX

HOLDING DATA: Library of Faculty of Technology, Novi Sad
21000 Novi Sad, Bul. cara Lazara 1

HD

VC

NOTE: No notes

N

ABSTRACT:

AB

This work was aimed at the development procedure for the synthesis of polymer precursors network based on renewable raw materials. Developed a procedure for synthesis of poly lactide in solution, dichloro methane. The duration of the synthesis procedure was 6 h, and the success of the process was confirmed by the methods of identification and characterization of the obtained polymer PLLA. In this paper, the investigation obtained polymer materials, taking into account the idea of final destination, following methods were used: GPC (gel permeation Chromarography) to determine the distribution of molecular weight, IR spectrophotometry, showing the vibration of atomic, molecular or funkcionalnih group, and thermal analysis TGA and DSC, to track changes in a controlled heating and cooling.

One of the aims of this study was to be given to review of existing theories of reinforcement fillers elastomer with nano particles, and examine the behavior of nano-composite materijala under the influence of high energy radiation (gamma radiation). In the experimental part of elastomeric materials have been studied on the basis of butadienakrilonitrilnog rubber (NBR) and chlorosulphonated polyethylene rubber (CSM).

CSM NBR mixing and forming the network system, which are used as precursors for a network of nano-composite particles ojačanih active fillers-carbon black and silicon (IV) oxide. With so obtained materials were investigated characteristics before and after irradiation with γ rays. Dynamic-mechanical analysis confirmed the reinforcing effect of fillers.

ACCEPTED BY THE SCIENTIFIC BOARD ON: 12.04.2010.
ABS

DEFENDED ON:
DE

THESIS DEFENDED BOARD: (degree, name and surname, title, faculty):
DB

PRESIDENT: dr Radmila Radičević, associate professor,
Faculty of Technology, Novi Sad

MEMBER/MENTHOR: dr Jaroslava Budinski-Simendić, full professor,
Faculty of Technology, Novi Sad

MEMBER/MENTHOR: dr Milena Cincović-Marinović, Senior scientist
Institute of nuclear sciences „Vinča“, Belgrade

S A D R Ź A J

1. UVOD I CILJ RADA	1
2. TEORIJSKI DEO	6
2.1. NANONAUKA I NANOTEHNOLOGIJA	6
2.2. NANOSTRUKTURNI MATERIJALI I KLASIFIKACIJA	7
2.3. STRUKTURIRANJE NANO-KOMPOZITNIH MATERIJALA	11
2.4. VIŠESKALNA STRATEGIJA ZA MODELOVANJE POLIMERNIH NANO-KOMPOZITA	19
2.5. STRUKTURIRANJE PREKURSORA OBNOVLJIVIH POLIMERA ZA NANO-KOMPOZITNE MATERIJALE	21
2.5.1. Struktura prirodnih polimera	24
2.5.2. Razvoj tehnika polimerizacije polilaktida	29
2.5.3. Primena biodegradabilnih biodegradabilnih polimera	31
2.6. ELASTOMERNI NANO-KOMPOZITNI MATERIJALI	37
2.6.1. Karakteristike elastomernih materijala na bazi više vrsta prekursora.....	41
2.6.2. Svojstva elastomernih materijala sa dinamičko mehaničkog aspekta	43
2.6.3. Projektovanje prekursora mreža sa aspekta termičke stabilnosti	62
2.7. TOPLOTNA POSTOJANOST POLIMERNIH MATERIJALA	64
2.8. OTPORNOST POLIMERNIH MATERIJALA NA GAMA ZRAČENJE	66
3. EKSPERIMENTALNI DEO	67
3.1. ORGANIZACIJA EKSPERIMENTALNOG RADA	67
3.2. MATERIJALI KOJI SU KORIŠĆENI U EKSPERIMENTALNOM RADU	68
3.2.1. Sirovine za sintezu polilaktida	68
3.2.2. Sirovine za sintezu elastomernih nano-kompozita	71
3.3. POSTUPCI DOBIJANJA UZORAKA POLIMERA PLLA	73
3.4. POSTUPAK DOBIJANJA ELASTOMERNIH NANO-KOMPOZITA	75

3.5.	METODE IDENTIFIKACIJE I KARAKTERIZACIJE POLIMERNIH MATERIJALA	77
3.5.1.	Gel propusna hromatografija GPC.....	78
3.5.2.	Furijeova transformaciona infracrvena spektroskopija(FT-IR)	79
3.5.3.	Termogravimetrijska analiza(TGA)	81
3.5.4.	Diferencijalno skenirajuća kalorimetrija (DSC)	83
4.	REZULTATI I DISKUSIJA	86
4.1.	IDENTIFIKACIJA I KARAKTERIZACIJA UZORAKA SINTETISANOG PLLA	86
4.1.1.	Uticaj uslova sinteze na raspodelu molskih masa	86
4.1.2.	Analiza strukture dobijenih polimera FT-IR metodom	88
4.1.3.	Utijaj polaznih sirovina i količine inicijatora na toplotnu postojanost sintetisanih uzoraka PLLA	93
4.1.4.	Toplotna svojstva sintetisanih uzoraka PLLa određena DSC metodom	96
4.2.	KARAKTERIZACIJA UZORAKA ELASTOMERNIH NANO-KOMPOZITA	101
4.2.1.	Starenje gama zračenjem	101
4.2.2.	Karakteristike umrežavanja	102
4.3.	UTICAJ DOZE GAMA ZRAČENJA NA SVOJSTVA ELASTOMERNIH NANO- KOMPOZITA OJAČANIH NANO ČESTICAMA	110
4.2.1.	Nano –kompoziti ojačani česticama SiO ₂	112
4.2.2.	Nano-kompoziti ojačani česticama čađi	117
	Termička stabilnost elastomera na osnovu dve vrste prekursora ojačanih česticama SiO ₂ i čađi	125
5.	ZAKLJUČCI	134
6.	LITERATURA	137
7.	PRILOZI	149

SPISAK SLIKA:

	strana
Slika 1. Prikaz načina pripremanja nanostrukturnih materijala prema R.W.Siegelu	4
Slika 2. Prikaz različitih tipova nano skale kod materijala	6
Slika 3. Prikaz klasifikacije nanostrukturnih materijala na osnovu nanodimenzije u prostoru (0D,1D,2D,3D)	9
Slika 4. Alotropske modifikacije ugljenika: (a) dijamant, (b) grafit, (c) lonsdaleit, (d) C60, (e) C540, (f) C70, (g) amorfni ugljenik i (h) ugljenična nanocevi	11
Slika 5. Vizuelizacija strukture gline kalemljene sa lancima tipa A, utisnute u matricu laminarnog blok kopolimera AB	13
Slika 6. Šema MD simulacije procesa interkalacije-tri faze a,bi c	14
Slika 7. Reprezentativni modeli polimernih sistema ojačanih sa nanočesticama: (a) sferična nanočestica u polimeru; (b) nanočestica silike u poliimidu; (c) više nanočestica u polimeru; i (d) nanokompoziti sa umetnutim polimerom .	15
Slika 8. Prikaz pločastih čestica dispergovanih u polimeru: (a) izotropna, (b) nematička, (c) smektička A, (d) kolonska, (e) plastično čvrsta i (f) kristalna	16
Slika 9. Fazni dijafram krutih plačastih elipsoida dispergovanih u polimeru, u funkciji od oblika anizotropije k. Isprekidana linija predstavlja kohezivnost tri faze. Faze: I, izotropna; N, nematička; Cr, kristalna	17
Slika 10. Prikaz ravavnotežne morfologije kompozita na bazi (15,15) karbonskih nanocevi-polimetilmetakrilata KNV-PMMA, na temperaturi okoline i pritisku modelovanim pomoću DPD modela: (a) nefunkcionalizovane (15,15) KNV koje se brzo grupiše po pravcu, i (b) disperzija (15,15) KNV funkcionalizovane sa 30% akrilatnih grupa prikazanih u pravilnim intervalima..	18
Slika 11. Višeskalno modelovanje i strategije simulacije: sekvencijalni (serijski) pristup (levo) i konkurentni (istovremeni) pristupi (desno)	19
Slika 12. Trodimenzionalna morfologija punjenog diblok kopolimer sistema. Izopovršina između komponenti A i B je označena plavim, "izotiglići" (isocaps) su označeni crvenim, i male i velike čestice su crne i sive	20

Slika 13.	Procentualno uvećanje Jungovog modula u funkciji od zapreminskog uдела malih čestica. Ukupan zapreminski udeo malih i velikih čestica je održavan na 20%	21
Slika 14.	Proces sinteze polilaktida	22
Slika 15.	Proces sinteze polihidroksi-butilata, (CoA-koenzim A)	23
Slika 16.	Tipična morfologija kristalastog polimera	25
Slika 17.	Šematski prikaz nastanka makromolekula polilaktida (PLA), poliglikolida (PGA) i poli(ϵ - kaprolaktona)	26
Slika 18.	Prikaz konfiguracije mlečne kiseline: a) R-konfiguracija i b) S-konfiguracija mlečne kiseline	27
Slika 19.	Šematski prikaz nastanka molekula laktida	27
Slika 20.	Mehanizam sinteze polilaktida (PLA)	28
Slika 21.	Konfiguracije L, D i mezo-laktida	28
Slika 22.	Opšte formule poli(D,L-laktida) (I) i monomera laktida (II)	29
Slika 23.	Poluvreme života PLGA kopolimera sa različitim sastavom laktidnih i glikolidnih monomera implantiranih u tkivo pacova	34
Slika 24.	Krive otpuštanja TRH hormona iz PLGA mikrosfera sa različitim monomernim sastavom (a). Uticaj raspodele molekulskih masa na krive otpuštanja TRH hormona iz mikrosfera PLGA 75:25 (b)	35
Slika 25.	Zavisnost modula elastičnosti od temperature za amorfne polimere	42
Slika 26.	Prikaz krive koja se dobija na instrumentu za diferencijalnu skenirajuću kalorimetriju, sa prikazom mogućih fizičkih (prelaz u staklasto stanje) i faznih (kristalizacija, topljenje) prelaza	43
Slika 27.	Prikaz tipičnih krivih napon – deformacija	44
Slika 28.	Prikaz reagovanja materijala na oscilujućim napon: (a) kada se materijal nalazi u stanju sinusoidalno oscilujućeg napona on će reagovati tako što će se deformisati na sličan način; kada je odgovor materijala u potpunosti elastičan (eng. in phase), akumulacija je prikazana na slici (b), a viskozni odgovor materijala (eng. out of phase), gubitak je prikazan na slici (c). Ponašanje viskoelastičnih materijala je između ova dva ekstrema (d)	45
Slika 29.	Model makromolekula sa prikazanim tipovima molekulskog kretanja koje	

	je moguće detektovati instrumentima za dinamičko mehanička merenja	46
Slika 30.	Kriva koja prikazuje sve vrste prelaza koji se mogu uočiti kod dinamičko mehaničkih ispitivanja	47
Slika 31.	Zavisnost modula od vremena trajanja deformacije kod različitih tipova polimernih materijala	48
Slika 32.	Nastajanje mreže punioca (a - AF mikroskopska slika) i prikaz strukture punila u polimernoj matrici kod ojačanih elastomernih materijala	52
Slika 33.	Zavisnost dinamičkog modula od amplitude deformacije kod ojačanih elastomernih materijala kao posledica nastajanja u razaranja mreže punila	52
Slika 34.	Prikaz dimenzija osnovnih čestica čađi, kao i dimenzije agregata i aglomerata koji mogu nastati u procesu umešavanja prekursora mreža i punila	53
Slika 35.	Šematski prikaz međudejstva čestice punila i polimerne mreže pri dejstvu napona na istezanje	54
Slika 36.	Prikaz nastajanja mreže punioca pri kritičnom zapreminskom udelu punioca u elastomernom materijalu	55
Slika 37.	Model mehanizma ojačavajućeg dejstva punila: (1) početno stanje, (2) prelazni položaj pri istezanju, (3) položaj kada su lanci makromolekula maksimalno istegnuti i (4) stanje nakon prestanka napona	59
Slika 38.	Osnovne karakteristike čađi a), veličine čestice/specifične površine i strukture b)	61
Slika 39.	Tipična morfologija kristalastog polimera	64
Slika 40.	Struktura monomera L Laktida	69
Slika 41.	Struktura ricinusovog ulja	69
Slika 41.	Struktura trifluorometansulfonske kiseline	70
Slika 43.	Struktura dihlor metana (CH_2Cl_2)	70
Slika 44.	Struktura metanola CH_3OH	70
Slika 45.	Hemijska struktura NBR kaučuka na kojoj su date tri moguće izomerne strukture za butadienski segment (BD)	71

Slika 46.	Hemijska struktura hlorosufonovanog polietilenskog kaučuka; vrednosti k , l i m mogu se izračunati iz sadržaja hlora i sumpora u određenim tipovima	71
Slika 47.	Strukturna formula N-cikloheksil-2-benzotiazolsulfenamid	72
Slika 485.	Strukturna formula TMTD	73
Slika 49.	Prikaz mehanizma polimerizacije L- laktida u rastvoru	75
Slika 50.	Prikaz valencionih vibracija (a,b)	81
Slika 51.	Prikaz deformacionih vibracija (a,b,c,d)	81
Slika 52.	Tipična TGA kriva i brzina gubitka mase umreženog materijala u zavisnosti od temperature	82
Slika 53.	DSC kriva za opšti tip polimernog materijala	84
Slika 54.	GPC dijagram polimera polilaktida, odnos monomera i inicijatora 12/0,82 mas. (PSS-4000), pri protoku rastvarača 1 cm ³ /min	87
Slika 55.	GPC dijagram polimera polilaktida, odnos monomera i inicijatora 12/0,82 mas. (PSS-4000M), pri protoku rastvarača 1 cm ³ /min, posle ispiranja metanolom	87
Slika 56.	FTIR dijagram monomera L-laktida za talasne brojeve od 400 do 2000 cm ⁻¹	90
Slika 57.	FTIR dijagram uzorka polilaktida, odnos monomera i inicijatora 12/0,82 mas. (PSS-4000)	91
Slika 58.	FTIR dijagram uzorka polilaktida, odnos monomera i inicijatora 12/0,82 mas. (PSS-4000), posle ispiranja metanolom	91
Slika 59.	FT-IR spektri monomera laktida i PLLA sintetisanog u vakuumu na visokoj temperaturi	92
Slika 60.	Prikaz tehnika za karakterizaciju nivoa degradacije polimernih materijala	94
Slika 61.	TGA kriva za uzorak polilaktida pri odnosu monomera i inicijatora 15,7/07mas, (PSS-5000)	95
Slika 62.	TGA kriva za uzorak polilaktida pri odnosu monomera i inicijatora 15,7/07mas, (PSS-5000), nakon prečišćavanja sa metanolom.	95

Slika 63.	DSC termogram sintetisanog uzorka PLLA, pri odnosu monomera i inicijatora, 15,7/0,7 mas (PSS-5000).....	97
Slika 64.	Zavisnosti temperature staklastog prelaza od srednje brojne molekulske mase dobijene na osnovu Fox-Flory jednačine. Umetak prikazuje Fox-Flory krivu. R2 je mera odstupanja linearne regresije;..	99
Slika 65.	Prikaz prividne energije aktivacije ΔH^* u funkciji srednje brojne molekulske mase za PLLA uzorke	100
Slika 66.	DSC termogram sintetisanog uzorka PLLA ,odnos monomera i inicijatora 19/0,46mas.(PSS-6000)	100
Slika 67.	Šema komore reometra firme „Monsanto“	104
Slika 68.	Primeri različite dispergovanosti – odnosno aglomeriranosti punila a) dobra raspodela i slaba dispergovanost punila, b) slaba raspodela i slaba dispergovanost punila, c) slaba raspodela ali dobra dispergovanost, d) dobra raspodela i dobra dispergovanost punila	108
Slika 69.	Prikaz odgovarajućih dimenzija agregata punila i makromolekula elastomernog prekursora suštinskih za interakciju makromolekula kaučuka i punila u ojačanim elastomernim materijalima	109
Slika 70.	Prikaz a) lanaca makromolekula na površini čađi b) širine graničnog sloja između čađi i lanaca prekursora smeše na bazi NBR/CSM	111
Slika 71.	Efekat doze zračenja na istežanje kod elastomerne smeše NBR/CSM, bez dodavanja punila i sa česticama SiO ₂	113
Slika 72.	Efekat doze zračenja na modul elastičnosti pri 100% izduženju za elastomerne smeše NBR/CSM, bez dodavanja punila i sa česticama SiO ₂	114
Slika 73	Efekat doze zračenja na izduženje pri kidanju za uzorke smeše NBR/CSM bez punioca i sa nanočesticama SiO ₂	115
Slika 74.	Efekat doze zračenja na tvrdoću za elastomerne smeše NBR/CSM, bez punioca i sa nanočesticama SiO ₂	116
Slika 75.	Efekat doze zračenja na bubrenje elastomerne smeše NBR/CSM, bez punioca i sa nanočesticama SiO ₂	117
Slika 76.	Opšti prikaz strukture mreže elastomera sa punilom: (A) agregati čađi, (B) čvorovi nastali umrežavanjen pomoću sumpora, (C) prepletaji lanaca, (D) čvrsta petlja, (E) opuštена petlja, (F) slobodni krajevi lanaca, (G) zona smanjene pokretljivosti lanaca	118

Slika 77.	Model nastajanja „zarobljenih“ makromolekula kaučuka	118
Slika 78.	Uticaj doze zračenja na zateznu čvrstoću elastomerne smeše NBR/CSM, bez punioca i sa česticama čađi	119
Slika 79.	Uticaj doze zračenja na modul elastičnosti elastomerne smeše NBR/CSM, bez punioca i sa česticama čađi	120
Slika 80.	Uticaj doze zračenja na izduženje pri kidanju za elastomerne smeše NBR/CSM, bez punioca i sa česticama čađi.....	121
Slika 81.	Uticaj doze zračenja na tvrdoću elastomerne smeše NBR/CSM, bez dodavanja punila i sa česticama čađi	122
Slika 82.	FTIR spektar smeše elastomera NBR/CSM, bez ojačavajućeg dejstva punila	123
Slika 83.	FTIR spektar od elastomera NBR /CSM ojačan sa česticama čađi	124
Slika 84.	Zavisnost temperature prelaska u staklasto stanje za elastomere na osnovu CSM kaučuka sa različitim sadržajem hlora u strukturi	126
Slika 85.	Reaktivne grupe na površini čestice punila SiO ₂	128
Slika 86.	Šema mogućih tipova silanolnih grupa na površini amorfnog SiO ₂	129
Slika 87.	Prikaz promena koje se dešavaju na površini čestice SiO ₂ punila na različitim temperaturama	130
Slika 88.	Prikaz opšteg mehanizma razgradnje i stabilizacije kod polimernih materijala.....	131
Slika 89.	Prikaz cikličnih oksidacionih procesa u elastomernim materijalima	132

SPISAK TABELA:

	strana
Tabela 1. Opis teoretskih istraživanja termodinamike polimernih nanokompozita	12
Tabela 2. Svojstva i primena PGA; PLA; PLGA	33
Tabela 3. Klasifikacija biomaterijala za reparaciju koštanog tkiva	36
Tabela 4. Pregled morfologije punila i njenog uticaja na svojstva ojačanog elastomera	50
Tabela 5. Srednje standardne entalpije veza koje postoje u različitim tipovima prekursora mreža	62
Tabela 6. Oznake sintetisanih uzoraka polimera laktida , mase korišćenih sirovina za sintezu: L-laktida, katalizatora i inicijatora	75
Tabela 7. Sirovinski sastav uzoraka elastomernih nano-kompzitnih materijala dobijenih od NBR/CSM kao prekursora pripremljenih sa nano česticama čađi , izražen preko phr (maseni delovi na 100 delova kaučuka)	76
Tabela 8. Sirovinski sastav uzoraka elastomernih nano-kompzitnih materijala pripremljenih na bazi NBR/CSM sa nano česticama SiO ₂ , izražen preko phr (maseni delovi na 100 delova kaučuka)	76
Tabela 9. Vrednosti raspodele srednjih molarnih masa, Mn, Mw i stepen polidisperznosti, Q, za sintetisane uzorke polilaktida određene GPC metodom, u odnosu na molekulske mase i početne odnose monomera i inicijatora	88
Tabela 10. IR spektri polilaktida	89
Tabela 11. Termička svojstva sintetisanih uzoraka polilaktida, temperature staklastog prelaza T _g , temperature kristalizacije T _c i temperature topljenja T _m , u zavisnosti od odnosa monomera i inicijatora, određenih DSC metodom	101
Tabela 12. Karakteristike procesa umrežavanja uzoraka nano-kompozita na osnovu prekursora mreža NBR/CSM (50/50), ojačanih sa različitim sadržajem čestica SiO ₂	102
Tabela 13. Karakteristike procesa umrežavanja uzoraka nano-kompozita na osnovu dve vrste prekursora mreža NBR/CSM (50/50), ojačani sa različitim sadržajem čestica čađi)	105

1. UVOD I CILJ RADA

Istrazivanja vezana za proucavanje kompozitnih materijala su se znacajno promenila, od tradicionalnog istraživanja koje je bilo fokusirano na mikro-skali za koje su mnoge klasične teorije još uvek validne za očekivati je da se osobine struktura posmatraju na nano skali gde se isključivo govori o odnosu atom-atom. Motivacija je vođena željom za razvojem novih kompozitnih materijala koji poseduju jedinstvena mehanička, termička, termo-mehanička, električna i termo-električna svojstva sa mogućnošću da pomognu i u rešavanju nekih ekoloških problema. Kompozitni materijali su izazov u nauci materijala i inženjerskoj industriji. Promene u sastavu materijala, kontrola i rearanžiranje atomske arhitekture, čistoća materijala i integracija nanoelemenata na atomskoj skali u tradicionalnim kompozitnim materijalima omogućila su dobijanje poboljšanih svojstava materijala. Polimeri, nanočestice, i nano-kompozitni materijali predstavljaju vrlo interesantno područje istraživanja na polju materijala. Istraživanja se pretežno fokusiraju na vezu strukture i svojstava. Kako su polimerni nano-kompoziti stub savremene industrije polimernih materijala, trajnost tih materijala u različitim uslovima eksploatacije i degradacije nakon njihovog perioda upotrebe su takodje suštinsko područje istraživanja. Među brojnim nano-punilima, za poboljšanje fizičkih, mehaničkih i toplotnih svojstava polimernih materijala, najčešće se koriste čestice gline, čađi, silicijum dioksida, ugljenične nanotube, kao i čestice slojevitih silikata. Karakterizacija strukture i mogućnost manipulacije u toku dobijanja nanokompozita predstavljaju velike izazove sa eksperimentalne tačke gledišta. Istraživanje ovih materijala je uglavnom empirijsko i krajnji stepen kontrole svojstava nije još u potpunosti ostvariv. Umreženi polimerni materijali imaju veoma značajnu ulogu u svim oblastima života, kako u građevinskoj industriji, gumarstvu, industriji plastičnih masa, premaza, smola, avionskoj industriji, tako i u medicini, biomedicini i farmaciji. Elastomer nastaje u procesu umrežavanja, tokom kojeg se prekursori mreža, spajaju hemijskim ili fizičkim vezama u prostorno umreženu trodimenzionalnu strukturu. Razvojem novih tehnologija, za strukturiranje svojstava elastomernih materijala koriste se različiti prekursori mreža, prethodno obrazovani makromolekuli polimera. Prekursori mogu biti jednostavne građe ili mnogo češće su to predpolimeri složene strukture. Odabirom odgovarajućih uslova sinteze, vrste prekursora mreže, katalizatora i odnosa polaznih komponenti, može se predvideti njihova struktura, a time i konačna svojstva elastomernih materijala [1]. Razumevanje i poznavanje odnosa nastajanje – struktura – svojstva polimernih mreža predstavlja stalan izazov i poznavanje ovih relacija je veoma važno u cilju simulacije sveukupnih događanja u realnoj mreži polimera i dobijanja željenih svojstava posmatranih

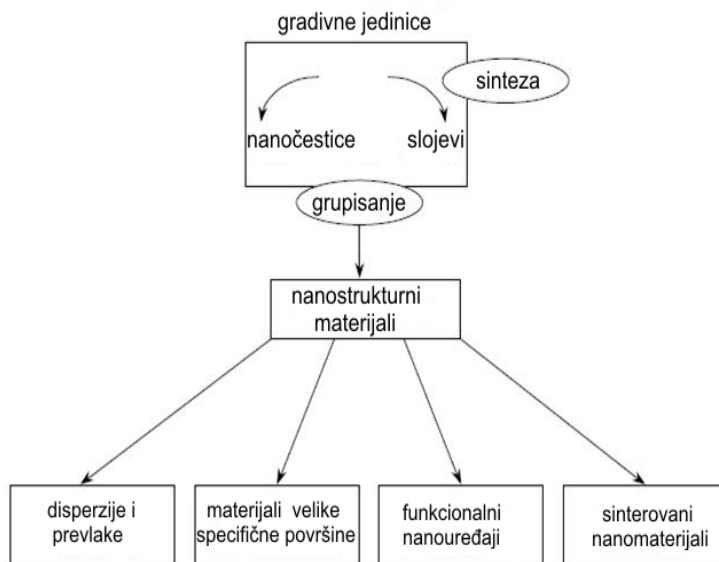
materijala, a time i područja njihove primene. Parametri preko kojih se može definisati nastala polimerna mreža su: prosečne molske mase lanaca mreže, prosečni broja čvorova mreže po jedinici zapremine, prosečne funkcionalnosti čvorova, broj elastično aktivnih lanaca mreže po jedinici zapremine. Niski moduli elastičnosti i velike povratne deformacije su svojstva elastomera koja su omogućila njihovu upotrebu u mnogim granama industrije.

Napori u baznim istraživanjima rezultuju dobijanjem silicijum (IV) oksida koji se odlikuje specifičnom morfologijom i koji omogućava uniformnije strukture umreženog materijala na molekulskom nivou. Od teoretskih pristupa kod projektovanja strukture i izbora sirovinskog sastava za elastomere dostupni su nam različiti koncepti: konformaciono ponašanje makromolekula na fraktalnoj prašini, de Genesov koncept reptacije itd. Naime, poznato je da brzina konformacionih promena kod linearnih lanaca zavisi od energetskih barijera između različitih geometrijskih rasporeda spajajućih veza u makromolekulu koji je u blizini površine aktivnog punila. Ponekad i nije lako poverovati u neki maštovitu topologiju mreže ili skaliranje prostora i vremena ili mogućih interakcija, ali uspešnim združivanjem određenih pristupa u praksi se dobijaju jednostavni fizički realistični i matematički rešivi modeli. Degradabilnost i trajnost elastomera je od suštinskog značaja za primenu u savremenim tehnologijama. Degradacija materijala je nepovratna promena, fenomen koji podseća na koroziju metala. Hemijska degradacija polimera je veoma značajna pojava koja utiče na svojstva svih polimernih materijala u svakodnevnoj praksi. U suštini bilo koja promena svojstava polimera u odnosu na polazna ili željena svojstva naziva se "degradacija". U tom smislu, degradacija je generički izraz za brojne reakcije koje mogu da se odvijaju u polimernom materijalu. Degradacija polimera uključuje nekoliko tipova fizičkih ili hemijskih procesa koji su praćeni sa strukturnim izmenama koje dovode od neznatnih do signifikantnih razaranja kvaliteta polimernih materijala (npr. pogoršanje njihovih mehaničkih, električnih ili estetskih svojstava) i konačno do potpunog gubitka funkcionalnosti materijala. Veliki je broj faktora okruženja koji izazivaju razgradnju polimera. Intenzivno se izučavaju mehanizmi razgradnje i stabilizacije, gde se inicira obrazovanje radikala i vitalni korak za razgradnju polimera. Oksidacija polimera počinje tokom obrade (mehanička oksidacija), a obrazovanje vodonik peroksida tokom proizvodnje dalje deluje na brzinu termičke ili foto-oksidacije tokom naredne upotrebe (starenje i uticaj vremenskih prilika). Pri projektovanju sirovinskog sastava, za dobijanje elastomernih materijala, veoma je bitno izvršiti takav izbor polaznih makromolekula koji će reakcijom umrežavanja dati materijal koji može biti podvrgnut specifičnim uslovima eksploatacije. U toku procesa umrežavanja makromolekula, izborom vrste i količine komponenata dobijaju se materijali željene elastičnosti, mehaničkih i hemijskih

karakteristika. Kako je najveći broj polimernih materijala međusobno nemešljiv ili ograničeno mešljiv, stoga se u procesima umrežavanja dobijaju u pravilu pretežno nekristalne strukture i heterogenog stanja. Stvaranjem višefaznih sistema karakteristike pojedinih faza mogu biti delom očuvane ili znatno promenjene usled uticaja međumolekulskih interakcija. Za proizvodnju elastomernih materijala sa novim specifičnim svojstvima neophodno je poznavanje sastava, molekulske strukture, morfologije polaznih polimera i mogućnost prerade materijala prema zahtevima nauke o materijalima i inženjerstva materijala. Cilj struktuiranja umrežavanja materijala jeste dobijanje novih tipova materijala za specifične namene. Uporedo sa razvojem, proizvodnjom i primenom specifičnih tipova ojačavajućih punila, čađi i silicijum (IV) oksida, nastao je i veći broj teoretskih koncepata koji razjašnjavaju suštinu nelinearne viskoelastičnosti ojačanih elastomera.

Ponašanje punjenih elastomera zavisi prvenstveno od molekulskih specifičnih interakcija na granici punila i polimera. Razvoj elastomernih materijala zasniva se na istraživanjima za poboljšanje nekih svojstava za određenu primenu [2]. Svojstva elastomernih nanokompozita zavise od interakcije na međugranici između punioca i polimerne matrice kao prekursora mreža. Konstitucionalna kompleksnost se odnosi na (a) prirodu samog nepunjenog elastomera (b) funkcionalnosti aktivnih punilaca i (c) samog načina vođenja procesa umešavanja i umrežavanja. U skladu sa razumevanjem mehanizma ojačanja tj. omekšavanja pri naponu (eng. stress softening) pri malim dinamičkim deformacijama (Payne efekat) utiče na disipaciju energije unutar proizvoda. Redukovanje i poboljšanje strukture elastomernog materijala može se postići korišćenjem novih vrsta nano punila – čestica čađi, silicijum (IV) oksidnih punila, ugljeničnih nanotuba i nanočestica gline.

Nanostrukturni materijali imaju veliki potencijal za primenu u elektronici, hemijskoj i mašinskoj industriji, kao i u tehnologijama unutar njih, uključujući različite disperzije i prevlake, strukturne materijale, materijale u konsolidovanom obliku i posebno, funkcionalne materijale kao što su superprovodnici, katalizatori, senzori, magnetni materijali, luminescentni materijali itd. Slika 1 daje prikaz načina pripremanja nanostrukturnih materijala za različite namene. Jedinstvene karakteristike ovih materijala zavise od prirode samog materijala, veličine primarnih čestica, veličine kristalita, kao i od uslova okoline kao što su temperatura i pritisak. Poznato je da ispod veličine od 1-50nm (zavisno od specifičnog materijala) materijal ispoljava molekulske karakteristike [3].



Slika 1. Prikaz načina dobijanja nanostrukturnih materijala prema R.W. Siegel [4]

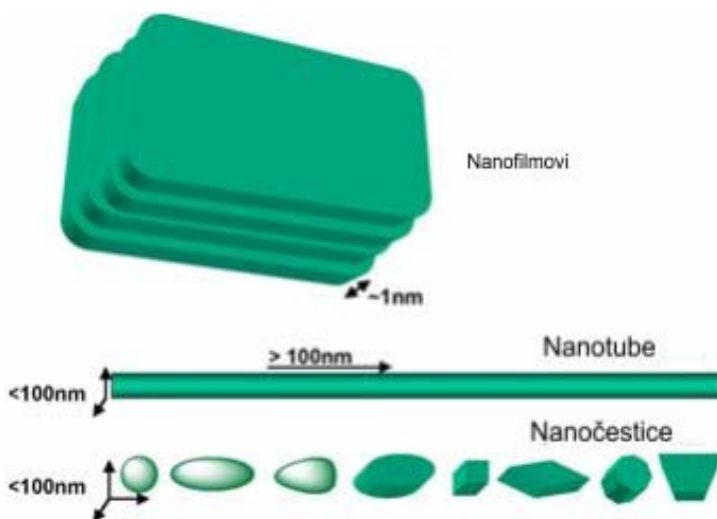
Primarni cilj ovog rada je bio da razvije specifične tipove polimernih prekursora, da ukaže na suštinu strukturiranja kompozitnih materijala i različite aspekte ojačanja elastomera punilima sa nano česticama čađi i silicijum (IV) oksida, kao i da na specifičnom tipu materijala odredi uticaj aktivnih punila na elastomere na bazi hlorsulfonovanog polietilenskog kaučuka (CSM) i butadienakrilonitrilnog kaučuka (NBR). Posebno je ispitivana otpornost ovih materijala na zračenja viskoe energije tj uticaj različitih doza gama zračenja na nano-kompozitne materijale na bazi NBR/CSM. Mešanjem CSM i NBR formiraju se umreženi sistemi, kod kojih su svojstva otpornosti na ozon, postojanosti na niskim i visokim temperaturama koje imaju elastomeri na osnovu CSM kaučuka kao prekursora mreže upotpunjene sa svojstvima dobre postojanosti na dejstvo naftnih derivata koje ispoljavaju materijali na osnovu NBR kaučuka. Ovakvi materijali nalaze primenu u automobilskoj, elektronskoj, avioindustriji, građevinarstvu i dr. Veliki proizvođači pneumatika se već duže vreme nadmeću u patentiranju novih smeša za pneumatike. Kompanija „Continental Tire“ je patentirala elastomer na bazi butadiena ili izoprena u obliku zvezde i običnih dienskih polimera u cilju smanjenja otpora pri kotrljanju pneumatika. Japanska kompanija „Bridgestone“ patentirala je elastomer na bazi smeše SBR i BR sa određenim cis sadržajem i dužinom lanca za stabilizaciju kod zanošenja u mokrim uslovima i popravljanje otpora pri kotrljanju. Stručnjaci iz „Sunimoto Rubber Industries“ uspeli su da stvore visoko i nisko dienske elastomere na bazi smeše kaučuka za popravljanje prijanjanja pri mokrim uslovima i popravljanju otpora pri kotrljanju. Takođe u ovoj kompaniji je stvoren i elastomer na bazi smeše

visoko i nisko molekulskog SBR za popravljanje otpora pri kotrljanju, prijanjanja pri mokrim uslovima, olakšavanja prerade, dugotrajnosti i otpornosti na abraziju. Osnovne sirovine za hemijsku industriju, a samim tim i za proizvodnju polimera, su nafta i zemni gas. Imajući u vidu činjenicu da su izvori nafte i zemnog gasa ograničeni, realno je očekivati da će pre ili kasnije doći do njihovog iscrpljivanja. Zbog toga se u svetu intenzivno traga za novim - obnovljivim izvorima sirovina za hemijsku industriju. U okviru ovoga rada ukratko su prikazani rezultati do kojih se u svetu došlo u pronalazenju i korišćenju obnovljivih sirovina za proizvodnju prvenstveno misleći na polimerne materijale. Poseban aspekt ovog rada odnosio se razvije nove postupke sinteze za prekursore koji su značajni sa aspekta ekologije tj strukturiranje materijala koji čine sastavne blokove polimernih nano-kompozita, kao i polimera koji predstavljaju matricu materijala za specijalne (prevlake, filmove, elastomere, medicinsku opremu, stomatologiju, građevinarstvo, štamparsku tehnologiju itd.). Na osnovu literature i teoretskih suštinskih saznanja uradjeno je procesiranje polimernih matrica za nano-kompozitne materijale korišćenjem obnovljivih sirovina. Literatura ukazuje da se kao polimerna matrica za dobijanje nano-kompozita koriste se biorazgradivi polimeri, koji sa napredovanjem degradacije, otpuštaju vezane farmakološki aktivne supstance. Za ove namene mogu da se koriste homopolimeri ili kopolimeri. Kod kopolimera stepen degradacije zavisi od udela komponenata. Postojanje ovih blokova dovodi do mikrofazne separacije faza koja utiče na konačna svojstva materijala. Zato je neophodno razviti ekonomski prihvatljive postupke sinteza koje će dati materijale za specifične uslove eksploatacije. Posebno je značajno razviti postupke sinteze iz bioobnovljivih sirovina radi dobijanja materijala koji se mogu koristiti u medicini, kao nosači lekovitih supstanci, u inženjerstvu tkiva, za zamenu dosadašnjih materijala koji se koriste u svakodnevnom životu, a koji predstavljaju pretnju ekologiji. U ovom radu je pravilnim izborom uslova polimerizacije L-laktida, postupka sinteze, veličine i odnosa polaznih komponenata savladana procedura dobijanja materiala željene molekulske mase. Dobijeni su materijali izuzetnih ekoloških svojstava koji se odlikuje veoma dobrim mehaničkim karakteristikama i biorazgradivošću i koji su pogodni za dobijanje banokompozitnih materiala za specifične namene.

2. TEORIJSKI DEO

2.1. NANONAUKA I NANOTEHNOLOGIJA

Nanotehnologija je široka interdisciplinarna oblast istraživanja koja doživljava naglu ekspanziju razvoja poslednjih nekoliko godina[5]. Nanostrukturni materijali poseduju različite strukturne karakteristike, od izolovanih čestica preko trodimenzionalnih materijala sačinjenih od povezanih nanometarskih čestica, pa do tankih filmova, žica, cevi itd. Proizvodnja nanomaterijala kao što su klasteri, nanocestice, nanožice, nanotube, tanki filmovi, itd. je ključna komponenta uspešnog razvoja nanotehnologije zahvaljujući njihovim neobicnim i izvanrednim fizickim i hemijskim osobinama koje su rezultat efekta nano velicine [6,7]. Na slici. 2, je prikazana jedna od klasifikacija nano-čestica u zavisnosti od njihovih dimenzija, u tri grupe:



Slika 2. Prikaz različitih tipova nano skale kod materijala [8,9]

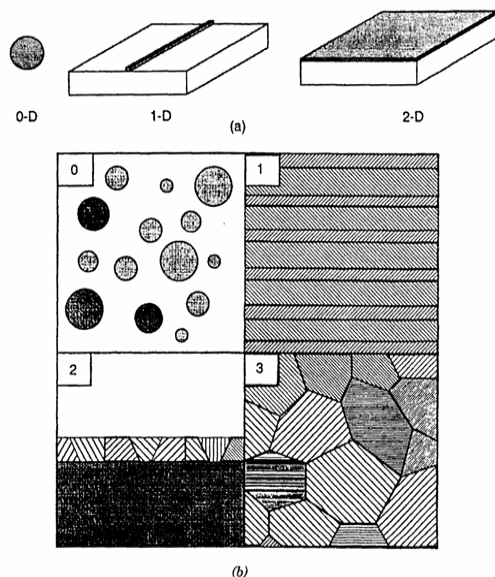
Nanotehnologija, pored ostalog, ima veliki znacaj i potencijal na polju biomaterijala, biomedicinskih istraživanja, kliničke primene jer nanoobjekti su generalno sličnih dimenzija kao i biološki entiteti, npr. ćelija, organela, DNK, itd. [10,11,12,13]. Prednosti posebnih svojstava nanostrukture povećavaju efikasnost i preciznost medicinske dijagnostike, opservacije i terapije na nivou pojedinačnih molekula ili molekulskih struktura [14]. Metode konvencionalne medicine pokušavaju da "loše" ćelije uklone secenjem (hirurgija), da ih "sprže" (radioterapija) ili ih "otruju" pre nego "dobre" ćelije (hemoterapija). Nanomedicina pokušava da ili otkloni određene ćelije ili ih

reparira celiju po celiju [15]. Pojedinačan celijski tretman može biti npr. baziran na molekulskoj biosenzorskoj informaciji na osnovu koje se kontroliše isporuka odgovarajuće količine leka u određenu ćeliju. Biomedicinske i biotehnološke primene nanočestica su predmet posebnog interesovanja u istraživačkim i razvojnim projektima sa potencijalnom primenom, koja uključuje korišćenje nanočestica kao nosaca za medikamente ili DNK-a, zatim kao komponenti u medicinskim dijagnostičkim setovima, kao biosenzora i membrana za biološke separacije, itd.. Nanosistemi, uključujući i sisteme za prenos lekova (< 1000 nm), kao što su micelle, lipozomi, dendrimeri, polimerne micelle, nanokristali i polimerne nanočestice, predstavljaju prve i najznacajnije predstavnike ovog polja nauke koje se stalno razvija. Biorazgradivi polimeri, kao što su polilaktid, polilaktid-ko-glikolid, polimetilmetakrilat, se koriste kao nosači za lekove i proteine kao i za vezivna tkiva. Njihovom postepenom degradacijom otpušta se vezani lek i na taj način omogućava lečenje sa minimalnom količinom farmakološki aktivnih supstanci[16]. Nanokompoziti polilaktida sa hidroksiapatitom se koristi u ortodontiji kao i za lečenje fraktura vezivnog tkiva [17]. Nanokompoziti na osnovu polimernih mreža se uglavnom koriste u onim primenama gde tradicionalne mreže ne mogu da zadovolje potrebe koje se pred njih stavljaju. Potrebno razviti postupak koji bi omogućio dobijanje polimernih mreža sa poboljšanim mehaničkim, elastičnim i toplotnim svojstvima. Epoksi mreže su zbog svoje strukture pogodne za proučavanje uticaja različitih vrsta punila na svojstva umreženih materijala.

2.2. NANOSTRUKTURNI MATERIJALI I KLASIFIKACIJA

Sa razvojem nanometarskih neorganskih i organskih punila, omogućeno je projektovanje novih kompozitnih materijala sa nano punilima, sa izrazito poboljšanim karakteristikama u odnosu na početne komponente nano-kompozita. Priprema nanokompozita predstavlja naučni i tehnički izazov [18] čijim uspešnim rešavanjem se mogu dobiti polimerni materijali sa izrazito poboljšanim svojstvima. Kod pravih nano-kompozita deaglomeracija punila mora da bude izrazita i da dovodi do promena u sastavu i strukturi materijala na nanometarskoj skali [19]. Ovakvi kompoziti se mogu pripremiti mešanjem rastopa polimera i punila, mešanjem rastvora polimera sa punilom i uparavanjem rastvarača i "in situ" polimerizacijom (ili polikondenzacijom) monomera u prisustvu dispergovanog punila. Polimerni materijali ojačani nanočesticama su privukli veliku pažnju kako u naučnim istraživanjima tako i za industrijsku primenu zbog svojih izuzetnih svojstava. Karakterizacija strukture i mogućnost manipulacije u toku dobijanja nano-kompozita predstavljaju velike izazove sa eksperimentalne tačke gledišta. Ispitivanje ovih materijala je

uglavnom empirijsko i krajnji stepen kontrole njihovih svojstava nije još u potpunosti ostvariv. Nanomaterijali imaju brojne prednosti u poređenju sa tradicionalnim materijalima usled mogućnosti projektovanja dobrih električnih, magnetnih, optičkih i mehaničkih svojstava. Polimene mreže mogu da služe i kao matrice za nanokompozitne materijale koji se odlikuju izuzetnim mehaničkim, toplotnim i elastičnim svojstvima. Epoksi mreže, na bazi bisfenola A i poli(oksi propilen) diamina, koriste se kao pogodne modelne mreže za proučavanje uticaja nanopunila na svojstva mreža [20]. Jedinstvene karakteristike ovih materijala zavise od prirode samog materijala, veličine primarnih čestica, veličine kristalita, kao i od uslova okoline kao što su temperatura i pritisak. Poznato je da ispod veličine čestica od 1 do 50nm (zavisno od tipa) materijal ispoljava molekulske karakteristike [21]. Nanostrukturini materijali poseduju različite karakteristike, od izolovanih čestica preko trodimenzionalnih materijala sačinjenih od povezanih nanometarskih čestica, pa do tankih filmova, žica, cevi itd. Postoje različiti pristupi klasifikaciji i opisu strukturnih karakteristika ovih materijala. Jedan od načina jeste karakterizacija dimenzije materijala ili broj prostornih orijentacija unutar kojih je materijal prostorno ograničen. Dimenzije kvantno ograničenih materijala mogu da budu nula (0D), jedan (1D) ili dva (2D) (slika 3). Kvantno ograničeni materijal, 0D je materijal koji ima prostorno zavisne karakteristike u sva tri pravca. Primer ovakvog materijala bi bila sferična čestica prečnika 5nm. Kvantno ograničeni materijali, 1D su materijali kod kojih su prostorno zavisne karakteristike izražene u dve dimenzije, tj. takvi materijali nisu prostorno ograničeni u jednoj dimenziji. Predstavnik 1D materijala bi bila kvantna žica koja poseduje prostorno zavisne karakteristike u dve dimenzije., Kvantno ograničeni materijali, 2D su materijali kod kojih su prostorno zavisne karakteristike izražene u jednoj dimenziji i primer ovakve strukture materijala su tanki filmovi. U okviru ovakve podele sekundarne sferične čestice sačinjene od primarnih čestica (ili pora) nanometarskih veličina spadaju u trodimenzionalne (3D) materijale.



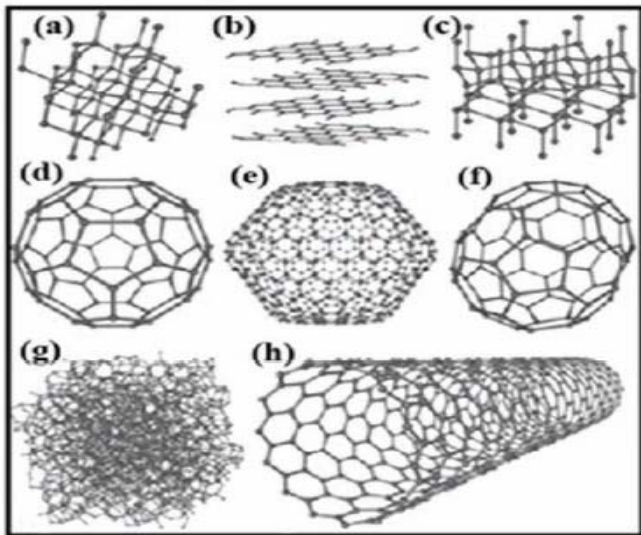
Slika 3. Prikaz klasifikacije nanostrukturnih materijala na osnovu nanodimenzijske u prostoru (0D,1D,2D,3D)

Nanomaterijali se mogu klasifikovati i u zavisnosti od dimenzija, u tri kategorije: **a) nanočestice:** Kada su tri dimenzije čestica reda veličine nanometara, definisane su kao nanočestice, nanogranule ili nanokristali (silicijum); **(b) nanocevi:** Kada su u dve dimenzije nm razmere a treća je viši red veličine, stvarajući izdužene strukture, oni su generalno deklarirani kao ugljeni nanocevi ili "nanotube" ili nanorods ((CNTs), celulozne brade); **(c) Nanofilmovi:** Čestice koje se imaju samo jednu dimenziju u nm skali. Ove čestice su prisutne u formi listova od jedne do nekoliko nm do nekoliko stotina u debljini i nekoliko hiljada nanometara dužine (slojeviti silikati), slojeviti dupli hidroksidi (LDHs). U zavisnosti od načina dobijanja nano čestice se mogu podeliti u tri vrste kao prirodne, slučajne i projektovane nanočestice. Prirodne nanočestice, koje se formiraju prirodnim putem, javljaju se u okruženju (na primer: vulkanski prašina, lunarna prašinu, magnetno-taktičke bakterije, minerali, itd.). Slučajne nanočestice nastaju kao sporedni proizvod industrijskih procesa (sagorevanjem uglja pri proizvodnji dizela, gasovima za zavarivanje, itd.). Oni se ponekad nazivaju otpad ili antropogene čestice. Projektovane ili inženjerske nanočestice najčešće imaju oblike, kao što su cevi, sfere, prstenovi itd. Projektovani nanomaterijali se mogu proizvesti bilo mlevenjem ili litografskim graviranjem velikih uzoraka, kako bi se dobile čestice nanodimenzijske (pristup od velikih ka malim), ili asimbliranjem manjih poedinaca kroz kristalizaciju ili hemijsku sintezu do većih nanočestica željene veličine i konfiguracije (prilaz od malih ka velikim). Zavisno od praktične primene, nano čestice bez obzira da li su prirodne ili projektovane, podeljene su tako da će pasti u četiri osnovne kategorije [22]. Grupa trenutno sa

najvećim brojem komercijalnih nanomaterijala su metalnih oksidi, kao što su cink i titanijum oksid, koji se koriste u keramici, kao hemijska sredstva za poliranje, zaštitni premazi, kozmetici i za povećavanje tvrdoće. Čađ i silicijum (IV) oksidna SiO_2 punila, dve su osnovne grupe ojačavajućih punila, koje mogu da formiraju sopstvenu mrežu u polimernoj matrici. U hemijskom pogledu priroda površine punila se karakteriše reaktivnim grupama kao što su hidroksilne ili metaloksidne kod belih punila, odnosno karboksilne, hinonske ili fenolne kod čađi. Upravo, te grupe na površini punila imaju važnu ulogu i na brzinu procesa umrežavanja.

Otkrićem silicijum dioksida smatralo se da je nađena zamena za čađ, zbog veoma sitnih čestica i velike specifične površine. Međutim, u poređenju sa čađi, silika i ostala bela punila imaju manji ojačavajući efekat na polimer zbog: 1) slabijeg vezivanja i interakcije sa elastomerima; 2) otežane disperzije zbog visoke specifične površine hidratnog silicijum dioksida i 3) usporavanja umrežavanja zbog kisele površine silicijum dioksida i kaolina. Punila na bazi SiO_2 vezuju manju količinu polimera jer je većina čestica ili individualna ili gradi agregate male specifične površine.

Ugljenik je izuzetno važan hemijski element. Otkriven je u praistoriji. Naši preci su u procesu sagorevanja organskih materija, uz minimalnu količinu kiseonika, proizvodili ugalj. Do sada je otkriveno oko 16 miliona jedinjenja ugljenika, što je više od bilo kog drugog elementa u prirodi. Pored toga, sistem alotropskih modifikacija ugljenika obuhvata širok spektar ekstrema, uzimajući u obzir činjenicu da su sve to strukturni sklopovi istog elementa. Tri relativno najpoznatije alotropske modifikacije ugljenika su: amorfni ugljenik, grafit i dijamant, iako se do sredine 80-tih godina 20. veka verovalo da se elementarni ugljenik javlja samo u dve osnovne alotropske modifikacije: dijamant i grafit. U poslednjim decenijama prošlog veka, istraživanja su potvrdila postojanje trećeg, do tada nepoznatog oblika – bakminsterfulerena (C_{60}) i njemu srodnih fulerena (C_{24} , C_{28} , C_{32} , C_{70} itd)[23,24]. Kasnije su otkrivene ili sintetizovane i druge, egzotične alotropske modifikacije ugljenika, Slika 4, kao što su: ugljenične nanocevi, lonsdaleit, agregirani dijamantski nanoštapovi (ADNR).



Slika 4. Alotropske modifikacije ugljenika: (a) dijamant, (b) grafit, (c) lonsdaleit, (d) C60, (e) C540, (f) C70, (g) amorfni ugljenik i (h) ugljenična nanocevi

2.3. STRUKTURIRANJE NANO-KOMPOZITNIH MATERIJALA

Polimerni materijali ojačani nanočesticama su privukli veliku pažnju kako u naučnim istraživanjima tako i za industrijsku primenu zbog svojih izuzetnih svojstava [25,26,27,28]. Karakterizacija strukture i mogućnost manipulacije u toku dobijanja polimernih nanokompozita predstavljaju velike izazove sa eksperimentalne tačke gledišta. Ispitivanje ovih materijala je uglavnom empirijsko i krajnji stepen kontrole njihovih svojstava nije jos u potpunosti ostvariv. Iz tog razloga, kompjutersko modelovanje i simulacija imaju veoma važnu ulogu u predviđanju i dizajniranju svojstava, kao i ispravnom vođenju eksperimenta u pravcu sinteze i karakterizacije polimernih nanokompozita. Kompjutersko modelovanje i simulacija su naročito korisni za istraživanje:

1. Termodinamike i kinetike formiranja polimernih nanokompozita
2. Hijerarhijske karakterizacije strukture i dinamike polimernih nanokompozita počevši od molekulske skale, zatim mikroskale pa sve do mezoskale i mikroskale, odnosno, za ispitivanje molekulske strukture i dinamike na površini između nanočestica i polimerne matrice;
3. Uticaj uvođenja nanočestica na reološko ponašanje polimera, koje je korisno za optimiziranje uslova prerade
4. Mehanizmi ojačanja polimernih kompozita sa nano česticama.

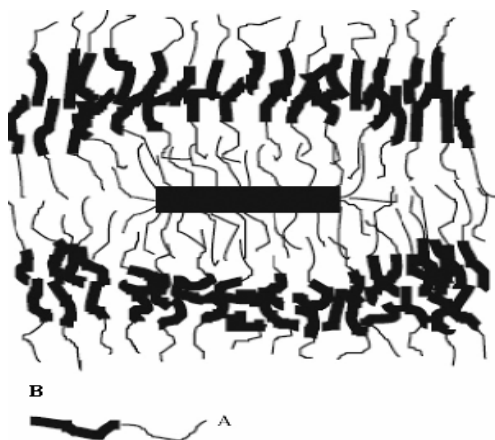
Nastajanje stabilnih nano-kompozita zavisi od termodinamike posmatrane multikomponentne smeše. U slučaju smeše polimer-nanočestica, njihova krajnja svojstva veoma zavise od karakteristika nanočestica, (veličine, oblika, međusobnog odnosa) i od polimera (molekulske težine, strukture, polarnosti i komatibilnosti sa česticama). Značajno poboljšana svojstva se mogu očekivati u strukturi u kojoj su nanočestice uniformno dispergovane u polimernoj matrici. U cilju postizanja polimernih nano-kompozita sa maksimalnim poboljšanim svojstvima, veoma je važno odrediti uticaje raznih faktora na krajnju strukturu, i izolovati termodinamičke uslove koji su neophodni za stabilnu i uniformnu disperziju nanočestica. Kompjutersko modelovanje i simulacija su pokazali odličan uspeh u ispitivanju koloidnih rastvora polimera. Koloidne čestice u takvim sistemima su mnogo veće od radijusa žiracije polimera. Ove metode nisu direktno primenjive na sisteme polimer-nanočestica u kojima je veličina čestica jednaka radijusu žiracije polimera. Korišćene metode simulacije uključuju model glavnog polja [29,30], kombinovan model DFT-a i modela pola samoodržanja (SOP) [31], i modela molekulske dinamike [32]. Tabela 1, predstavlja kratak opis teoretskih istraživanja termodinamike polimernih nanokompozita.

Tabela 1. Opis teoretskih istraživanja termodinamike polimernih nanokompozita

Posmatrani sistem i reference	Metod simulacije	Osnovne karakteristike i pronalasci
glina-polimer	Metod glavnog polja	Uticaji različitih aspekata polimera i glina/organska glina na formiranje nanokompozita
glina-polimer	funkcionalna teorija gustine i polje samoodržanja	Odnosi se na termodinamičke i arhitektonske zahteve za umetnute nanostrukture; Uticaji interakcije čestica-polimer na slobodnu energiju: povećanje jačine interakcije umanjuje slobodnu energiju; i kuplovanje konformacije polimera i uticaj površine na organoglinu.
glina-najlon 6	metod molekulske dinamike	Vezivanje energije između različitih komponenata (polimera, površinski aktivnih materija i površine gline).
glina-najlon 66	metod molekulske dinamike	Vezivanje energije između različitih komponenata (polimera, površinski aktivnih materija i površine gline).
nanočestica-polimer	metod molekulske dinamike	Slaba interakcija čestice- polimera vodi do pojave aglomerizacije nanočestica;
	krupne granule	Jaka interakcija dovodi do disperzije nanočestica; i repulziona interakcija nanočestice- polimera dovodi do raspodele energije, dok je entropija manje naglašena

Uočeno je da disperzija slojevitih glina ili silikata u polimerhoj matrici može dovesti do tri vrste struktura: konvencionalne nemešljive mikrostrukture, umetnute nanostrukture i presavijene i delaminirane nanostrukture. Veruje se da je nastajanje ovih ravnotežnih struktura određeno uticajem faktora entropije (intermolekulske intereakcije) i entalpije (strukturne promene u komponentama).

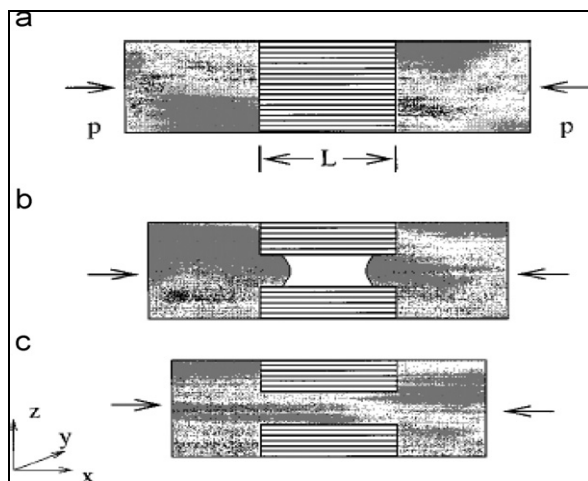
Groenewold i Fredrickson prikazali su teorijski proračun za istraživanje termodinamičkog ponašanja smeše blok kopolimera i gline, u kojoj je kalemljena čestica gline utisnuta u matricu laminarnog blok kopolimera, kao što je prikazano na Slici 5.



Slika 5. Vizuelizacija strukture gline kalemljene sa lancima tipa A, utisnute u matricu laminarnog blok kopolimera AB [33]

Pitanje kinetike je veoma važno za polimerne nano-kompozite, odnosno koliko brzo i na koji način se formiraju takvi nanokompoziti. Pitanje kinetike formiranja polimernih nano-kompozita je manje razumljiva nego termodinamika. Na primer, u slučaju slojevite gline, još uvek je nejasno kako površinski aktivna materija i polimer dospevaju u slojeve gline i formiraju umetnutu ili exfoliated strukturu kada su slojevi odvojeni manje od 1nm i na taj način ometa utisnuće spoljnih vrsta. Nastajanje procesa se mora dobro razumeti pre dizajniranja samog materijala. Kao početni stadijum, mora se uključiti kinetika: (a) kako se slojevi otvaraju da bi se smestili umetnuti lanci površinski aktivnih čestica (b) kojim mehanizmom lanci ulaze u slojeve, (c) kakva je priroda strukture gline i polimera, i kako interakcije glina-glina i polimer-glina utiču na penetraciju polimera u slojeve i (d) kako se difuzivnost umetnutih lanaca poredi sa lancima u masi. U proteklih nekoliko godina, urađene su simulacije kinetike polimernih nanokompozita

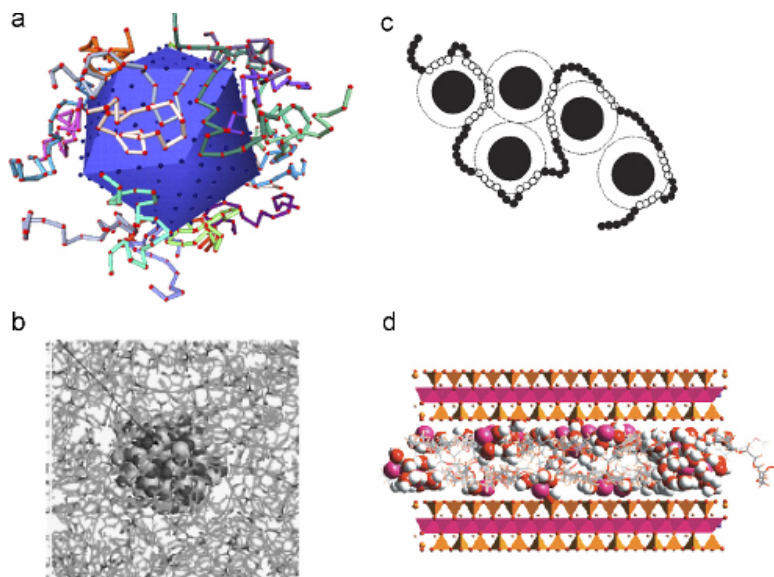
[34,35,36]. Loring i saradnici su prvi istražili proces interkalacije polimernih nano-kompozita. Oni su uključili simulaciju **molekulske dinamike**, MD, krupne granule za ispitivanje protoka polimerog rastopa u početnom evakuisanom pravouglom procepu, kako je prikazano na Slici 6.



Slika 6. Šema MD simulacije procesa interkalacije-tri faze a, b i c

Siva oblast predstavlja rastop polimera, a prugasta oblast predstavlja čestice silikata: (a) rezervoari su jednaki do konstantnog pritiska sa zatvorenim procepom, (b) procep je otvoren, i počinje interkalacija i (c) interkalacija je završena. Oni su otkrili da ako afinitet polimer- površina raste, protok polimera u procepu je sporiji raste.

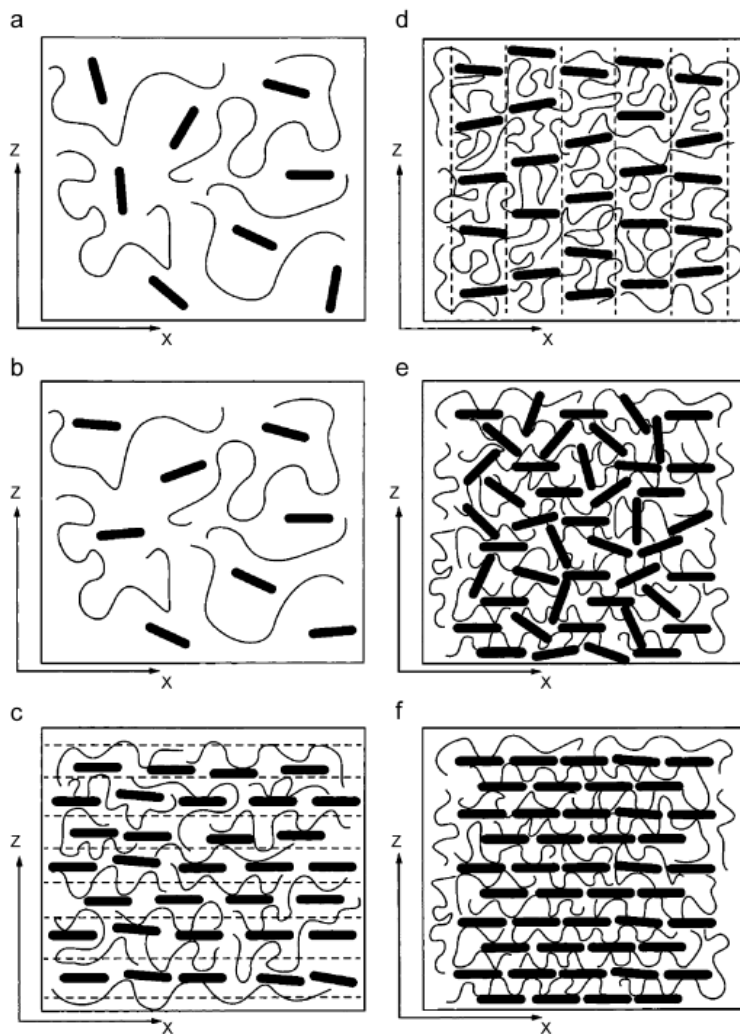
Opšte je prihvaćeno da struktura smeše polimer-nanočestica veoma utiče na svojstva materijala. Eksperimentalno, informacije o strukturi takvih materijala, naročito, polimer-glina u nano-kompozitu, se mogu dobiti jedino na osnovu merenja difrakcije pomoću X-zraka, transmisivnog elektronskog mikroskopa, rasipanjem neutrona pod malim uglom, nuklearne magnetne rezonance (NMR) i spektroskopije [37]. Ipak, direktnim eksperimentima je veoma teško utvrditi sve detalje o molekularnoj strukturi i dinamici u slojevima glina ili na međupovršini. Zato je porasla potreba za kompjuterskim modelovanjem i simulacijom takvih materijala koristeći različite tehnike. Molekulska struktura lanaca u blizini čvrste površine se značajno razlikuje od strukture lanaca u masi zbog smanjene jačine površinskog udara o lance. Slika 7, predstavlja neke od modela [38,39,40]. Simulacije su pokazale da su dimenzije lanaca sa visokim zapreminskim udelom punioca uvek manje od onih koji odgovaraju sistemima u masi.



Slika 7. Reprezentativni modeli polimernih sistema ojačanih sa nanočesticama: (a) sferična nanočestica u polimeru; (b) nanočestica silike u poliimidu; (c) više nanočestica u polimeru; i (d) nanokompoziti sa umetnutim polimerom

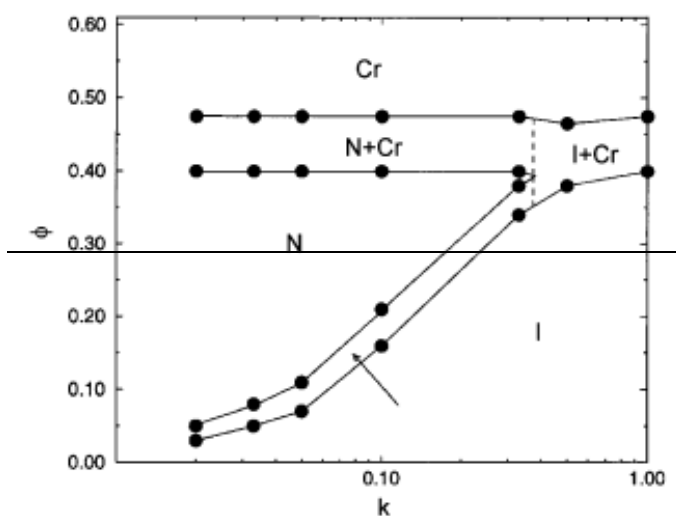
Svojstva polimernih nanokompozita su povezana sa morfologijom. Na primer, za polimerne nanokompozite na bazi gline, optimalna svojstva (jačina, toplotna otpornost, barijerna svojstva) su određene više presavijenom strukturom nego umetnutom strukturom. Morfologija polimernih nano-kompozita zavisi ne samo od prirode komponenti (polimera, nanopunioca i površinski aktivnih materija), nego i od zapreminskog udela punioca i uslova procesa. Veoma je važno razumeti uticaje različitih faktora na makroskopsku morfologiju materijala, kao što su oblik i veličina nanočestica, klasteriranje punioca, arhitekture polimera (homopolimer ili kopolimer) i hidrodinamike interakcije [41,42], gasne permeabilnosti [43] i električne provodljivosti [44]. Iako su koloidno-polimerne smeše bile subjekt mnogih teoretskih i kompjuterskih istraživanja [45], i u njima je pretpostavljeno da su koloidne čestice uglavnom sfernog oblika, samo nekoliko studija o ovim smešama uključuju neizotropne koloidne čestice koje se smatraju da imaju oblik diska [46]. U cilju opisivanja morfologije glina-polimer smeše, trebalo bi obratiti pažnju na najmanje dva procesa na različitim skalama dužine. Prvi proces je određivanje polimera između slojeva glina (nanoskala), koja se odnosi na svojstva polimera koja potiču od uticaja površine gline. Drugi je računanje faznog dijagrama (makroskala), koji uzima u obzir termodinamiku neizotropskih čestica u rastvoru polimera. Kako je već diskutovano o termodinamičkim aspektima smeše polimer-nanočestica, i prikazano da se krajnja struktura date smeše može predvideti pomoću modela glavnog polja, modela polja samoodržanja (PSO) ili kombinovanom PSO-DFT metodom. Na

primer, koristeći model glavnog polja, moguće je predvideti koja vrsta ravnotežne strukture (nemešljiva fazna separacija, umetnuta ili presavijena struktura) će odgovarati za posmatranu smešu polimer-glina. Koristeći kombinovani PSO-DFT model, grupa naučnika [47] su predvideli ceo fazni dijagram za smešu polymer–kruti disk koja uključuje faze kao što su izotropske, nematičke, smektičke, kristalne i plastičnu tečnost “kuća karata”, kako je i prikazano na Slici 8.



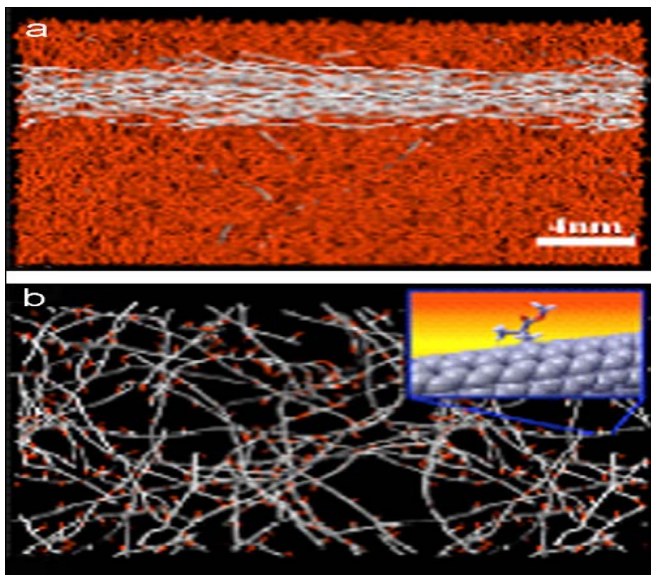
Slika 8. Prikaz pločastih čestica dispergovanih u polimeru: (a) izotropska, (b) nematička, (c) smektička A, (d) kolonska, (e) plastično čvrsta i (f) kristalna.

Ginzburg i saradnici [48] su izračunali kompletan fazni dijagram (tečnost, kristal i tečni kristal) smeše polimer–čestica. Na Slici 9, je prikazan jedan takav fazni dijagrami njegova zavisnost od oblika anizotropije (neizotropije) čestica, dužine polimernog lanca i jačine interakcija između čestica.



Slika 9. Fazni dijagram krutih plačastih elipsoida dispergovanih u polimeru, u funkciji od oblika anizotropije k . Isprekidana linija predstavlja kohezivnost tri faze. Faze: I, izotropna; N, nematička; Cr, kristalna

Nedavno su Maiti i saradnici [49] pokušali da odrede ravnotežnu morfologiju polimernih nanokompozita na bazi karbonskih nanocevi (CNT) koristeći mezoskalu i DPD metod. Slika 10, prikazuje rezultate sistema nanocevi-polimetilmatakrilata (PMMA). Pokazano je nefunkcionalizovane nanocevi se grupišu i snopiće zajedno, i to je nemešljivo da PMMA matricom. Kada se funkcionalizuju sa 30% akrilatnim grupama, nanocevi se disperguju dobro u matrici PMMA. U uglu (b) je prikazana atomistička reprezentacija jedne od akrilatnih grupa prikačenih na KNV. KNV su prikazane belom bojom na obe slike. U (a) PMMA su prikazani crvenom bojom, dok su u (b) skriveni zbog jasnijeg tumačenja.



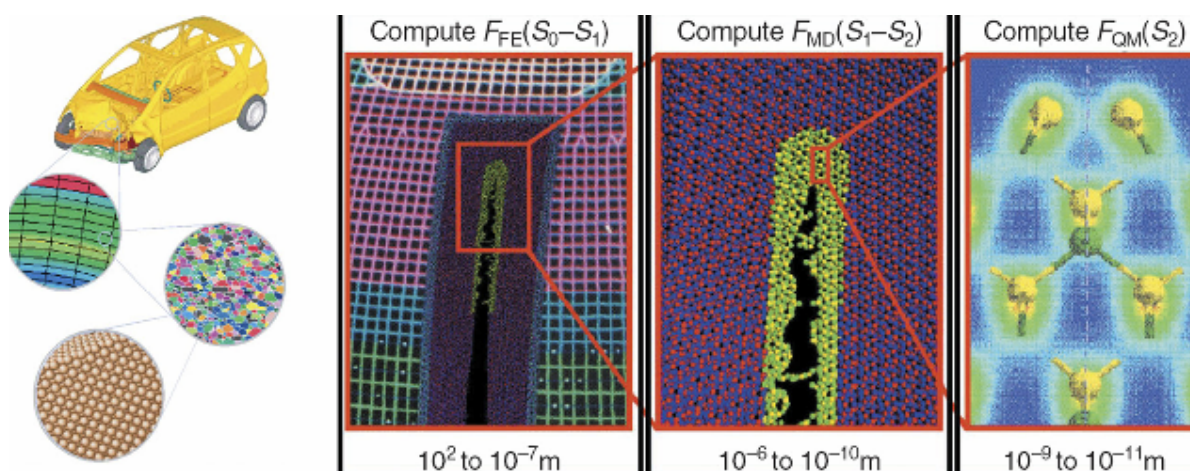
Slika 10. Prikaz ravavnotežne morfologije kompozita na bazi (15,15) karbonskih nanocevi-polimetilmetakrilata KNV–PMMA, na temperaturi okoline i pritisku modelovanim pomoću DPD modela: (a) nefunkcionalizovane (15,15) KNV koje se brzo grupiše po pravcu, i (b) disperzija (15,15) KNV funkcionalizovane sa 30% akrilatnih grupa prikachenih u pravilnim intervalima

Smeša blok kopolimera i nanočestica je još jedna vrsta obećavajućih sistema koji su privukli pažnju mnogobrojnih istraživanja. Ovakva smeša obezbeđuje efikasan samoorganizujući put za kreiranje veoma uređene nanostrukture kompozita sa drastično poboljšanim svojstvima. Na primer, kompoziti nastali od diblok polielektrolita i karbonskih nanočestica poseduju bolju električnu konduktivnost i mehaničku stabilnost, i zbog tih svojstava predstavljaju optimalan materijal za baterije koje se ponovo mogu puniti [50]. Kao drugi primer, smeša diblok kopolimera sa nanočesticama gline predstavlja nove polimerne nano-kompozite sa povećanom mehaničkom jačinom i čvrstoćom. Uprkos nekim uspesima u eksperimentalnim studijama o smešama nano-kompozita na bazi dibloka [51], postoje samo nekoliko teoretskih istraživanja o faktorima koji kontrolišu formiranje i ponašanje ovih kompozita. Veliki je izazov predvideti morfologiju ovih sistema jer teorije moraju da obuhvate i formiranje mezofaza blok kopolimera i interakcije između različitih komponenti. Osim toga, morfologija i krajnja svojstva dobijenih nano-kompozita su usko povezani sa mnogobrojnim promenljivim, uključujući sastav i arhitekturu blok kopolimera, veličinu i oblik nanočestica, zapreminskog udela nanočestica, pokretljivosti nanočestica i hemijske modifikacije površine nanočestica.

2.4. VIŠESKALNA STRATEGIJA ZA MODELOVANJE POLIMERNIH NANO-KOMPOZITA

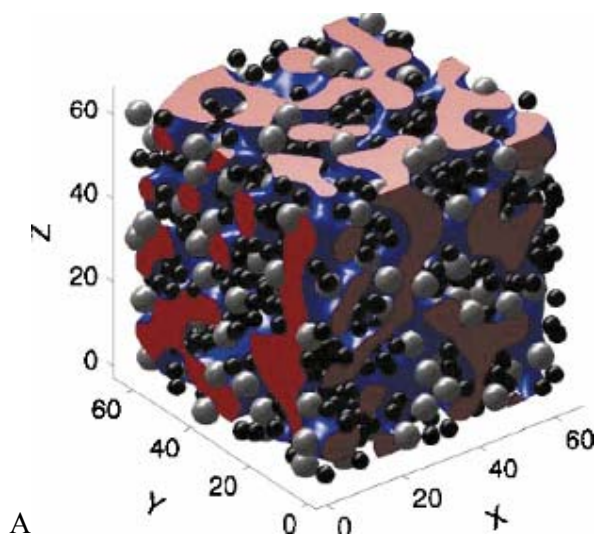
Glavni cilj kompjuterskih metoda je brzo i tačno predviđanje ponašanja novih materiala i njihovih svojstava, što je veoma teško postići tradicionalnim modelovanjem i metodama simulacije koje se zasnivaju na samo jednoj skali dužine i vremenskoj [48,49,50]. Očekivano je da se koristi strategija višeskalnog modelovanja za izgradnju modela pomoću kojeg bi se moglo odrediti makroskopsko i mezoskopsko ponašanje materijala za detaljniji molekulski opis. Izazovi u multiskalnoj simulaciji se kreću od nemogućeg ka mogućem, od jedne do druge skale, kako bi se izračunati parametri, svojstva i numeričke informacije mogli lako posmatrati i tumačiti kroz sve skale. Svojstva materijala zavise od hijerarhijske strukture uključujući: hemijske detalje o atomskom nivou, kao i pojedinačne lance. Kao rezultat, kompletan opis polimernih nanokompozita zahteva širok opseg skala dužina od hemijske veze (dužina Angstrema), do združenih lanaca (više stotina Angstrema). Posmatra se, takođe, i široki opseg vremenskih skala, od vibracija hemijske veze koja traje oko desetine femtosekunde, do grupnog kretanja mnogih lanaca koja traju sekundu ili duže. Sa ove tačke gledišta, nove strategije za višeskalno modelovanje i simulaciju su neophodne za predviđanje fizičko-hemijskih svojstava i ponašanja materijala i zato se moraju koristiti metode od mikroskale do mezoskale i makroskale.

Uopšteno, postoje dva tipa multiskalnih metoda prikazanih na Slici 11, serijski [51] i istovremeni multiskalni pristupi [52,53].

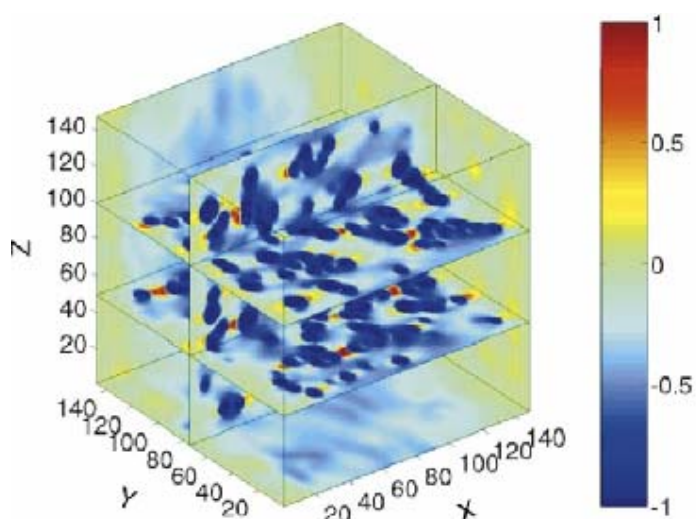


Slika 11. Višeskalno modelovanje i strategije simulacije: sekvencijalni (serijski) pristup (levo) i konkurentni (istovremeni) pristupi (desno)

U sekvencijalnim pristupima kao što su mnogi slučajevi prethodno diskutovani, serije hijerarhijskih kompjuterskih metoda su povezane na takav način da se izračunate veličine u kompjuterskoj simulaciji na jednoj skali mogu koristiti za definisanje parametara modela na drugoj, većoj skali. U konkurentnim (istovremenim) pristupima, nekoliko kompjuterskih metoda je povezano u kombinovani model u kome se različite skale ponašanja materijala posmatraju istovremeno i komuniciraju koresteći neku vrstu postupka rukovanja (eng. handshaking) [54,55,56]. Razvoj polimernih nano-kompozita se odnosi na razumevanje odnosa strukture-svojstva materijala koji zahteva multiskalni model za predviđanje svojstava materijala koristeći informacije o svojstvima nanočestica, molekulske strukturi, molekulske interakciji, morfologiji mezoskale. Sadašnja istraživanja o modelovanju i simulaciji polimernih nano-kompozita su uglavnom ograničena na jednoj vremenskoj skali i jednoj skali dužine. Treba naglasiti, da su nedavno bili načinjeni neki pokušaji razvoja višeskalne strategije za predviđanje višeskalnog nivoa strukture i svojstava polimernih nano-kompozitana bazi ojačanja nanočesticama (nanosfera, nanocevi, nano štapića, i platela glina). Nađeno je da se rasprostiranje nanočestica duž dati domen mezofaze bikontinualnih diblokova prouzrokuje da nanočestice perkoliraju i obrazuju suštinski kruti osnovni lanac kroz materijal. Ova kontinualna raspodela nanočestica značajno povećava efikasnost ojačanja nanočesticama i dramatično uvećava Jungov model elastičnosti materijala. Nađeno je, takođe, da povećanje zapreminskog udela nanočestica uzrokuje brzo obrazovanje mreže čestica kroz sam sistem. U daljem radu, Shou i saradnici [57] su istraživali uticaj odnos dimenzija (eng. aspect ratio) štapičastih čestica na mehanička svojstva diblok kopolimera . Njihovi rezultati su pokazali visok odnos dimenzija može dramatično povećati Jungov modul elastičnosti materijala. Simulacija ovog modela je prikazana na Slikama 12 i 13.



Slika 12. Trodimenzionalna morfologija punjenog diblok kopolimer sistema. Izopovršina između komponenti A i B je označena plavim, "izotiglići" (isocaps) su označeni crvenim, i male i velike čestice su crne i sive[57]

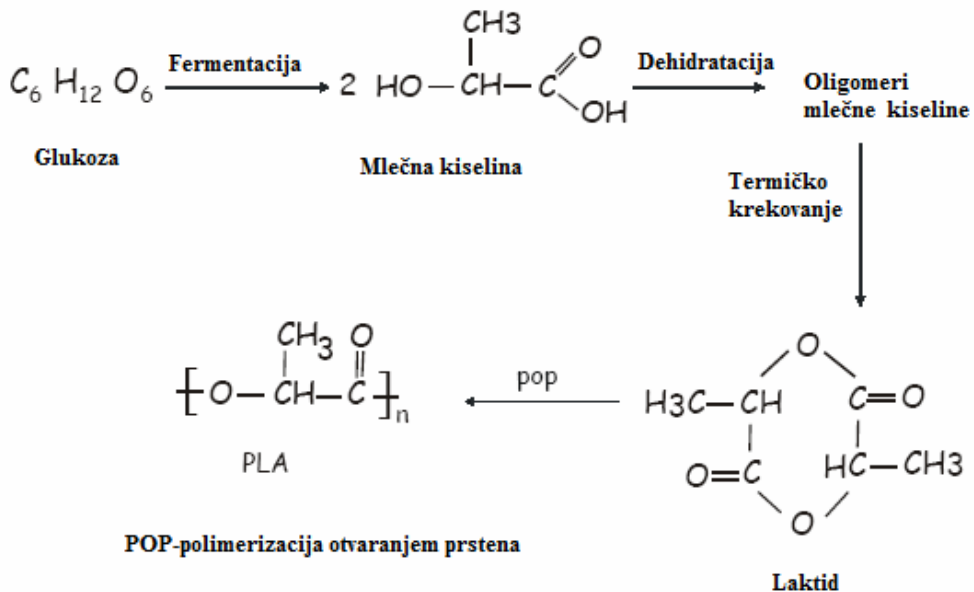


Slika 13. Procentualno uvećanje Jungovog modula u funkciji od zapreminskog udela malih čestica. Ukupan zapreminski udeo malih i velikih čestica je održavan na 20%[57]

2.5. STRUKTURIRANJE PREKURSORA OBNOVLJIVIH POLIMERA ZA NANO-KOMPOZITNE MATERIJALE

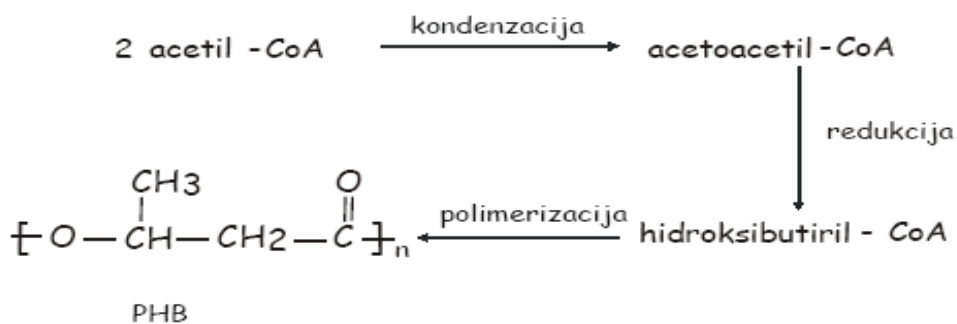
Mnogo pre otkrića sintetskih polimera, ustvari od početka života na Zemlji, u prirodi postoje različiti makromolekuli koji su sastavni deo živih organizama. Ne razmišljamo o njima na isti način kao o sintetskim polimerima «jer nisu rezultat ljudske genijalnosti». Naravno, to ne znači da su manje važni. Celuloza, škrob i lignin osnovni su konstitutivni elementi biljaka, RNA i DNA su komponente gena, enzimi omogućavaju hemiske procese u živim organizmima, kolagen je sastojak kože itd. Za drvo se može reći da je prirodni kompozit. Dakle, prirodnim polimerima smatraju se makromolekulski sklopovi, molekulske mase od nekoliko hiljada do nekoliko stotina hiljada daltona, koji se u prirodi nalaze kao delovi biljnih ili životinjskih tkiva. Za takve materijale kaže se da potiču iz obnovljivih izvora (eng. *renewable resources*). To su međusobno vrlo različiti i složeni spojevi. S obzirom na ponavljajuće jedinice u makromolekulu mogu se svrstati u nekoliko grupa: Polisaharidi, Lignin ili polimerni materijali na bazi koniferil alkohola, Proteini (belančevine) ili prirodni poliamidi, Prirodni kaučuk i Prirodne smole. Naravno, prirodni makromolekuli su i polinukleotidi tj. deoksiribonukleinska kiselina (DNA) i ribonukleinska kiselina (RNA), međutim ne smatraju se polimernim materijalima u pravom smislu. S obzirom na poreklo i način dobijanja polimerima iz obnovljivih izvora u širem smislu smatraju se još dve grupe polimera:

1) Polimeri proizvedeni klasičnom hemiskom sintezom iz monomera poreklom iz obnovljivih izvora [58] . Primer je polilaktid ili poli laktidna kiselina, (PLA), biopoliester sintetizovan iz mlečne kiseline. Monomer, mlečna kiselina, proizvodi se fermentacijom ugljenih hidrata, i kasnijom termičkom obradom daje laktid, ciklični dimer mlečne kiseline, koji polimerizuje u polilaktid, Slika 14.



Slika 14. Proces sinteze polilaktida

2) Polimeri sintetizovani u mikroorganizmima ili genetski modifikovanim bakterijama. Do danas ovu grupu čine uglavnom poli(hidroksi-alkanoati): poli(hidroksi-butirat), (PHB), Slika 15, poli(hidroksi-valerat) (PVA) i njihovi kopolimeri, a u toku su i istraživanja bakterijski sintetizovane celuloze.



Slika 15. Proces sinteze polihidroksi-butirata, (CoA-koenzim A)

Poput sintetskih polimera i prirodni polimeri retko se upotrebljavaju u izvornom obliku, već se za određene primene modifikuju ili im se dodaju različiti dodaci odnosno aditivi, kao što su punila, pigmenti, stabilizatori, omekšivači i kao takve smeše nazivaju se prirodni polimerni materijali. Aditivi, iako prisutni u relativno malim koncentracijama, bitno poboljšavaju jedno ili više svojstava pa se tako dobijaju upotrebljivi polimerni materijali u različitim industrijama (tekstilna,

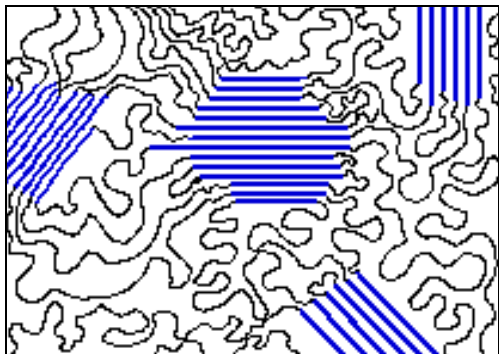
prehrambena, farmaceutska, kozmetička, ind. boja i lakova itd.). Neki prirodni polimeri već se prilikom izolacije iz sirovine dobijaju u modifikovanom obliku (kao npr. alginska kiselina u obliku alginata). Većina prirodnih polimera biološki je razgradljiva te se nazivaju **biopolimerima**. Prema ASTM-u (American Society for Testing and Materials) biopolimeri su polimeri koji se mogu razgraditi delovanjem mikroorganizama (bakterija, gljivica, algi) do ugljendioksida i vode u aerobnim, odnosno ugljendioksida i metana u anaerobnim uslovima u prihvatljivom vremenskom periodu (koji se razlikuje od polimera do polimera). Taj proces može uključivati i direktan uticaj kataboličkih enzima ili sporedno delovanje sekundarnih činilaca iz okoline na polimer, npr. promena pH. Na brzinu biorazgradnje utiču faktori okoline i karakteristike polimernog materijala (struktura, morfologija, kristaličnost, funkcionalnost, topljivost i molekulska masa). Neki sintetski polimeri takođe su biorazgradljivi, kao npr.: poli(kaprolakton) i poli(tetrametilenadipat-kotereftalat).

2.5.1. Struktura prirodnih polimera

Hemiski sastav, veličina molekula, konfiguracija i konformacija čine molekulsku strukturu polimera. Za razliku od sintetskih polimera koji imaju relativno jednostavnu strukturu, prirodni polimeri mnogo su kompleksniji makromolekuli. Jedan od razloga je taj što su osnovne konstitutivne jedinice složenije nego kod sintetskih polimera. Struktura podrazumeva konfiguraciju makromolekula, tj. prostorni razmještaj atoma ili grupa atoma oko jednog ugljenikovog atoma u molekulu koji je određen pri sintezi polimera i ne može se menjati bez raskidanja hemiskih veza i stvaranja novih; i konformaciju makromolekula što se odnosi na geometrijski oblik celog molekula i rezultat je rotacija oko pojedinih C- C veza zbog delovanja toplote ili postojanja sekundarnih veza među makromolekulima (vodonične veze, dipol-dipol veze i van der Waalove veze). Uopšteno, u polimerima međumolekulske sile relativno su velike jer se multipliciraju (uvećavaju) povećanjem broja konstitucijskih jedinica tj. povećanjem molekulske mase. Tako su npr. vodonične veze u nekim polipeptidima i celulozi jače od primarnih veza. Najčešći konformacioni oblici pojedinačnih makromolekula su: cik-cak konformacija, spiralna (helikoidna) konformacija ili heliks i statističko klupko (privlačne sile unutar makromolekula mnogo su jače od onih između makromolekula). Ukoliko sekundarne veze nastaju zbog postojanja privlačnih sila između atoma ili atomskih grupa unutar istog makromolekula tada se nazivaju

intramolekulske veze, a ako se sekundarne veze ostvaruju zbog postojanja privlačnih sila između atoma ili atomskih grupa susednih makromolekula tada se nazivaju intermolekulskim vezama. Povezivanje većeg broja makromolekula u polimernom sistemu rezultat je postojanja intermolekulskih veza, a njihov način povezivanja određuje nadmolekulsku strukturu. Ona može biti različitog stepena sredečnosti i to: amorfna i kristalna

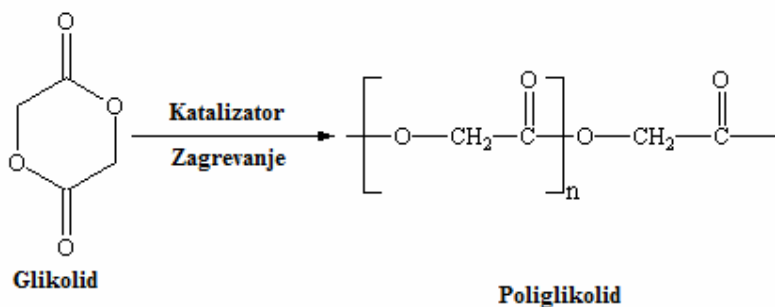
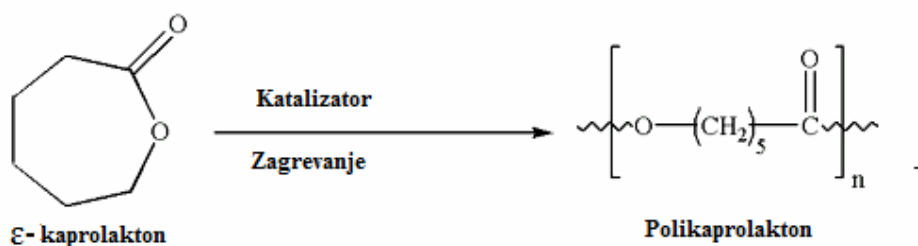
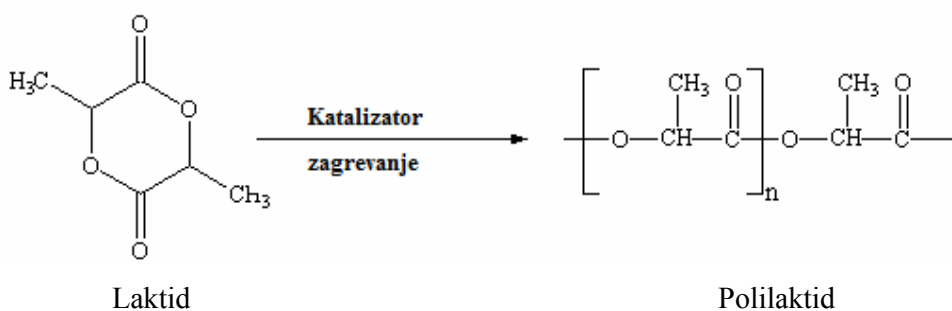
U amorfnom polimeru ne postoji sredečnost između makromolekula dok u kristalnom polimeru postoji sredečnost, tj. pravilnost u slaganju velikog broja makromolekula. Međutim, većina makromolekula, bilo prirodnih ili sintetskih, gradi samo delimično uređene strukture. Naime, kako su makromolekuli vrlo veliki, oni se u većini slučajeva slažu (pakuju) ne uniformno tako da formiraju sredečena ili kristalična područja raspoređena unutar nesredečene ili amorfne matrice gradeći **kristalni** polimer, Slika 16. Kristalične oblasti prikazane su plavom a amorfna crnom bojom. Potpuno amorfni polimer sastavljen je od potpuno sklupčanih i isprepletenih makromolekulskih lanaca.



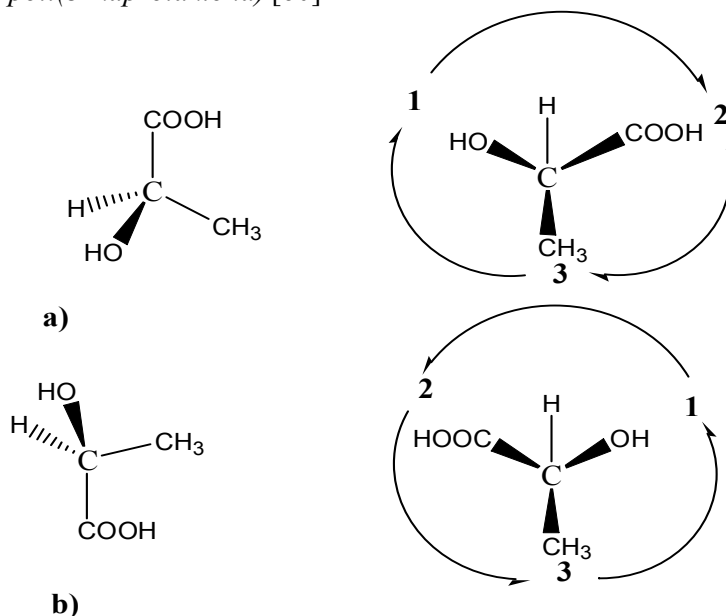
Slika 16. Tipična morfologija kristalastog polimera

U orijentisanom kristalnom polimeru kristalične i amorfne oblasti orijentisane su u istom smeru što sistemu daje veći stepen uređenosti. Nadmolekulska struktura određuje fizička i mehanička svojstva polimera. U odnosu na amorfne polimere, kristalni polimeri su tvrdi, žilaviji, manje prozirni, slabo ili pak u potpunosti nerastvorni u uobičajenim organskim rastvaračima. Na stepen kristaličnosti utiče: dužina osnovnog lanca, grananje osnovnog lanca, kao i intermolekulske veze. Stepenn kristaličnosti raste sa povećanjem dužine lanca, a smanjuje se sa povećanjem stepena grananja u makromolekulima, jer bočni lanci predstavljaju smetnje pri slaganju makromolekula. Intermolekulske veze doprinose povećanju kristaličnosti polimera [59].

Polimerni biomaterijali imaju veliku primenu u medicini zahvaljujući svojoj biokompatibilnosti, dizajniranoj fleksibilnosti, mogućnosti površinskih izmena, promenljivom dizajnu funkcionalnih grupa, maloj težini. Pored toga imaju i zadovoljavajuće mehaničke osobine i degradacijom ne grade biotoksične produkte. Mogu se podeliti na biodegradabilne i bionedegradabilne. Neki od biodegradabilnih polimera su polilaktid (PLA), poliglikolid (PGA), poli(laktid-ko-glikolid) (PLGA), kolagen, polikaprolakton, dok su primeri bionedegradabilnih polimera polietilen (PE), polietilenteraftalat (PET) i polimetilmetakrilat (PMMA) i prikazani su na Slici 17.



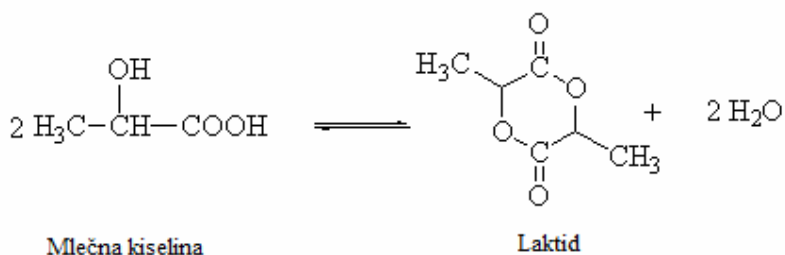
Slika 17. Šematski prikaz nastanka makromolekula polilaktida (PLA), poliglikolida (PGA) i poli(ϵ -kaprolaktona) [60]



Slika 18. Prikaz konfiguracije mlečne kiseline: a) R-konfiguracija i b) S-konfiguracija mlečne kiseline

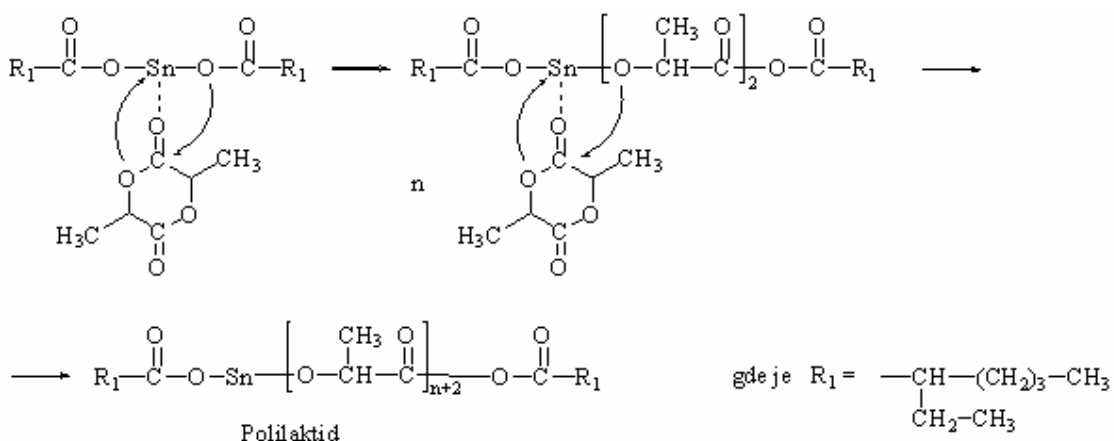
Na slici 18, dat je prikaz mogućih R i S konfiguracija mlečne kiseline. Direktnom kondenzacijom odgovarajuće alfa hidroksi kiseline mogu se dobiti samo polimeri sa malom molskom masom. Zbog toga, ciklični laktioni ili karbonati se koriste u polimerizaciji otvaranja prstena za dobijanje polimera velikih molarnih masa. Tako se polilaktid dobija polimerizacijom cikličnog diestra mlečne kiseline, *laktida*, koji nastaje u reakciji dva molekula mlečne kiseline, Slika 19.

Kako mlečna kiselina ima karboksilnu i hidroksilnu grupu, ona može učestvovati u reakcijama polikondenzacije.



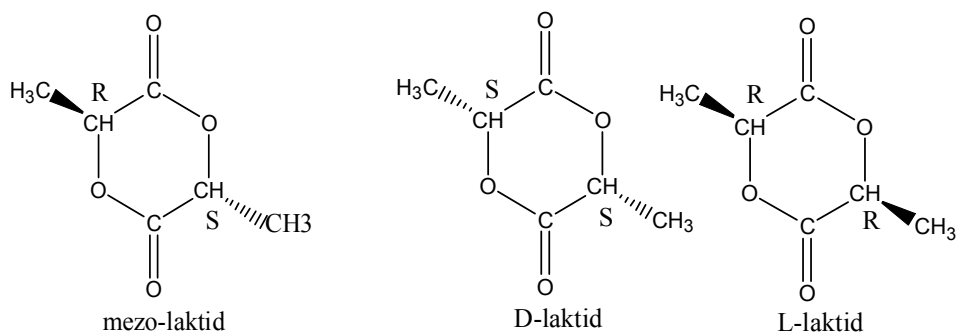
Slika 19. Šematski prikaz nastanka molekula laktida

Polimeri velikih molskih masa se dobijaju isključivo polimerizacijom otvaranjem prstena. Mehanizam sinteze polilaktida, Slika 20, prikazan je otvaranjem prstena i insertovanjem na organo-metalnim katalizatorima[61].



Slika 20. Mehanizam sinteze polilaktida (PLA)

Reakcija otvaranja prstena, kod sinteze konvencionalnim zagrevanjem, obično se izvodi na temperaturi oko 200-300 °C u visokom vakuumu. Kao inicijatori uglavnom se koriste metali ili metalni oksidi da bi ubrzali reakciju i minimizirali pirolizu snižavajući temperaturu reakcije. U ove svrhe mogu se koristiti metali ili njihove soli. Za dobijanje polimera za medicinske primene koriste se dve soli kalaja, kalaj(II)-hlorid i kalaj(II)-2-etilheksanoat. Kalaj(II)-2-etilheksanoat, koji se skraćeno naziva *kalaj-oktoat*, se pokazao kao veoma efikasan i u sprečavanju racemizacije za vreme polimerizacije. Potvrđen je od strane FDA (Food and Drug Administration, Washington DC) kao aditiv za hranu. Prikazi konfiguracionih struktura L-, D- i DL-laktida su dati na Slici 21.

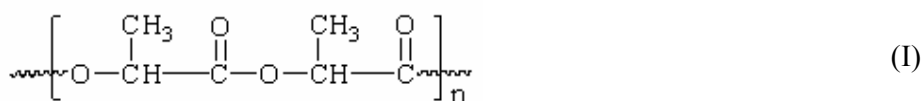




Slika 21. Konfiguracije L, D i mezo-laktida

2.5.2. Razvoj tehnika polimerizacije polilaktida

Sinteza polilaktida je, od samog njegovog otkrivanja, postala predmet različitih istraživanja, jer se dobijeni polimer mogao koristiti u najrazličitijim oblastima kao izuzetno pogodan materijal. Tehnike sinteze su usavršavane, i danas se usavršavaju, tako da je moguće dobiti polimere različitih željenih karakteristika. Ako se sintetiše polimer sa velikom zateznom čvrstoćom i malim modulom elastičnosti on se koristi kao hiruški konac, za tretman unutrašnjih rana. Ovo je i bila prva medicinska upotreba poli(laktida), još davne 1960. godine. Opšte formule poli(D,L-laktida) (I) i monomera laktida (II), date su na Slici 22.



Slika 22. Opšte formule poli(D,L)-laktida (I) i monomera laktida (II)

U literaturi su opisani brojni postupci sinteze poli(laktida), koji su vođeni klasičnim postupkom konvencionalnim zagrevanjem uz korišćenje nekog metala ili metalnog oksida da bi se ubrzala reakcija i minimizirala piroliza snižavajući temperaturu reakcije. Pomenuti postupci sinteze polilaktida (PLA) se sastoje od sledećih operacija:

- Rekristalizacija monomernog laktida, radi otklanjanja eventualnih nečistoća.
- Sušenje ampula u kojima će se vršiti polimerizacija, zato što u prisustvu i tragova vlage laktid hidrolizuje.
- Punjenje ampula smešom monomera i inicijatora i njihovo zatapanje pod vakuumom.
- Odvijanje polimerizacije na visokim temperaturama, uobičajeno 100 –130⁰C, nekada i do 280⁰C, u vremenu 20 - 30 h, nekada i preko 50 h.

- Precipitacija dobijenog polimera iz rastvora pomoću nerastvarača, radi otklanjanja zaostalog monomera i inicijatora.
- Sušenje u vakuumu.

Sinteza polilaktida sa SnCl_2 , kao katalizatorom može da se izvodi pod uslovima mikrotalasne sinteze. Polimerni laktid se dobija iz cikličnog dimera mlečne kiseline, laktida, polimerizacijom otvaranjem prstena. Tradicionalan način sinteze zahtevao je rigorozne uslove: visok vakuum, dugo vreme polimerizacije i utrošak velike količine energije. U novije vreme radi se na prevazilaženju pomenutih problema korišćenjem mikrotalasa pri sintezi polimera. Oblasti polimerizacije u kojima se primenjuje mikrotalasna sinteza i koje se intenzivno ispituju su step-growth polimerizacija, ring-opening polimerizacija kao i radikalna polimerizacija. Zagrevanje mikrotalasa omogućava drastično smanjenje vremena polimerizacije, čak na svega 10 min, uz dobijanje polimera velikih molekularskih masa. Snaga mikrotalasa korišćena u sintezi, 150W, je višestruko manja od snage koje se koriste u drugim polimernim sintezama i koje se kreću čak do 800W. Temperatura reakcije, oko 105°C, je takođe manja od temperatura primenjenih u konvencionalnom načinu zagrevanja gde je primenjena temperatura prelazila čak 150°C. S obzirom na veliku brzinu raspada inicijatora u mikrotalasnoj sintezi, ispod 1 min, ispitan je i uticaj količina dodatog katalizatora na prinos i brzinu reakcije polimerizacije. Eksperimentalni podaci pokazuju da se mikrotalasnom sintezom mogu dobiti polimeri velikih molekularskih masa sa uskom raspodelom. Polimeri koji se baziraju na mlečnoj kiselini, u prošlosti, su zavrđivali veliku pažnju na polju medicinskih primena zato što se taj poliestar u telu degradira jednostavnim hidrolizom na estarsku osnovu i neškodljivu i netoksičnu komponentu pa predstavlja „environment-friendly“ materijal. Proizvod degradacije je ili bio izlučen kroz bubrege ili bio eliminisan kao CO_2 i H_2O preko dobro poznatog biohemijškog puta. Od mnogobrojnih primena u medicini, trebalo bi pomenuti upotrebu kao fiksatora fraktura, hirurškog konca za unutrašnje zašivanje rana, različitih vrsta implanata, kao sistema za ciljanu raspodelu ili kontrolisano oslobađanje lekova i druge. Komercijalni PLLA se uglavnom dobija termičkom, ring-opening polimerizacijom (ROP) laktida, i postupak obuhvata dva koraka. Prvi korak u sintezi je direktna kondenzacija kiseline u oligo-laktid otklanjajući vodu, koristeći zagrevanje i vakuum. Iz oligomera se primenom vakuuma i katalizatora dobija ciklični diestar mlečne kiseline, laktid. Sledeći korak je reakcija otvaranja prstena u kojoj se dobijaju polimeri visokih molarnih masa. Ovaj proces se može voditi katjonskim, anjonskim i nejonskim mehanizmom insertovanja. Ova dva koraka traju veoma dugo (4-6 h, sa prinosom od oko 20-30% pa čak i do 155 h sa prinosom od 75%) i zahtevaju veliku količinu energije, tako da ova tehnika

sinteze obično obuhvata komplikovanu proceduru i nije ekonomična, međutim ovaj problem se može uspešno rešiti korišćenjem mikrotalasa u sintezi poli(DL)laktida. Mikrotalasni postupak skraćuje vreme polimerizacije na svega 5-30 min uz primenu snage od 150 W. Danas se mnoga istraživanja fokusiraju na mikrotalasnoj tehnologiji zbog velike ekonomičnosti, efikasnosti i homogenosti zagrevanja. Sa reakcionim vremenom od svega 6 min, superapsorbujuća smola je sintetisana od strane Wang mikrotalasnom iradijacijom. I laktidna kiselina i njeni oligomerni su polarna jedinjenja tako da izuzetno dobro apsorbuju mikrotalasnu energiju što rezultuje u gotovo trenutnom povećanju temperature. Korišćenje mikrotalasnog zračenja kao alternativnog izvora zagrevanja postaje sve popularnije u hemiji. Danas, skoro sve organske i farmaceutske laboratorije su opremljene mikrotalasnim reaktorima. Mikrotalasno zračenje, zbog svojih specifičnosti, ima brojne prednosti u odnosu na konvencionalno zagrevanje: homogeno zagrevanje reakcione smeše izuzetno velika energija prenosa u jedinici vremena (efikasno zagrevanje), poboljšanje reakcionog prinosa, mogućnost velikog ubrzanja procesa, sinteza bez korišćenja velikih količina rastvarača. Danas je otkriven novi postupak sinteze *poli(D)laktida*, *poli(L)laktida* i *poli(D,L)laktida*, opšte formule I, polazeći od monomera *D laktida*, *L laktida* ili *D,L laktida*, opšte formule II, Slika 25, uz korišćenje mikrotalasnog polja frekvencije od 2.45 GHz, snage od 5 W do 300 W, na konstantnoj temperaturi 100 do 130⁰C, vreme izvođenja sinteze 5 min do 2 h, polimerizacijom otvaranjem prstena u prisustvu katalizatora kalaj(II)-oktoata (kalaj(II)-2-etilheksanoata) ili kalaj(II)-hlorida

Metode koje se koriste za procesiranje polimera mogu značajno da utiču na morfologiju dobijenih čestica. Polimerni materijali mogu graditi mikro/nano sfere, filmove, cilindre, štapiće itd. Morfologija polimera je veoma značajna, jer određuje mogućnost njegove primene. Pokazano je da je za materijale koji imaju primenu u kontrolisanoj dostavi lekova i reparaciji i rekonstrukciji koštanog tkiva najpoželjnija je sferna morfologija čestica. Kada je reč o formiranju materijala za reparaciju i rekonstrukciju koštanog tkiva sferan oblik čestica omogućava najgušće pakovanja i formiranja gustih, čvrstih struktura što doprinosi mehaničkim karakteristikam

a. Osim toga, kod kontrolisane dostave lekova morfologija čestica utiče na kinetiku otpuštanja inkapsuliranog leka. Primećeno je da je najefektivnija u slučaju otpuštanja leka iz polimernih sfernih čestica nanometarskih dimenzija zbog njihove brže degradacije u poređenju sa većim sfernim česticama kao i velike i pravilne slobodne površine sfera koja omogućava ravnomerno otpuštanje medikamenata.

2.5.3. Primena biodegradabilnih polimera

Svaki živi organizam je prirodno sastavljen iz ogromnog broja različitih biomaterijala koji imaju sebi svojstvenu funkciju unutar složenog mehanizma kakav je organizam i doprinose odvijanju i sinhronizaciji bioloških procesa. Pored prirodnih biomaterijala postoji i veliki broj veštačkih koji su sintetisani u nameri da oponašaju sastav, strukturu, osobine i funkcije prirodnih biomaterijala. Mera u kojoj je ova sličnost postignuta određivaće način na koji će organizam prihvatiti ovaj materijal odnosno potencijalnu aplikativnost sintetisanog materijala. Da bi materijal bio primenljiv u živom organizmu neophodno je da ispunjava određeni niz kriterijuma kako bi bio kompatibilan sa njim. Biokompatibilnost materijala, u najširem smislu, podrazumeva da se nakon njegove primene ne javlja nikakav imunološki odgovor organizma i predstavlja veoma važnu svojstvo koje se detaljno ispituje pre kliničke primene materijala. Nakon pozitivnog prihvatanja materijala od strane organizma, odnosno biokompatibilnosti, sledeća važna stavka koju materijal mora da ispuni je bioaktivnost. Pod ovim terminom se podrazumeva da materijal ima pozitivnu interakciju ili efekat na neku vrstu živih ćelija odgovarajućeg tkiva, bilo da se radi o bioaktivnom materijalu koji je dizajniran tako da reaguje sa okolnim ćelijama, ili pak bioinertnom materijalu koji na svojoj površini mora da ima aktivnu komponentu kako bi bio pozitivno prihvaćen od organizma. Ovo svojstvo sa sobom povlači sledeći zahtev podobnosti biomaterijala - netoksičnost. Interakcija biomaterijala sa zdravim ćelijama mora biti isključivo farmakološka i ne sme da prouzrokuje smrt, oštećenje, inflamaciju ili mutaciju zdravih ćelija (akcent je na zdravim ćelijama, obzirom na činjenicu da postoji grupa biomaterijala, kao što su »smart« sistemi za kontrolisanu dostavu lekova, namenski dizajnirana tako da uništava ćelije patoloških tkiva kao što je kancerozno).

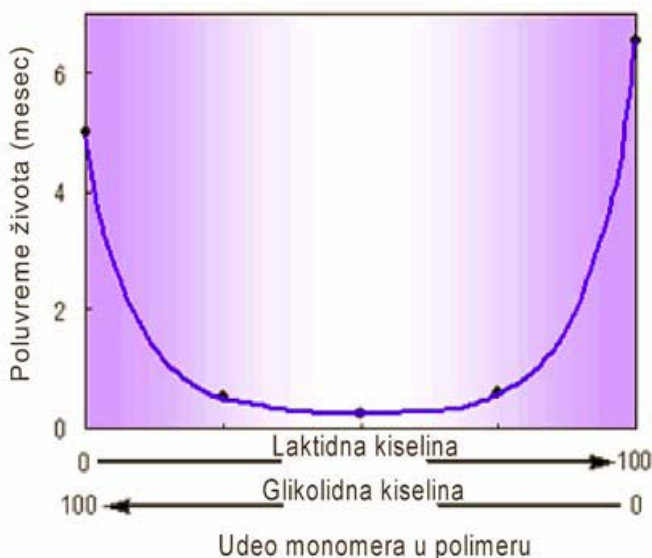
Danas se biomaterijali intenzivno istražuju i unapređuju u okviru nauke o biomaterijalima što i doprinosi njihovoj intenzivnoj primeni u različitim oblastima kao što su: reparacija i rekonstrukcija kostiju, izrada dentalnih implanata, rekonstrukcija krvnih sudova i srčanog mišića, kontaktna sočiva, implantati u estetskoj hirurgiji, nosači medikamenata za kontrolisanu dostavu itd. U toku poslednje dve decenije veliki napor je uloženo u cilju dizajniranja biokompatibilnih i biodegradabilnih materijala koji bi imali biomedicinsku aplikaciju. U polju biomedicine, glavni cilj razvoja ovih materijala je njihova upotreba u ljudskom organizmu kako za merenje, obnavljanje i unapređivanje fizioloških funkcija, tako i za očuvanje, održavanje života i poboljšanje njegovog kvaliteta. Veoma dobre rezultate i veliku aplikativnost u ovom polju dali su biokompatibilni polimeri. Biokompatibilni polimeri se danas najintenzivnije koriste kako za formiranje kompozitnih materijala za reparaciju i rekonstrukciju koštanog tkiva, tako i u

farmaceutskoj industriji kao nosači za kontrolisanu dostavu lekova. Kako bi bili medicinski primenljivi, ovi materijali pored biokompatibilnosti moraju da pokazuju i niz drugih svojstava kao što su bioaktivnost, netoksičnost, mogućnost sterilizacije i kontrolisana stabilnost ili degradacija pod određenim biološkim uslovima- biodegradabilnost. U većini slučajeva degradabilnost je vrlo važno svojstvo polimera jer ono može predstavljati prednost primene ovog materijala u odnosu na ostale. Biokompatibilnost polimera obično definišu njegovi degradacioni produkti. Veliki broj prirodnih, sintetičkih i biosintetičkih polimera su biodegradabilni. Polimeri zasnovani na C-C lancima su u najvećem broju biološki nedegradabilni, dok polimeri sa heteroatomskim lancima uglavnom pokazuju biodegradabilnost. Zato se u bioinženjeringu polimera teži dizajniranju polimernih lanaca sa hemijskim vezama poput nezasićenih, estarskih i amino grupa, kako bi se postigla što bolja degradabilnost. Mehanizam degradacije podrazumeva hidrolizu ili enzimsku razgradnju polimernih lanaca. Mikroorganizmi mogu da iniciraju mehanička, hemijska ili enzimska oštećenja polimera u organizmu u toku prirodnog životnog procesa koji podrazumeva ishranu i varenje. Neke od trenutno najintenzivnije proučavanih grupa polimera za biomedicinsku (hirurški materijal, implantati, punioci, veziva) i farmaceutsku aplikaciju (kontrolisana dostava lekova, proteina, gena) su biodegradabilni poliestri: polilaktidi (PLA), poliglikolidi (PGA) kao i njihovi kopolimeri (PLGA). Oni pripadaju grupi novih sintetičkih biodegradabilnih polimera sa kontrolisanom biodegradabilnošću, odličnom biokompatibilnošću i visokom sigurnošću (netoksičnošću). Jedini nedostatak ovih polimera, kada je reč o određenim primenama, je izražena hidrofobnost koja se rešava sintezom PLGA-PEG trimera. Za razliku od PLA i PGA, koji su homomeri, PLGA je heteromer i njegova svojstva su data u Tabeli 2.

Tabela 2. Svojstva i primena PGA; PLA; PLGA

Polimer	Kristalnost	T_g (C ⁰)	Brzina degradacije	Tipična primena
PGA	Visokokristalan ($T_m = 225-230$ C ⁰)	35-40	2-3 meseca	Hirurški konac
L-PLA	Semikristalan ($T_m = 173-178$ C ⁰)	60-65	>2 godine	Fiksacija preloma, augmentacija ligamenata
D,L-PLA	Amorfan	55-60	12-16 meseci	Kontrolisana dostava lekova
PLGA	Amorfan	45-55	1-6 meseci	Hirurški konac, zubni implantati, sfere za kontrolisanu dostavu lekova, fiksacija frakture

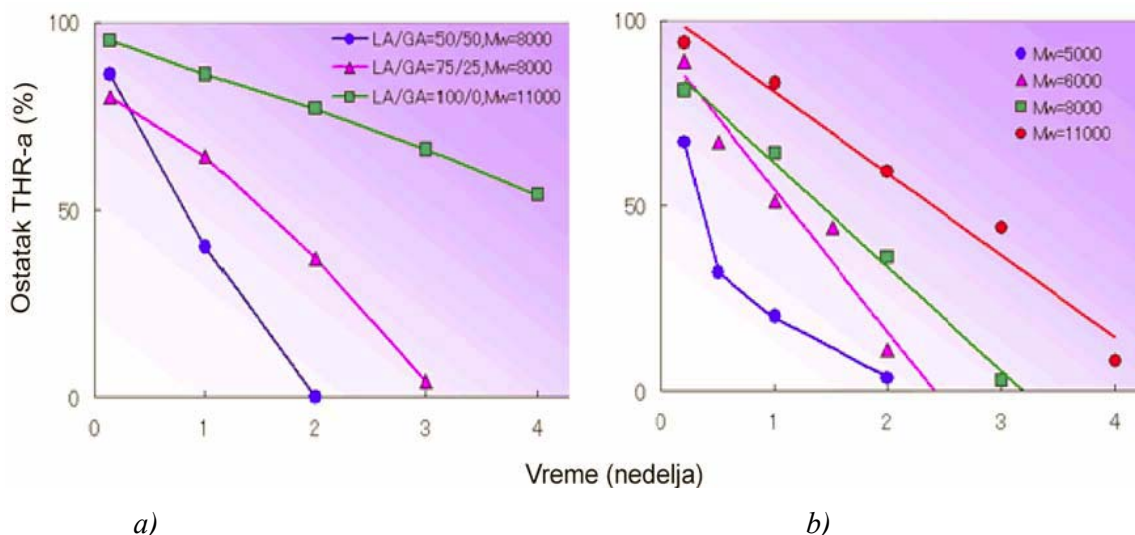
Neke od razlika odnose se na kristalnost, rastvorljivost, temperaturu prelaska u staklasto stanje T_g , degradaciju koje uslovljavaju način primene. Naime, svi PLGA polimeri imaju veoma nisku kristaliničnost. Temperatura ostakljivanja im je na $45-55^{\circ}\text{C}$ i rastvorni su u mnogim rastvaračima poput acetona, etil-acetata, tetrahidrofurana i hlorisanih organskih rastvarača. Degradacija PLGA se dešava procesom hidrolize u vodi i produkti degradacije su odgovarajuće kiseline (mlečna i glikolna) koje su inače prirodni produkti metabolizma ljudskog organizma i mogu biti uključene u prirodne metaboličke procese koje će omogućiti njihovo izbacivanje iz organizma. Ova osobina ga čini sigurnim za "in vivo" primenu. Degradacija PLGA se u organizmu menja zavisno od monomernog sastava. Kada sastav monomera odgovara odnosu 50:50 kinetika degradacije je najbrža, pri čemu se ova brzina sa povećanjem količine glikolidnog ili laktidnog monomera značajno usporava, Slika 23.



Slika 23. Poluvreme života PLGA kopolimera sa različitim sastavom laktidnih i glikolidnih monomera implantiranih u tkivo pacova

Primer koji potvrđuje kinetiku degradacije PLGA je kapacitet otpuštanja mikroinkapsuliranog tireotropin otpuštajućeg hormona (TRH). Na slici 24 a) je jasno pokazano da je količina zaostalog hormona inkapsuliranog u polimerima sa različitim odnosom monomera nakon jednakih

vremenskih intervala različita, odnosno da je brzina otpuštanja ovog hormona najveća u slučaju PLGA 50:50.



Slika 24. Krive otpuštanja TRH hormona iz PLGA mikrosfera sa različitim monomernim sastavom (a). Uticaj raspodele molekulskih masa na krive otpuštanja TRH hormona iz mikrosfera PLGA 75:25 (b)

Brzina degradacije PLGA je pored sastava usko vezana i za raspodelu molekulskih masa. Na slici 31 b) je pokazan primer brzine otpuštanja TRH hormona enkapsuliranog u PLGA različitih raspodela molekulskih masa. Jasno se može videti da su najveća brzina degradacije i najveća efikasnost otpuštanja hormona prisutni kod polimera nižih molekulskih masa. Kao što je već navedeno poli(laktid-ko-glikolid) može da se koristi za reparaciju koštanog tkiva. Trenutno postoji veoma veliki broj materijala koji su posledica dugogodišnjeg rada na ispunjavanju svih potrebnih zahteva kako bi materijal bio podesan za reparaciju i rekonstrukciju prirodnog koštanog tkiva. Pored već navedenih svojstava biokompatibilnosti, bioaktivnosti i netoksičnosti, ovaj materijal bi trebalo da ispunjava veoma stroge zahteve koji se tiču mehaničkih osobina kako bi izdržao sva opterećenja i bio odgovarajuća potpora organizmu isto tako dobro kao i prirodne kosti. Svi materijali koji su do danas razvijeni za ovu namenu mogu se podeliti na keramičke, polimerne, metalne i kompozitne. Grupa materijala koja najviše obećava zbog svojih osobina su organsko-neorganski kompoziti, hibridni i nanokompozitni materijali koji uključuju kombinaciju polilaktida, poliglikolida, poli(laktid-ko-glikolida) i drugih bioresorbilnih polimera sa biokeramičkim materijalima poput hidroksiapatita (HAp), 3-kalcijum-fosfata (TCP) ili bioaktivnog stakla. Klasifikacija ovih materijala sa nekoliko najvažnijih primera data je u Tabeli 3.

Tabela 3. Klasifikacija biomaterijala za reparaciju koštanog tkiva

	Metali ili legure	Keramika	Polimer	Kompozit	Nano-kompozit
Glavne meh. osobine	Young-ov modul 110-210 GPa, zatezna čvrstoća 300-1274 MPa; Kompresivna čvrstoća 550-860 MPa; Zamor materijala 200-600 MPa	Young-ov modul 80-390 GPa, zatezna čvrstoća 0,05 -0,4 MPa; Kompresivna čvrstoća 0,4-3,9 MPa; Zamor materijala 0,7-12 MPa	Young-ov modul 0,4-2,85 GPa, zatezna čvrstoća 16-61 MPa;	Zavise od vrste kompozita	Zavise od vrste nano- kompozita
Prednosti	Jaki, čvrsti i elastični	Otporni kada su obloženi, bioinertni (Al_2O_3), Bioaktivni /HA P, biokeramika), Bioresorbilni (TCP)	Fleksibilni, elastični, Površinski promenljivi, promenljivih grupa	Jaki, dizajnirano fleksibilni, mehanički pouzdana	Velika slobodna površina, reaktivni, relativno jakih međupovršinskih veza, dizajnirane fleksibilnosti, pružaju mehaničku pouzdanost
Mane	Gusti, mogu da korodiraju	Lomljivi, slabe istegljivosti , Meki I neotporni	Slabi, toksičnost nekih produkata degradacije	Osobine mogu biti različite zavisne od sintetske metode	Nema dovoljno optimizovane tehnike za procesiranje materijala
Primena	Koštane pločice, veštačka srž za koštane implante, dentalni mostovi, zubne proteze	Veštački kuk i srž kostiju, Koštani filer, orbialni i alveolarni implant, maksilofacijalna re konstrukcija	Porozni deo koštanog tkiva, koštana veziva, Koštane pločice, koštani I zubni fileri, kontrolisana dostava lekova	Porozni deo koštanog tkiva, Koštane regenerativne membrane, kontrolisana dostava lekova	Veliki deo ortopedije, tkivno inženjerstvo, kontrolisana dostava lekova
Primeri	Ti, Ti legure, Nerdajući čelik, Co-Cr legure	Al_2O_3 , ZrO_2 , Biostaklo, TCP HAp	Kolagen, želatin, PLA, PGA, PLGA, PCL, PMMA	HAp / kolagen HAp/ želatin HAp/ PLGA HAp / PLLA Hap /PE	n-Hap/kolagen n-Hap/želatin n- Hap/PLLA n- Hap/PLGA

PLA je značajan i zato što može biti proizveden od kukuruza (za 1kg PLA potrebno je 2,5kg kukuruza) pšenice ili šećerne trske, a iako je materijal još uvek ograničene primene, njegove su mogućnosti velike i može se očekivati njegov porast na tržištu ambalaže.

PLA se raspada na CO₂, vodu i biomasu u kontroliranim uvjetima kompostiranja za manje od 90 dana. No kontrolirani uvjeti kompostiranja su u pogonima gde se biljni otpad razgrađuje posredovanjem mikroorganizama u gnojivo, a temperatura komposta doseže i 140 °C tokom 10 dana uzastopno. U uslovima neregulisanog kompostiranja, odnosno na odlagalištu, pretpostavlja se da bi se PLA boca ponašala kao PET boca, odnosno razgrađivala bi se od 100 do 1 000 godina[62]. Zasićena ulja sadrže prevashodno palmitinsku i stearinsku kiselinu. Nezasićena biljna ulja kao što su npr. ricinusovo, sojino, suncokretovo ili ulje uljne repice, sadrže različite nezasićene kiseline. Polimlečna kiselina - polilaktid (PLA) u poslednje vreme sve više dobija na značaju. Razlog tome leži u njenim dobrim svojstvima, koja su uporediva sa nekim sintetskim polimerima, kao i potpunoj biodegradabilnosti i biokompatibilnosti. Do sada su prijavljena 173 patenta za proizvodnju PLA od kojih je 10 već slobodno za korišćenje. Deset firmi u svetu iz pet razvijenih zemalja (USA, Japan, Nemačka, Holandija i Finska) se bavi proizvodnjom PLA. Nažalost cena PLA je još uvek dosta visoka i onemogućava široku primenu ovoga proizvoda.

PLA se najviše koristi u medicini i farmaciji, kao i za izradu biorazgradivih folija, različitih posuda za jednokratnu primenu i specijalnih lepila. Polimlečna kiselina se sintetizuje polikondenzacijom mlečne kiseline, koja se dobija mikrobiološkim postupkom iz obnovljivih sirovina kao što su žitarice, krompir, šećeri ili melasa. Pre kratkog vremena firma INVENTA-FISCHER je razvila rentabilan kontinualni postupak mikrobiološke sinteze mlečne kiseline. Polazna sirovina može da bude svaka materija koja sadrži skrob, koji se na početku hidrolizuje do glukoze koja se mikrobiološkim procesom prevodi u natrijum-laktat. Prečišćavanjem natrijum-laktata dobija se mlečna kiselina koja se zatim dimerizuje u L-laktid, koji može da polimerizuje uz otvaranje prstena i daje poliaktid. Za razliku od polikondenzacije mlečne kiseline L-laktid polimerizuje vrlo brzo tako da se polimerizacija može izvoditi i u ekstruderu kod koga je vreme zadržavanja L-laktida u ekstruderu samo 7 minuta. Cena polilaktida dobijenog ovim postupkom u pogonu kapaciteta samo 3000 t/godina iznosi 2,15 dolara/kg. U pogonu sa kapacitetom od 100000 t/godina cena bi pala na 1,20 dolara/kg polilaktida. Ova cena je konkurentna ceni sličnih polimera na bazi nafte. To će sigurno doprineti da u bliskoj budućnosti značajno poraste potrošnja PLA .

2.6. ELASTOMERNI NANO-KOMPOZITNI MATERIJALI

Elastomeri su umreženi polimeri koji imaju niske vrednosti modula elastičnosti i poseduju svojstvo velikih povratnih deformacija na temperaturi primene. Elastomeri nastaju u procesu umrežavanja, tokom kojeg se prekursori mreža, a najčešće makromolekuli kaučuka, spajaju hemijskim ili fizičkim vezama u prostorno umreženu trodimenzionalnu strukturu, sam proces nastajanja čvorova u polimernoj mreži se naziva umrežavanje. Parametri preko kojih se može definisati nastala polimerna mreža su: prosečne molske mase lanaca mreže, prosečni broja čvorova mreže po jedinici zapremine, prosečne funkcionalnosti čvorova, broja elastično aktivnih lanaca mreže po jedinici zapremine. Niski moduli elastičnosti i velike povratne deformacije su svojstva elastomera koja omogućavaju njihovu upotrebu u mnogim granama industrije. Dalji razvoj elastomernih materijala zasniva se na istraživanjima za poboljšanje nekih svojstava za određenu primenu. Uobičajeni sastav umrežavajućeg sistema (smeše, eng. compound) sadrži: kaučuke kao prekursore mreža, punila, ubrzivače i aktivatore, kao i aditive koji olakšavaju preradu i poboljšavaju svojstva pri starenju. Na primer, komercijalni automobilski pneumatik sadrži više od deset različitih smeša kaučuka razvijenih za specifičnu namenu za određene delove pneumatika. Najčešća uloga punila je da ojačaju umrežene materijale pod uslovom da su visoko aktivna. Neaktivna punila nemaju uticaj na mehaničke svojstva umreženog materijala (elastomera), ali utiču na druga svojstva kao što su: boja, zapremina, apsorpcija svetlosti i zvuka. Postoji samo nekoliko primena elastomera bez punila (eng. gum). Elastomerni materijali koji su veoma zastupljeni u mnogim proizvodima industrije (npr. automobilski pneumatici, su takođe elastomeri u čiji sastav su uključeni i dodaci). Prilikom ojačanja elastomernih materijala aktivnim punilima dolazi do povećanja modula elastičnosti i do poboljšanja ključnih osobina kao što su kidanje i zatezna snaga, kao i otpor na abraziju. Efekat ojačanja aktivnim punilima značajan za dinamičko-mehanička svojstva elastomera i za ponašanje proizvoda od elastomernih materijala u dinamičkim uslovima rada. Sa aspekta strukture i sastava elastomeri se svrstavaju u posebnu grupu materijala. Najčešći prekursori mreža za elastomere su kaučuci, prirodnog ili sintetskog porekla. Gumolika elastičnost je fizičko stanje kojim se elastomerni materijali odlikuju zbog mogućnosti nastanka velikog broja konformacija. Elastomeri imaju sposobnost velikih povratnih deformacija usled entropijske prirode njihove elastičnosti. Glavna pokretačka sila razvoja industrije polimernih materijala je želja da se dobije bolji proizvod po minimalnoj ceni. Razvoj novih polimera zahteva velike investicije, radi dobijanja željenih osobina za uspešnu primenu, stvorila se ideja o mešanju polimera. Mešanje termoplasta se primenjuje tek od skora, dok se elastomerni materijali na bazi smeša kaučuka koriste već dugo. U zavisnosti od strukture polaznih sirovina proističu specifična svojstva ovih materijala koja su našla primenu u različitim granama industrije.

Kompatibilnost makromolekula je osnovna karakteristika umreženog materijala na bazi više vrsta kaučuka. Redak je slučaj termodinamičke kompatibilnosti, jer su polimeri kompatibilni jedino u slučaju kada je slobodna energija mešanja dva ili više polimera negativna. U praksi je vrlo redak slučaj da se prilikom mešanja polimera dobije jednofazni sistem, zbog činjenice da je mešanje makromolekula kaučuka endotermna reakcija. Pored termodinamičke kompatibilnosti postoji i tehnička kompatibilnost koja je postignuta ako fizičko-mehanička svojstva umreženih materijala zadovoljavaju zahteve postavljene za dati proizvod i garantuju njegovu eksploataciju. Da bi dva kaučuka bila kompatibilna potrebno je da: parametri rastvorljivosti kaučuka budu približno jednaki, da temperature prelaza u staklasto stanje budu približno iste, da se viskoznost kaučuka mnogo ne razlikuju, da se kaučuci dobro disperguju, da se srednje molekulske mase kaučuka mnogo ne razlikuju, da se raspodela molekulskih masa kaučuka mnogo ne razlikuje, da kaučuci imaju slične molekulske strukture. U sastav smese za dobijanje elastomernog materijala pored kaučuka i umrežavajućeg sistema umešavaju se i brojni dodaci (aditivi) u cilju popravljivanja fizičko mehaničkih svojstava, smanjenja cene koštanja i postizanja specifičnih svojstava konačnih materijala. Često se zahteva skup određenih fizičko-mehaničkih svojstava koja mogu biti u suprotnosti. Na primer, od smese za pneumatike se zahteva da bude meka i elastična da bi mogla da se prilagodi površini puta. Istovremeno se očekuje da bude dovoljno kruta i jaka da bi nosila opterećenje i da bi bila otporna na abraziju kako bi joj se produžio radni vek. Različiti elastomerni materijali se različito ponašaju i različito odgovaraju na napon. Mešanje odabranih vrsta (tipova) kaučuka se praktikuje kako bi se dobio umreženi materijal traženog skupa kontradiktornih osobina [63,64,65,66,67]. Imajući u vidu širok spektar kaučuka, umrežavajućih sistema i ostalih dodataka, proces projektovanja sirovinskog sastava elastomernih materijala je složen postupak i zahteva pažljiv izbor svih navedenih komponenata. Svojstva smese su u direktnoj zavisnosti od: sirovinskog sastava preko koga se utiče na tehnološka i fizičko-mehanička svojstva i efikasne tehničke kontrole kojom se postiže stalnost kvaliteta i ekonomičnost proizvodnje. Čest je slučaj da se usled težnje za dobijanjem željenih osobina prave smeše od dva ili više kaučuka koji se međusobno nemešljivi. Takve smeše podležu faznom odvajanju uz slabu adheziju između matrične i dispergovane faze. Baš iz tih razloga neophodno je izvršiti kompatibilizaciju smeše ili dodavanjem još jedne komponente (kompatibilizatora) ili se poboljšanjem interakcije dve različite vrste makromolekula hemijskim ili mehaničkim putem. Silicijum (IV) oksid (ili neko drugo mineralno punilo) često se koristi kao kompatibilizator za nemešljive smese kaučuka. Elastomerni materijali koji se koriste za proizvodnju pneumatika i proizvoda vezanih za njih čine oko 70% proizvoda od kaučuka. Pneumatik predstavlja složen proizvod koji ima više komponenata od kojih

je svaka izrađena od elastomera na bazi smeša različitih kombinacija kaučuka. Iako se koriste već više od sto godina još uvek postoje tri glavna tipa pneumatika:

1. pneumatik sa dijagonalnim slojevima – koji se sastoji od ojačanih rebrastih tkanina koje se prostiru dijagonalno od stezača do stezača i koje se slažu u slojevima
2. pneumatik sa dijagonalnim kaišem – koji je konstruisan pomoću konstrukcije zakošene pod uglom i sa graničnim pojasom po obimu ispod gazećeg pojasa
3. radijalni pneumatik – koji ima naslage rebrastih tkanina koje se prostiru od stezača do stezača. One su prekrivene pojasom koji se sastoji od više slojeva

Pregledom najnovije literature iz oblasti elastomernih materijala uočava se razvoj elastomernih materijala na bazi blendi kaučuka, a pravi izazov predstavlja upotreba tzv. termoplastičnih elastomera. Trodimenziona struktura kod umreženih elastomera na bazi jedne ili više vrsta kaučuka nastaje hemijskim vezivanjem lanaca makromolekula. Dok kod termoplastičnih elastomera čvorovi mreže nastaju fizičkim vezama. Veze nastale hemijskim vezivanjem su ireverzibilne, a one nastale fizičkim putem se mogu raskidati bez hemijske degradacije lanca. Zbog toga su termoplastični materijali pogodni za reciklažu.

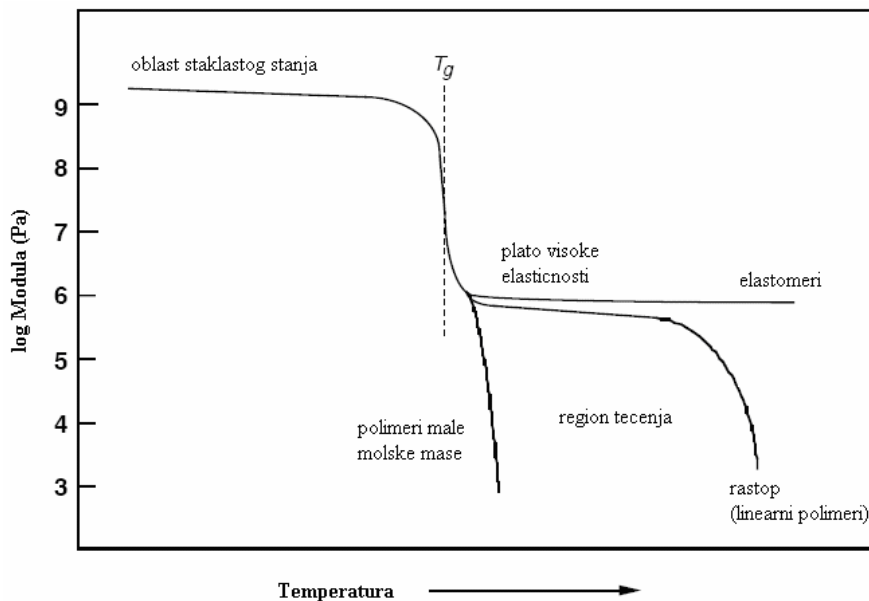
Naučna istraživanja ukazuju na to da je moguće projektovati željena svojstva koristeći struktuiranje na nekoliko nivoa. Ako se željena svojstva dobijaju kombinacijom različitih tipova elastomera ili kombinacijom matrice i punila, struktuiranje je vršeno na nivou nadmolekulske strukture. Projektovanje umrežene strukture preko hemijskih ili fizičkih čvorova je sledeći nivo struktuiranja, pri čemu je topologija čvorova određena njihovom funkcionalnošću kao i dužinom lanaca između dva čvora. Elastičnost lanca na nivou hemijske strukture makromolekula je moguće projektovati molekulskim inženjeringom. Uslovna podela projektovanja sirovinskog sastava elastomernih materijala može biti izvršena na dva nivoa[68]: izbor osnovnih uobičajenih receptura i modifikacija i optimizacija osnovnog sirovinskog sastava. Izbor osnovne recepture se sastoji u sledećem: određivanju minimalnog broja sastojaka i njihovog približnog odnosa, izboru tehnologije izrade, prerade i načina umrežavanja, a radi dobijanja najboljeg odnosa između fizičko-mehaničkih, tehnoloških i ekonomskih pokazatelja. Sirovine za izradu elastomernih smesa se mogu klasifikovati u na osnovu njihove uloge u elastomernoj smeši, na primer: kaučuci, sredstva za umrežavanje, ubrzivači, modifikatori ubrzivača, zaštitna sredstva, dodaci za popravljavanje preradljivosti, punioci sa pojačavajućim efektom i smole inertni punioci i ekstenderi i specijalni dodaci. Ova klasifikacija se ne može strogo posmatrati kao takva jer mnoge komponente

imaju višestruko dejstvo, a uočeno je i da pojedine komponente imaju različito dejstvo u zavisnosti od ostalih komponenata koje ulaze u sastav elastomerne smese.

2.6.1. Karakteristike elastomernih materijala na bazi više vrsta prekursora

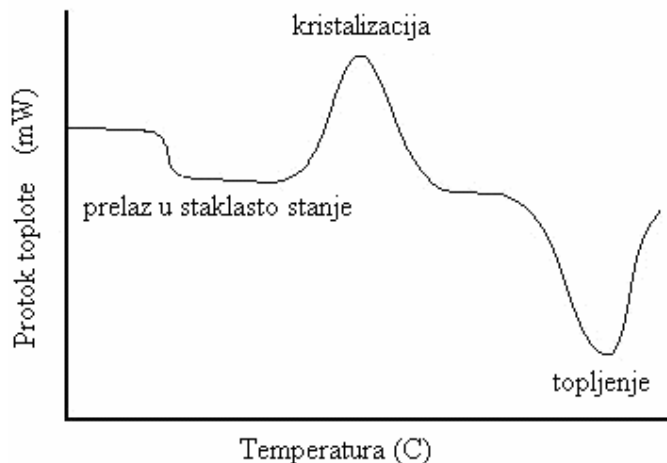
Zavisno od temperature makromolekuli se mogu naći u različitim fizičkim i faznim stanjima. Karakteristična su tri fizička ili relaksaciona stanja: staklasto, viskoelastično i stanje viskoznog tečenja (rastop) [69]. Prelazi iz jednog u drugo stanje ili prelazi u okviru jednog stanja uslovljeni su promenom kretanja delova lanaca različitih veličina, što se odražava i na makroskopska svojstva, promenu modula elastičnosti i gubitke mehaničke energije usled unutrašnjeg trenja. Zavisnost modula elastičnosti od temperature prikazana je na Slici 25. Sa povećanjem temperature se smanjuje modul elastičnosti. Mogu se zapaziti tri oblasti. Na niskim temperaturama se amorfni polimeri nalaze u staklastom stanju za koje su karakteristični visoki moduli $\sim 10^9$ Pa. U oblasti prelaza u staklasto stanje (na temperaturi bliskoj T_g) polimer je viskoelastičan, modul postaje veoma temperaturno zavistan. Za umrežene makromolekule je karakteristično da dostižu plato visoke elastičnosti čija dužina zavisi najviše od molekulske mase, kristalnosti i umreženosti. Materijal ima elastomerna svojstva do termičke degradacije, a modul je reda veličine $\sim 10^6$ Pa. Linearni i razgranati kaučuci zagrevanjem iznad T_g postaju tečljivi. Ova oblast se odlikuje nepovratnim viskoznim tečenjem pri čemu modul opada do nule.

U staklastom stanju kretanje unutar makromolekula kaučuka je ograničeno na oscilovanje atoma oko ravnotežnih položaja, viskoelastično stanje se karakteriše pokretanjem segmenata lanaca dok je za stanje viskoznog tečenja karakteristično kretanje celih makromolekula. Elastomeri su materijali sačinjeni od dugih lanaca makromolekula koji su međusobno ispreplítani i povezani čvorovima mreže u trodimenzionalnu strukturu. Ovakva struktura ima značajan uticaj na viskoelastična svojstva materijala. Elastomeri ne mogu da pređu u stanje viskoznog tečenja i modul elastičnosti dostiže plato. Ono što je značajno za elastomerne materijale je da svojstva velikih povratnih deformacija (elastičnosti) mogu zadržati u širokom intervalu temperatura. Prelazi u staklasto stanje se odigravaju daleko ispod sobne temperature, dok je temperatura degradacije daleko iznad sobne temperature.



Slika 25. Zavisnost modula elastičnosti od temperature za amorfne polimere

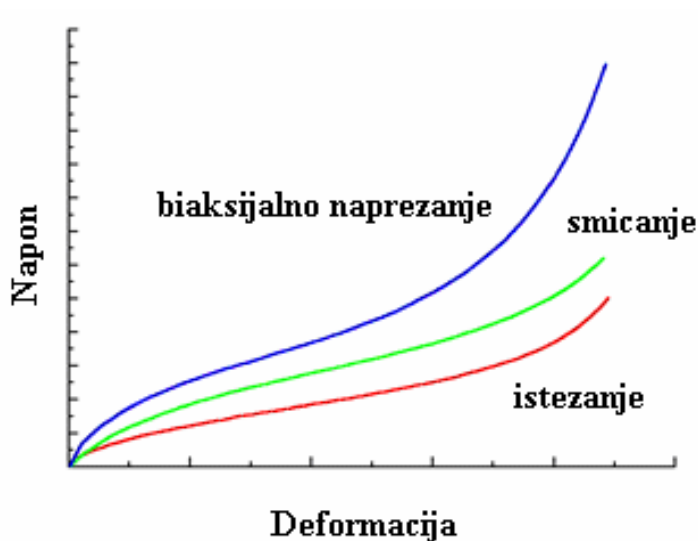
Kaučuci su uglavnom amorfni makromolekuli, mada u zavisnosti od hemijske strukture mogu u većoj ili manjoj meri da kristališu. Kristalizacija je praćena izdvajanjem toplote kristalizacije, znatnom promenom specifične zapremine i fizičko mehaničkih svojstava kaučuka i elastomera u oblasti temperature kristalizacije. Diferencijalna skanirajuća kalorimetrija je metoda koja omogućava praćenje svih fizičkih ili hemijskih transformacija koje nastaju usled promena toplote u materijalu [70]. Metoda se bazira na merenju razlike sadržaja toplote u uzorku i referenci u funkciji temperature ili vremena. Prelaz u staklasto stanje je praćen promenom toplotnog kapaciteta uzorka i na karakterističnoj krivoj se uočava kao pomak bazne linije sa jednog na drugi nivo, Slika 26. Sa povećanjem temperature amorfni materijali postaju manje viskozni i u jednom momentu makromolekuli spontano teže da se organizuju u kristalnu formu (ovo važi za kristališuće materijale). Na krivoj se ova pojava uočava kao pik i temperatura koja odgovara piku je temperatura kristalizacije. Daljim povećanjem temperature se na DSC krivoj može uočiti endotermni pik koji odgovara temperaturi topljenja.



Slika 26. Prikaz krive koja se dobija na instrumentu za diferencijalnu skenirajuću kalorimetriju, sa prikazom mogućih fizičkih (prelaz u staklasto stanje) i faznih (kristalizacija, topljenje) prelaza

2.6.2. Svojstva elastomernih materijala sa dinamičko mehaničkog aspekta

Mehanički testovi kod kojih se mehaničko polje menja naizmenično, obično sinusoidalno, sa vremenom i prati odziv sistema nazivaju se dinamičko mehanička ispitivanja. Ova merenja su zasnovana na različitim odgovorima viskozne i elastične komponente materijala na primenjenu deformaciju. Najčešće se merenja vrše tako što se programirano menja deformacija, a meri se: rezultujući odziv, napon i fazni pomak između ovih veličina, Slika 27. Na osnovu dobijenih podataka se mogu izvesti zaključci o strukturi polimera, relaksacionim prelazima, veličini dinamičkog modula na raznim temperaturama i frekvencijama čime se određuje interval temperatura upotrebe, a preko navedenih veličina može se pratiti uticaj dodataka na svojstva polimera. Metoda je naročito pogodna za proučavanje viskoelastičnih materijala i procenu veličine elastične i viskozne komponente u mehaničkom ponašanju [71].



Slika 27. Prikaz tipičnih krivih napon – deformacija

Napon (izmeren preko obrtnog momenta):

$$\sigma = \sigma_0 \sin(\omega t + \delta) \dots\dots\dots (1)$$

Deformacija (primenjena na uzorak):

$$\varepsilon = \varepsilon_0 \sin \omega t \dots\dots\dots (2)$$

ω – ugao frekvencije

δ – fazni ugao

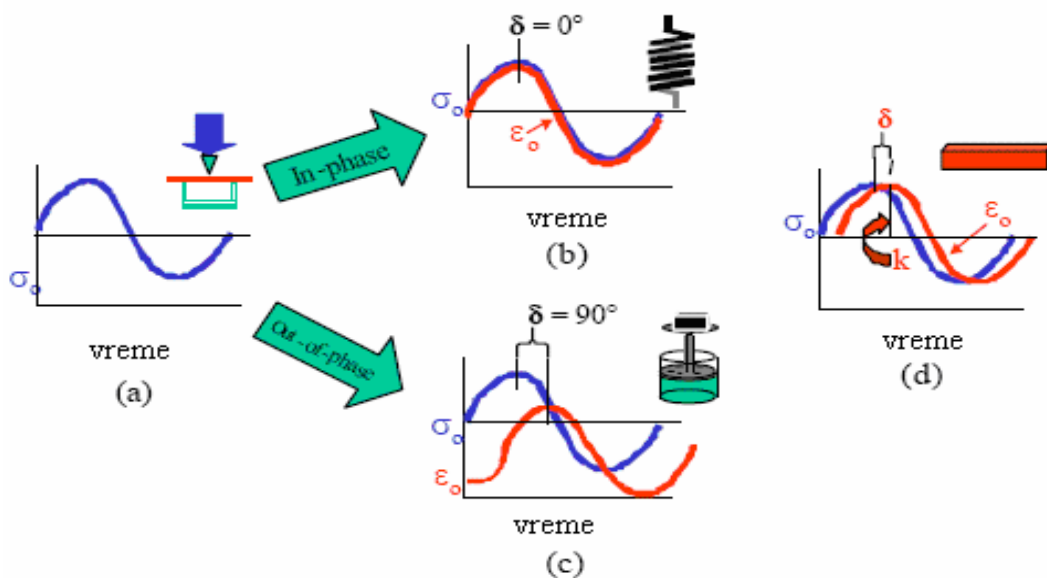
σ_0, ε_0 – maksimalne vrednosti napona, deformacije

Modul smicanja:

$$G = \sigma / \varepsilon \dots\dots\dots (3)$$

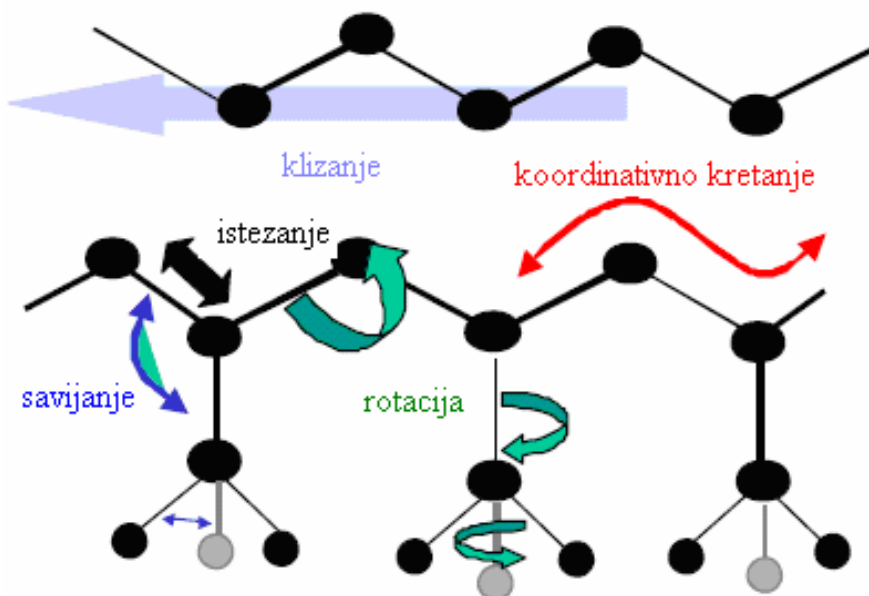
Za viskoelastične materijale izlazni signal (napon) se može razdvojiti na dve komponente: elastični napon koji je u fazi sa deformacijom, i viskozni napon koji je u fazi sa brzinom deformacije. Ovo razdvajanje napona na komponente omogućava simultano merenje zavisnosti materijala od amplitude deformacije i brzine deformacije. Modul akumulacije (G') odražava elastični karakter materijala. U vezi je sa energijom akumulacije kao potencijalnom energijom i njenom relaksacijom u toku periodične deformacije (povratan). Modul gubitaka (G'') odražava viskozni karakter materijala. U vezi je sa gubitkom energije kao gubitkom toplote usled unutrašnje sile trenja kada je materijal izložen deformaciji (nepovratan). Tangens ugla δ ($\tan \delta$)

odražava unutrašnje trenje ili amortizaciju i predstavlja odnos gubitka energije po ciklusu i maksimalno akumulirane potencijalne energije po ciklusu. Na Slici 28, je prikazan način reagovanja materijala na oscilujući napon.



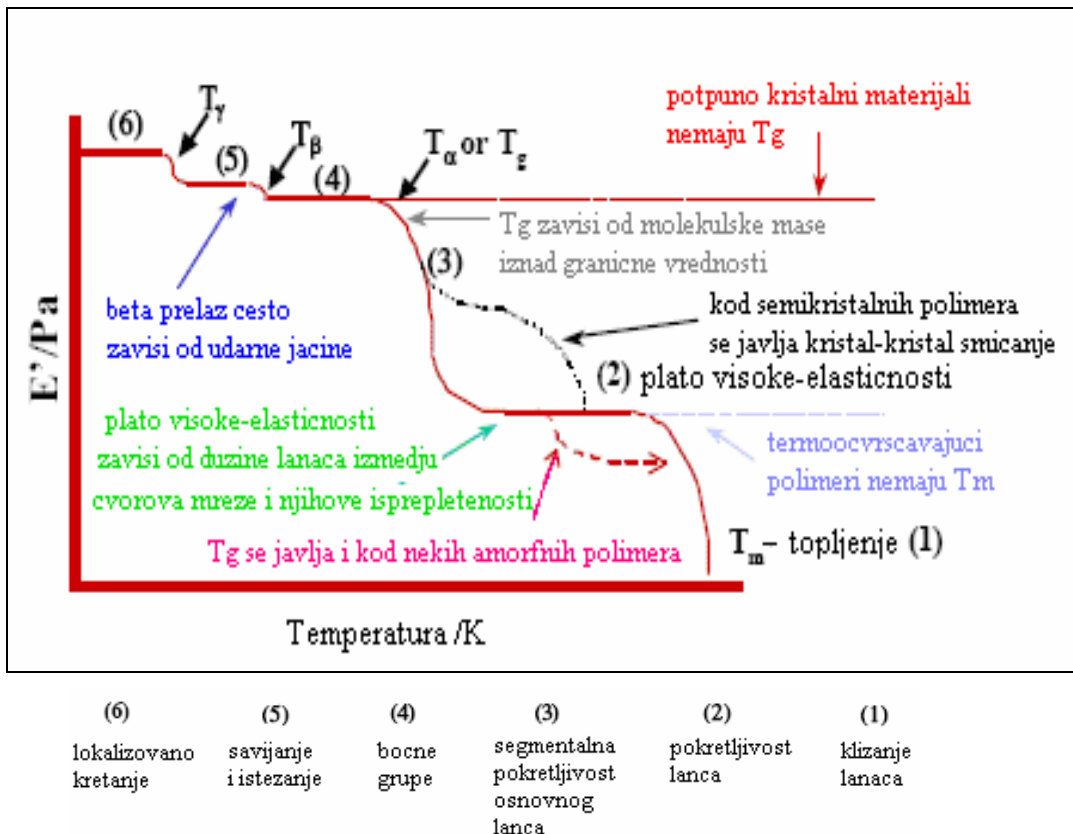
Slika 28. Prikaz reagovanja materijala na oscilujući napon: (a) kada se materijal nalazi u stanju sinusoidalno oscilujućeg napona on će reagovati tako što će se deformisati na sličan način; kada je odgovor materijala u potpunosti elastičan (eng. in phase), akumulacija je prikazana na slici (b), a viskozni odgovor materijala (eng. out of phase), gubitak je prikazan na slici (c). Ponašanje viskoelastičnih materijala je između ova dva ekstrema (d)

Za određivanje temperaturnih prelaza koji su uzrokovani molekulskim kretanjem i promenom slobodne zapremine može se koristiti dinamičko mehanička spektroskopija. Ovi prelazi ukazuju na ponašanje polimera na određenoj temperaturi. Na Slici 29, su uprošćeno prikazani mogući oblici kretanja unutar makromolekula.



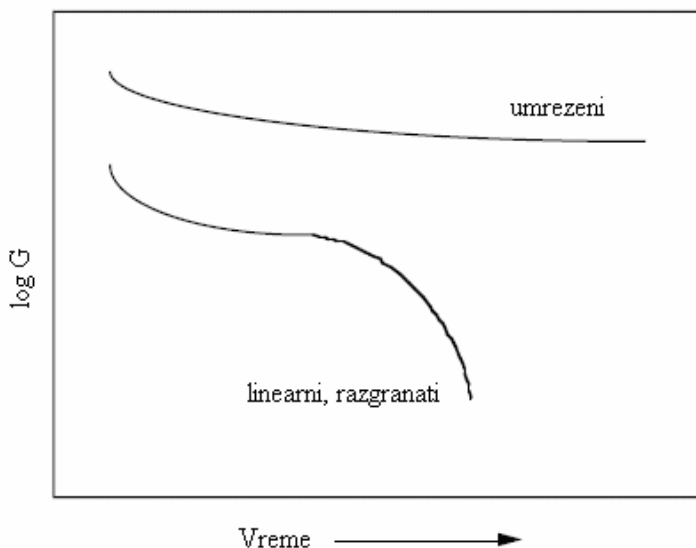
Slika 29. Model makromolekula sa prikazanim tipovima molekulskog kretanja koje je moguće detektovati instrumentima za dinamičko mehanička merenja

Sve vrste fizičkih i faznih prelaza koji se mogu javiti u materijalu kao posledica različitih oblika kretanja prikazane su na Slici 30. Krećući se iz domena niskih temperatura, gde su molekuli gusto pakovani prema višim temperaturama uočava se prva promena. Pošto se, usled zagrevanja povećava slobodna zapremina, lokalizovane veze mogu da se istežu i savijaju. Ovaj prelaz je poznat kao γ prelaz. Sa povećanjem temperature i slobodne zapremine, bočni lanci kao i manje grupe (4-8) atoma u osnovnom lancu dobijaju dovoljno prostora za kretanje i materijal pokazuje određenu elastičnost. Ovaj prelaz je poznat kao β prelaz. Ako se nastavi zagrevanje, javiće se prelaz iz staklastog u viskoelastično stanje kada će lanci u amorfnoj fazi u velikoj meri početi da se kreću. To se dešava na temperaturi T_g , i ovo je α prelaz. T_g se javlja kod amorfni materijala, dok 100 % kristalni materijali nemaju ovaj prelaz. Na kraju kada je dostignuta tačka topljenja, T_m , lanci proklizavaju i materijal teče. Za umrežene polimere nakon T_g , daljim povećanjem temperature dolazi do degradacije jer mreža koja nastaje onemogućava slobodno kretanje lanaca.



Slika 30. Kriva koja prikazuje sve vrste prelaza koji se mogu uočiti kod dinamičko mehaničkih ispitivanja

Najznačajniji prelaz za karakterizaciju polimera je α prelaz, jer se fizička svojstva materijala na temperaturi T_g drastično menjaju, materijal iz staklastog stanja prelazi u gumoliko. Pored toga što je ova metoda verovatno najpreciznija u izračunavanju T_g , moguće je dobiti vrednost ove temperature na nekoliko načina. Primenom dinamičko mehaničke spektroskopije se takođe može vršiti ispitivanje relaksacije napona. Ako se na uzorak primeni konstantna deformacija i prati napon ili modul, sa vremenom će doći do opadanja njihove veličine. Obrnut slučaj je kada je materijal pod konstantnim naponom, tada sa vremenom dolazi do pojave deformacije koja se zove puzanje. Uzroci ovakvog ponašanja mogu biti hemijske ili fizičke prirode u zavisnosti od uslova (temperatura, vreme trajanja) u kojima se vrši ispitivanje. Kada se konstantna deformacija primeni na linearne ili razgranate makromolekule, u toku vremena će doći do rasplitanja lanaca i materijal će početi da teče, a napon i modul će težiti nuli. Umreženi makromolekuli usled strukture mreže u kojoj su lanci hemijski povezani (kovalentnim vezama) ne mogu da teku, a modul i napon dostižu plato, Slika 31.

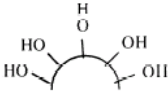

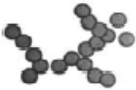
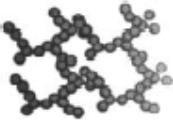


Slika 31. Zavisnost modula od vremena trajanja deformacije kod različitih tipova polimernih materijala

Elastomerni materijali za proizvodnju pneumatika su najbolji primer složenosti projektovanja željenih svojstava elastomernih materijala. Kao što je poznato proizvodnja pneumatika je na početku prošlog veka revolucionarizovana primenom čestičnih punilaca. Prvenstveno da bi se snizili troškovi, ta praksa je ubrzo unela poboljšanja u svojstva pneumatika. U to vreme bilo je suštinsko drastično poboljšanje trajnosti. Od tih pionirskih dana mnoge tehnologije su potekle kroz gumarsku industriju i pri kraju prošlog veka, polimeri izuzetnih svojstava i punioci se sada trenutno koriste za pneumatike koji ispunjavaju i veći deo ekoloških zahteva. Od tih pneumatika se zahtevaju veoma specifični oblici ponašanja na mokrom kolovozu kao i izuzetna otpornost na kotrljanje. Pneumatici [72] su sastavljeni od velikog broja materijala, npr. čelični pojas, poliamidna vlakna, barijerni slojevi za gas itd. Dodaci se koriste da povećaju čvrstinu elastomera, otpornost na habanje, takođe da poboljšaju svojstva i preradljivost. Ovi dodaci se sastoje od punila kao što su čađ i silicijum-dioksid, sredstava za umrežavanje koja treba da ostvare umrežavanje, smeše pomoćnih sredstava kao što su aromatična ulja koja omogućavaju bolju disperziju punila, sredstava protiv starenja kao što su antioksidanti i sredstva koja štite od dejstva ozona. Kombinacija svih ovih komponenti utiče na svojstva umreženog kompozitnog materijala. Način prerade ovih komponenti će takođe uticati na konačna svojstva (mehanička i dinamička). Kod pneumatika treba ostvariti i otpornost na habanje i otpornost pri kotrljanju. Efekat ojačanja aktivnim punilima značajan za dinamičko-mehanička svojstva elastomera i za ponašanje proizvoda od elastomernih materijala u dinamičkim uslovima rada. Osnovna istraživanja

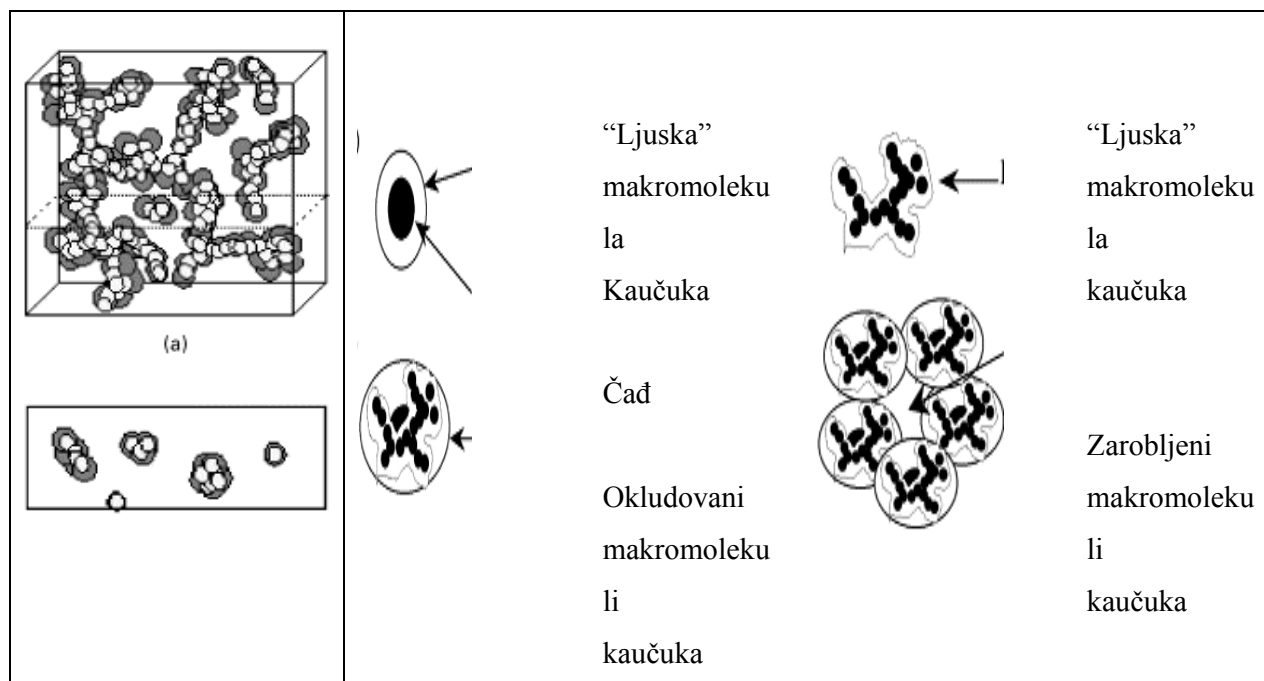
temperaturne zavisnosti punjenih elastomera vodi ka usavršavanju mehanizma ojačanja. Debljina i pokretljivost ansambla makromolekula u „kori“ oko čestica punila može objasniti uticaj morfologije čestica na ojačanje elastomera. Modelovanje i simulacija su naročito korisni za istraživanje termodinamike i kinetike nastajanja polimernih nanokompozita i hijerarhijske karakterizacije strukture i dinamike nastajanja počevši od molekulske skale, zatim mikroskale pa sve do mezoskale i mikroskale, odnosno, za ispitivanje molekulske strukture i dinamike na površini između nanočestica i polimerne matrice. Nastajanje stabilnih nano-kompozita zavisi od termodinamike posmatrane multikomponentne smeše. U slučaju smeše polimer-nanočestica, njihova krajnja svojstva veoma zavise od karakteristika nanočestica, (veličine, oblika, međusobnog odnosa) i od polimera (molekulske mase, strukture, polarnosti i kompatibilnosti sa česticama). Značajno poboljšana svojstva se mogu očekivati u strukturi u kojoj su nanočestice uniformno dispergovane u polimernoj matrici. U cilju dobijanja materijala sa maksimalno poboljšanim svojstvima, veoma je važno odrediti uticaje raznih faktora na krajnju strukturu, i izolovati termodinamičke uslove koji su neophodni za stabilnu i uniformnu disperziju nanočestica. Kompjutersko modelovanje i simulacija su pokazali odličan uspeh u ispitivanju koloidnih rastvora polimera. Koloidne čestice u takvim sistemima su mnogo veće od radijusa žiracije polimera. Ove metode nisu direktno primenjive na sisteme polimer-nanočestica u kojima je veličina čestica jednaka radijusu žiracije polimera. Korišćene metode simulacije uključuju model srednjeg polja kombinovan model DFT-a i modela pola samoodržanja (SOP), i modela molekulske dinamike. Uočeno je da disperzija slojevitih glina ili silikata u polimernoj matrici može dovesti do tri vrste struktura: konvencionalne nemešljive mikrostrukture, umetnute nanostrukture i presavijene i delaminirane nanostrukture. Veruje se da je nastajanje ovih ravnotežnih struktura određeno uticajem faktora entropije (intermolekulske interakcije) i entalpije (strukturne promene u komponentama). U proteklih nekoliko godina, urađene su simulacije kinetike polimernih nanokompozita. Tako je na primer Loring sa saradnicima prvi istraživao proces interakalacije polimernih nano-kompozita. Oni su uključili simulaciju molekulske dinamike MD krupne granule za ispitivanje protoka polimerog rastopa u početnom evakuisanom pravouglom procepu. Ojačanje elastomernih materijala dodavanjem aktivnih punila je dobro poznat proces već duži period. U suštini i statičke i dinamičke karakteristike veoma zavise od specifičnosti ojačavajućeg sistema kao što su na primer čađ ili silicijum dioksid. Poznavanje detalja globalnog mehanizma ojačanje je ključno za razvoj novih sistema koji omogućavaju potrebno ojačanje.

Tabela 4. Pregled morfologije punila i njenog uticaja na svojstva ojačanog elastomera

Morfologija	Dejstvo punila	Karakterizacija punila
 <p>Hemija površine (Å skala veličine)</p>	<p>Punilo-punilo Punilo-polimer</p>	<p>Funkcionalne grupa na površini</p>
 <p>Osnovna čestica Zapremina, oblik (Å-nm skala veličine)</p>	<p>Hidrodinamičko/ mehaničko ojačanje</p>	<p>Veličina, Oblik Struktura Veličina površina čestice</p>
 <p>Razgranati agregati (nm skala veličine)</p>	<p>Hidrodinamičko Apsorpcija kaučuka</p>	<p>Struktura Veličina površine čestice Fraktalne dimenzije Koficijent grananja</p>
 <p>Aglomerisani agregati (nm-µm skala veličine)</p>	<p>Nastajanje mreže punila Zarobljeni kaučuk</p>	<p>Struktura Veličina površine čestice Fraktalne dimenzije</p>

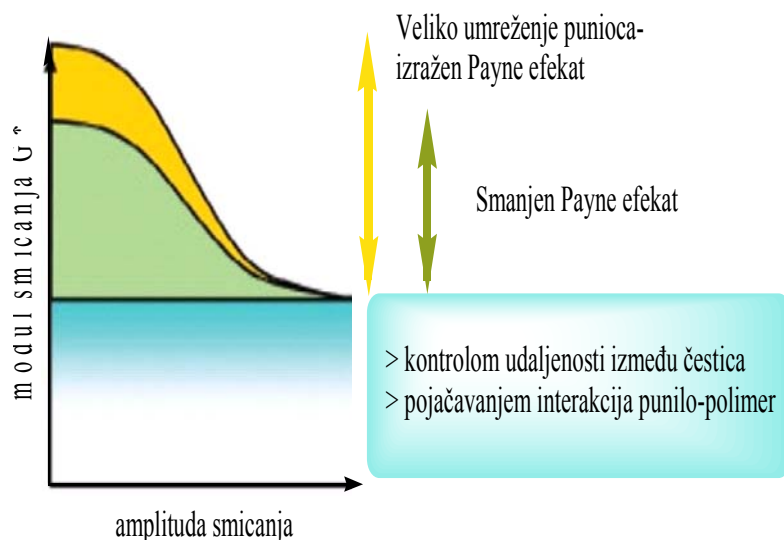
U tabeli 4, je dat pregled morfologije punila i njenog uticaja na svojstva ojačanog elastomera. Prilikom projektovanja sirovinskog sastava elastomera potrebno je obratiti pažnju na dva zahteva: kvalitet i ekonomsku opravdanost proizvodnog procesa. Kvalitet se razmatra kroz tehnički uslov za konkretan proizvod pod kojim se podrazumevaju: namena proizvoda, faktori koji utiču na prouzvod u uslovima eksploatacije (temperaturni opseg primene, radni medijum, prisustvo mehaničkih naprezanja po vrsti i intezitetu) i kritični režimi rada uz napomenu na njihov period i frekvenciju. Raspoloživa tehnologija takođe može biti jedan od ograničavajućih faktora prilikom projektovanja sirovinskog sastava elastomernih materijala. Zahtevi koji se postavljaju pred korišćenu tehnologiju je da obezbedi ekonomičnost rada, ujednačenost kvaliteta i produktivnost. Složenost mehanizma dejstva punila na polimernu matricu se ogleda kroz brojne fenomene koji se mogu uočiti. Poznato je da elastomeri koji nisu punjeni imaju tendenciju rasta modula elastičnosti sa temperaturom kao što je predviđeno kinetičkom teorijom gumolike elastičnosti. Čak i mala količina punila značajno menja ovakvo ponašanje materijala [73]. U oblastima malih deformacija nepunjeni elastomeri su linearni viskoelastični materijali [74,75]. Elastomeri u koje su dodata ojačavajuća punila, dinamičko mehanička svojstva postaju nelinearno viskoelastična i ova pojava

se naziva **Payne efekat**. Ovaj efekat se manifestuje tako što modul akumulacije monotono opada, a modul gubitaka ispoljava maksimum sa porastom amplitude deformacije. Ispitivanja su pokazala da nepunjeni elastomeri pokazuju linearno viskoelastično svojstvo pri deformaciji smicanja većoj od 20%, dok elastomeri u koje je dodato punilo pokazuju nelinearno elastično ponašanje pri deformaciji smicanja nižoj od 0.5%. Elastomeri koji sadrže punila pokazuju promenu u viskoelastičnim svojstvima kao i izraženu temperaturnu zavisnost svojstava u odnosu na nepunjene elastomere. Da bi se objasnio mehanizam dejstva punila neophodno je razmotriti fizička i hemijska svojstva kako punila tako i polimerne matrice. Ojačavajući efekat punila i veze koje se uspostavljaju u smesi zavise od zapreminskog udela punila, površinskog tretmana punila, strukturnih i topoloških uslova matrice. Ključni uticaj na mehanička svojstva ima jačina interakcije između elastomera i punila kao i pojava aglomeracije i nastajanje mreže punila, Slika 32.



Slika 32. Nastajanje mreže punioca (a - AF mikroskopska slika) i prikaz strukture punila u polimernoj matrici kod ojačanih elastomernih materijala

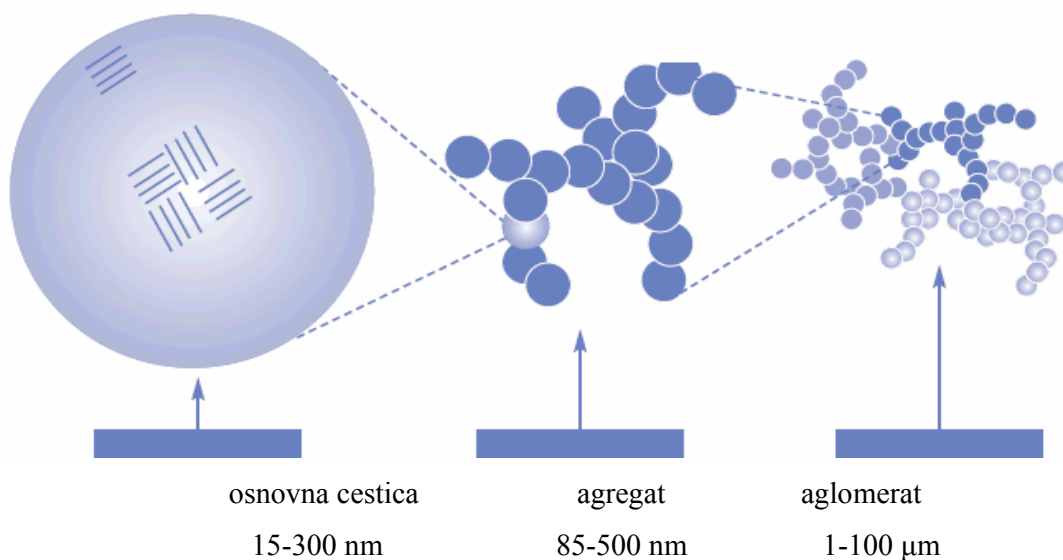
Zavisnost dinamičkog modula od amplitude deformacije kod ojačanih elastomera kao posledica nastajanja i razaranja mreže punila (eng. filler networking), je data na Slici 33.



Slika 33. Zavisnost dinamičkog modula od amplitude deformacije kod ojačanih elastomernih materijala kao posledica nastajanja u razaranja mreže punila

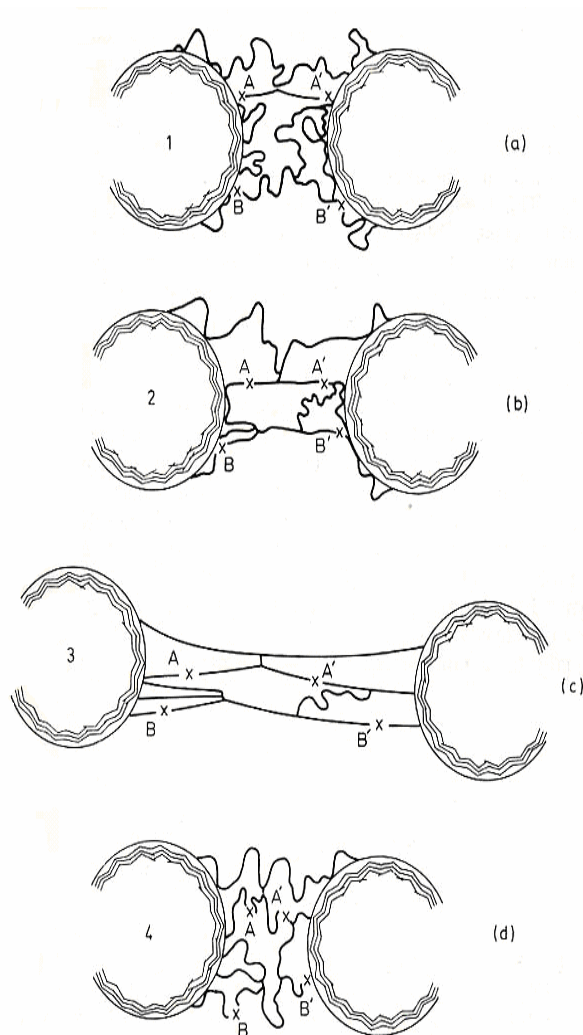
Mnoga karakteristična svojstva umreženih ansambala zavise od fizičkog stanja u kome se nalaze. Najnovije tehnologije materijala izuzetnih svojstava upravo kombinuju efekat nove generacije makromolekula i specifičnih tipova punila nano veličine primarnih čestica. Polazište u svemu tome su svakako fundamentalne teoretske relacije koje određuju viskoelastično ponašanje materijala koje su zavisne i od temperature i od frekvencije deformacije. Prisustvo aktivnih punilaca dovodi do još mnogo kompleksnije fizike materijala tj. ojačani umreženi makromolekuli postaju nelinearno viskoelastični što znači da modul elastičnosti postaje zavisan i od amplitude deformacije [76]. Strukturiranje novih tipova elastomernih nanokompozita stoga neizostavno zahteva poznavanje teorija gumolike elastičnosti i to sve u cilju predviđanje modula elastičnosti kako bi se izbegli neki nepotrebni eksperimenti. To ponekad nije jednostavno za sisteme kod kojih imamo prisustvo različitih tipova fizičkih ili hemijskih čvorova mreže, a posebno u slučaju prožimajućih mreža od kojih su specifičan primer upravo elastomerni materijali za pneumatike tj. istovremeno prisustvo i mreže makromolekula i mreže punioca. Na Slici 34, je dat prikaz dimenzija čestica čađi, kao i agregata i aglomerata koji mogu nastati u procesu umešavanja

prekursora mreža i punila. Punilo možemo posmatrati ili kao elementarnu česticu (skala 2-20nm) ili kao nisku perli (skala 100-150nm) ili kao klastere koji se mogu obrazovati između ostalog i kao rezultat međučestičnih vodoničnih veza (skala 10^3 - 10^5 nm).



Slika 34. Prikaz dimenzija osnovnih čestica čađi, kao i dimenzije agregata i aglomerata koji mogu nastati u procesu umešavanja prekursora mreža i punila

Nasuprot nepunjenim elastomerima, punjeni imaju izuzetno nelinearan elastičan mehanički odgovor materijala - Payne efekat. Isto tako ispoljavaju značajno histerezisno ponašanje kada se izlože velikim deformacijama. Pored toga njihov modul elastičnosti može čak i da se smanjuje porastom temperature dok on kod neojačane matrice raste sa temperaturom. Ojačani elastomeri [77] su u suštini disperzije čvrstih čestica u polimernoj mreži, no do danas je još uvek nerazjašnjena suština njihovog mehaničkog ponašanja: sve dosadašnje analize su pokazale da se svojstva lanaca makromolekula jako modifikuju prisustvom čvrstih čestica Slika 35.

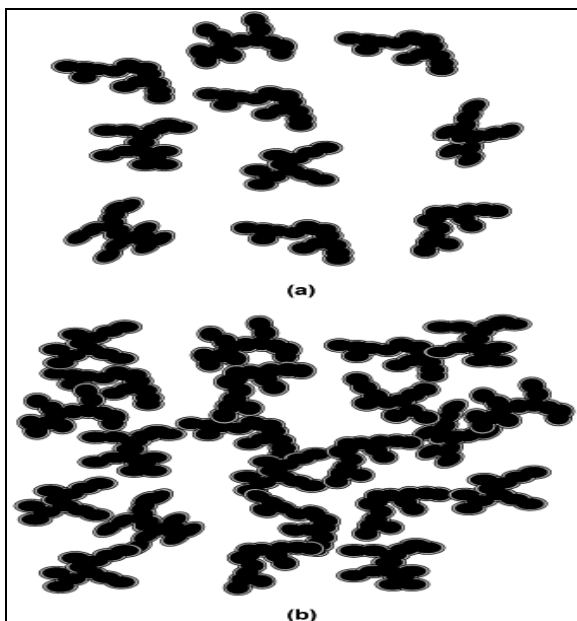


Slika 35. Šematski prikaz međudejstva četice punila i polimerne mreže pri dejstvu napona na istezanje

Porast modula sa temperaturom može da se objasni postojanjem gradijenta temperature staklastog prelaza makromolekula u blizini čvrstih čestica punila. Od mnogih autora je sugerisano postojanje staklaste međufaze kod interpretiranja NMR eksperimenata kao i na osnovu mehaničkog ponašanja. Međutim sva ta tumačenja su zasnovana na kvalitativnom nivou.

Ojačavajući efekat je obično povezan i sa preradljivošću elastomera i sa fizičko-mehaničkim svojstvima konačnih umreženih materijala [78]. Suština je da su u oblastima malih deformacija (amplituda deformacije manja od 100%) nepunjeni elastomeri linearni viskoelastični materijali i njihova dinamička svojstva kao što su modul akumulacije i modul gubitaka koreliraju jedni sa drugim. Međutim za elastomere napunjene ili sa čađi ili sa silicijum dioksidom dinamičke karakteristike postaju nekorelisane. Kako sadržaj punioca dostiže kritičan zapreminski udeo, Slika

36, dinamičko mehanička svojstva postaju nelinearno viskoelastična, modul akumulacije monotonno opada, a modul gubitaka ispoljava maksimum sa prastom amplitude deformacije.



Slika 36. Prikaz nastajanja mreže punioca pri kritičnom zapreminskom udelu punioca u elastomernom materijalu

Široko je prihvaćeno gledište da su aglomerati punila i nastajanje mreže odgovorni za visok nivo ojačanja i da su deaglomeracija i razaranje mreže odgovorni za nelinearnost sa deformacijom. Postoji suštinska evidencija (preko eksperimenata provodljivosti elastomera ojačanih sa čađu) koja sugerira da se aglomeracija i perkolacija tj. nastajanje mreže punioca (eng. filler networking) događaju kod elastomera i da je struktura punila u umreženom materijalu uslovljena tipom punila ali najviše postupkom i trajanjem mešanja koji se primenjuje kod pripremanja smesa za dobijanje pneumatika. Iza takozvanih disperzionih sila je mnoštvo interakcija između čestica. Posebno su značajne vodonične veze između makromolekula i čestica punila (u slučaju silicijum dioksida između silanolnih grupa sa površine). Zavisno od strukturnih i topoloških uslova matrice, mogu biti prisutne su jonske i polarne interakcije. Bez obzira na ishod interakcija čestica-čestica, ove raznovrsne sile određuju nastajanje ogromnih aglomerata (50-1000 agregata), koji se veoma teško disperguju na nivo agregata. Uloga mreže punila u elastičnim svojstvima elastomernih kompozita proučavana je od strane mnogih autora. Punilo-punilo interakcije su primarne u objašnjenju mehanizma ojačanja, naročito pri velikim sadržajima punila. Ove interakcije zavise od hemijskih

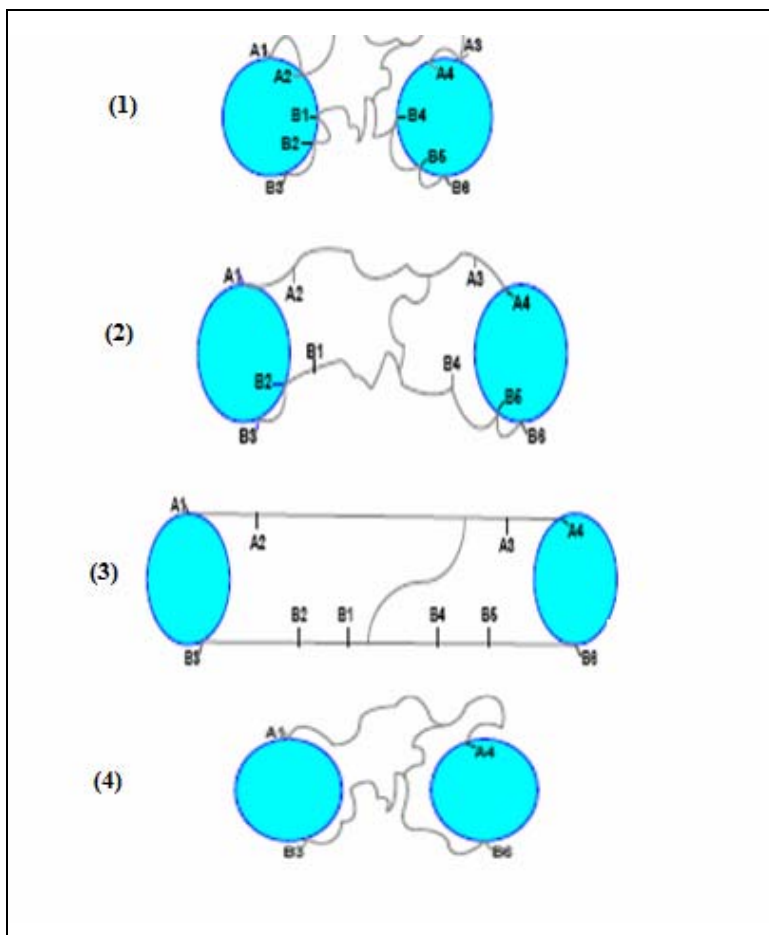
interakcija između površina čestica punila (punilo-punilo, punilo-polimer), fizičke interakcije (van der Waalove sile, vodonične veze), morfologije mreže punila i zapreminskog udela punila. Sa povećanjem veličine površine punila, veći je broj mesta koji može da stupi u interakciju sa makromolekulima ili ostalim česticama punila. Površina hidratisanog ili taložnog SiO_2 je visokopolarna i hidrofilna zbog velikog broja prisutnih silanolnih grupa [79,80]. Gauthier i saradnici su izučavali nelinearno viskoelastično ponašanje elastomera na bazi SBR kaučuka ojačanih česticama silicijum dioksida. Izučavali su Payne efekat sa aspekta uticaja temperature, količine punioca i površinske obrade čestica punioca. Njihovi eksperimentalni rezultati su pokazali da se Payne efekat javlja čak i pri malim sadržajima silicijum (IV) oksida, ispod perkolacionog praga (eng. threshold). Međutim, obrada površine ima ključnu ulogu na veličinu fenomena. Sternstein i Zhu [81] su izučavali mehanizam ojačanja polimernih rastopa sa nano puniocima sa aspekta nelinearnog viskoelastičnog ponašanja značajnih sa aspekta preradljivosti smesa. Lion i Kardelky su analizirali Payne efekat kod konstitutivnog modelovanja konačne viskoelastičnosti zasnovano na lomljenim izvodima I prirodnim skalama vremena. Oni su razvili konstitutivni pristup viskoelastičnosti da bi prikazali Payne efekat u kontekstu mehanike kontinuum.

Osnovna istraživanja temperaturne zavisnosti punjenih elastomernih materijala vode ka usavršavanju mehanizma ojačanja). Debljina i pokretljivost ansambla makromolekula u „kori“ oko čestica punila može objasniti uticaj morfologije čestica na ojačanje gume. Kaufman i Davis [82] su dokazali postojanje tri različite oblasti u sistemu polimer-punilo koje karakterišu tri različita stepena mobilnosti makromolekula kaučuka i to: 1) oblast nevezanog - mobilnog kaučuka; 2) kaučuk vezan za spoljnu površinu čestice punila sa manjom mobilnošću i 3) čvrsto vezani sloj kaučuka za unutrašnju površinu agregata punila sa malom mobilnošću. Sve tri oblasti su usko povezane. U čvrsto vezanom unutrašnjem sloju ulazi oko 2-3% kaučuka, u spoljašnjem labilno vezanom sloju ulazi oko 10-20% kaučuka dok ostatak čini nevezani kaučuk. Pokretljivost makromolekula kaučuka u ovim slojevima se povećava sa porastom temperature, a smanjuje se u blizini agregata punila. Dokaz toga je smanjeno bubrenje u rastvaračima kao i povećanje T_g . Sadržaj punila u umreženim materijalima može se menjati u širokim granicama. Optimalna količina punila se određuje na osnovu željenih eksploatacionih karakteristika umreženih materijala i podataka o ekonomičnosti procesa. Punila se, prema stepenu njihovog dejstva, dele na „aktivna“ i „neaktivna“. Aktivnost punila zavisi od: veličine čestice, geometrijskog oblika čestice, hemijskih interakcija između punila i polimera i površinskih pojava na granici punilo-polimer. Aktivnost punila opada sa povećavanjem veličine čestice, usled smanjene aktivne površine. Geometrijski oblik čestice punila bitno utiče na mehanička svojstva umreženih materijala, jer kristalne strukture

sa oštrim ivicama omogućavaju brzo kidanje gume, što je razlika od amorfnih punila. Od značaja za aktivnost punila je hemijski karakter punila i njegovo dejstvo na kaučuk. Naime, na površini čestice punila nalaze se aktivni centri od funkcionalnih grupa sposobne da obrazuju radikale, što vodi stvaranju fizičke ili hemijske veze između punila i elastomera. Postoje ispitivanja koja pokazuju da je veza između punila i polimera čisto fizičke prirode, a u izvesnim slučajevima dolazi do vodoničnog premeštanja sa iznosom energije veze leži van der Waals-ove i prave hemijske veze. Polimer (kaučuk) koji sadrži punilo se u pravilu sastoji od dve komponente: polimerne i punilo-polimerne komponente. Polimerna komponenta se sastoji od "mekih" i "tvrdih" blokova. "Meki" blokovi su po strukturi slični umreženom elastomeru koji ne sadrži punilo i sastoje se od uređenih i neuređenih oblasti. "Tvrdi" blokovi predstavljaju deo (zapreminu) vezanog kaučuka za površinu čestica punila adsorpcionim vezama. Taj sloj kaučuka je manje pokretan i elastičan od kaučuka u "mekom" delu, i ima za posledicu da je kaučuk sa punilom mehanički čvršći od kaučuka bez punila. Punilo-polimer komponenta sastoji se od čestica punila koje obrazuju umreženu prostornu strukturu tj. matricu i "tvrdih" blokova makromolekula kaučuka. Aktivnost punila se praktično ocenjuje praćenjem izvesnih mehaničkih karakteristika umreženog materijala u funkciji količine dodatog punila. Kod nižih koncentracija punila, čestice punila su međusobno dovoljno razdvojene da je svaka obavijena slojem kaučuka. Postepenim povećavanjem koncentracije punila raspodela čestica se postepeno menja. One nisu više ravnomern o obavijene slojem kaučuka, te dolazi do nastajanja mesta u kaučuku sa većim i manjim koncentracijama punila, što dovodi do pogoršanja mehaničkih svojstava umreženog materijala. Povećavanjem koncentracije punila dolazi do neposrednog dodira između pojedinih čestica punila. Kada se postigne određena koncentracija, punilo formira svoju prostornu mrežu [83].

Nizom ispitivanja na istezanje i kidanje umreženih materijala sa i bez punila, došlo se do saznanja o mehanizmu ojačavajućeg dejstva punila [84,85]. Izvestan broj makromolekula kaučuka u nastalim umreženim materijalima utiče na malu prekidnu čvrstoću zbog toga što prilikom deformacije ne postoji ravnomerna raspodela molekulskih lanaca između umreženja a samim tim ni ravnomerna raspodela napona u tim lancima. Kada se oblikovani uzorak takvog kaučuka podvrgne istezanju, jedan broj lanaca vezanih slabim vezama se pod većim opterećenjem kidaju na početku istezanja. U momentu pre konačnog kidanja celog uzorka, celokupno opterećenje je na manjem broju lanaca. Ako kod lanaca, koji su najviše istegnuti, dođe do klizanja, smanjuje se njihov napon usled istezanja, tada oni zajedno sa ostalim lancima nose celokupno opterećenje. Ovo stanje je realno do krajnjeg kidanja celog uzorka. Eksperimentom dobijeni rezultati su 20-100

puta manji od prekidne čvrstoće, koja se teorijski izračunava sabiranjem jačina svih hemijskih veza koje prolaze kroz isti poprečni presek. Efekat čestica punila na istežanje elastomera je prikazan na Slici 37. Pre istežanja kao što je prikazano na Slici 37, u fazi 1, elastomerni lanci imaju nasumičnu konfiguraciju. Lanci A i B su na više mesta vezani za površinu čestice punila. Neki delovi lanaca su vezani za punilo u vidu opuštene petlje, slabim vezama a neki delovi jakim vezama za aktivna mesta na površini čestice. Kada se takvi lanci podvrgnu istežanju, jedan broj segmenata lanaca se pod većim opterećenjem otkacinje, na početku istežanja sa površine čestice punila (faza 2 i 3). Kod maksimalnog istežanja dolazi do kidanja polimer-polimer i polimer-punilo veza čime se objašnjava prekidna čvrstoća kod punjenih sistema ovakvog tipa. Posle prestanka sile istežanja, elastomerni lanci se vraćaju u prvobitnu orijentaciju (faza 4) s tim da sada postoji manji broj veza sa površinom čestice punila, kao posledica istežanja u fazi 3.



Slika 37. Model mehanizma ojačavajućeg dejstva punila: (1) početno stanje, (2) prelazni položaj pri istezanju, (3) položaj kada su lanci makromolekula maksimalno istegnuti i (4) stanje nakon prestanka napona

U momentu pre konačnog kidanja celog uzorka, celokupno opterećenje je na manjem broju veza lanaca sa punilom jer su mnoge veze koje su bile prisutne u fazi 1 i 2 raskinute. Ovo objašnjava fenomen poznat kao omekšavanje (engl. stress softening). Ponavljanjem ciklusa istezanja opada moduo u odnosu na početni maksimum. Omekšavanje je privremeni efekat. Posle prestanka sile istezanja uzorak ponovo ima svoj početni moduo a segmenti polimera se ponovo vezuju za površinu čestice punila. Mehanizam ojačavanja elastomera je veoma složen ali još uvek neshvaćen u potpunosti.

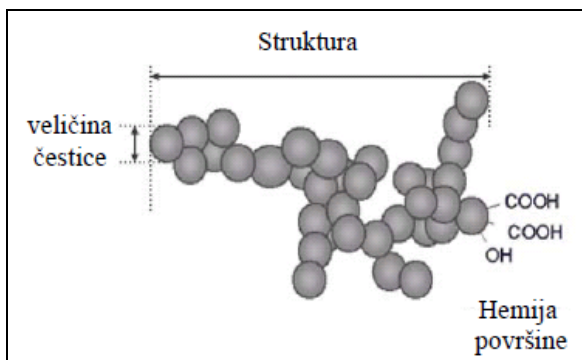
Prilikom razmatranja mehanizma ojačavajućeg dejstva punila treba krenuti od osobina punila kao što su: veličina čestice, specifična površina, struktura i površinska aktivnost. Što je manja veličina čestice to je pojačavajući efekat punila veći. Specifična površina punila predstavlja ukupnu površinu svih čestica punila po jedinici mase i obrnuto je proporcionalna veličini čestice. Struktura punila je veoma bitna karakteristika za proces umrežavanja i određuje se preko šupljina u zapremini punila pod standardnim uslovima “pakovanja” čestica. Čestice nesferičnog oblika imaju manje sabijeno “pakovanje” od sferičnih čestica, odnosno kod njih postoji veća zapremina šupljina. Ta zapremina šupljina se obično određuje količinom apsorbovanog bezbojnog ulja dibutilftalata DBP prema standardnom postupku (DBP broj). Površinska aktivnost je određena hemijom površine punila: tipom hemijskih funkcionalnih grupa, koncentracijom i rasporedom funkcionalnih grupa na površini punila, kao i reaktivnošću funkcionalnih grupa kako međusobno tako i sa polimernom matricom i drugim agensima, što određuje primenu punila. Mnogi autori su ispitivali uticaj mreže punila na elastična svojstva elastomernih kompozita [86,87,88]. Punilo-punilo interakcije predstavljaju primarni mehanizam ojačanja, naročito kada je sadržaj punila visok. Ove interakcije su u zavisnosti od hemijskih interakcija između površine čestice punila (punilo-punilo i punilo-polimer interakcije), fizičkih interakcija (van der Waals-ove sile) morfologije mreže punila i sadržaja punila u matrici. Mehanizam ojačavajućeg efekta je bio predmet izučavanja mnogih autora i generalno je prihvaćeno da taj fenomen zavisi u velikoj meri od osobina polimera i punila kao i uslova samog procesa proizvodnje [89]. Uopšteno govoreći, primarni faktori uticaja punila na ojačanje elastomera su:

1. Veličina čestice odnosno njena specifična površina, (faktor ekstenziviteta) koja zajedno sa sadržajem punila, određuje efektivnu oblast kontakta između punila i polimerne matrice. Faktor ekstenziviteta označava ukupnu površinu punila koja je u kontaktu sa polimerom.

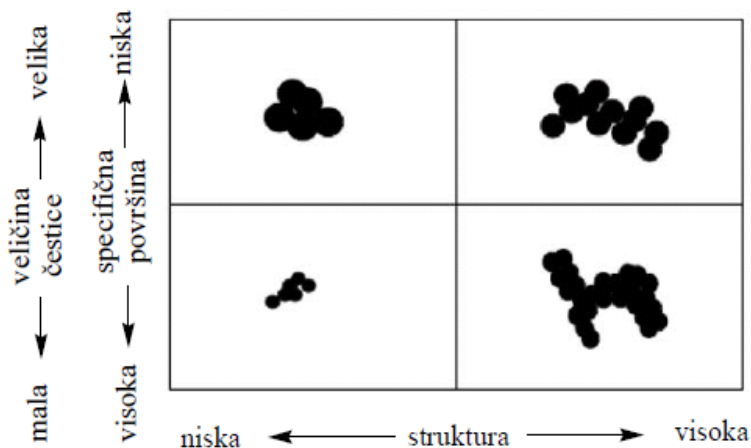
Budući da je veličina čestice punila obrnuto proporcionalna specifičnoj površini punila, te se faktor odnosi i na veličinu čestice punila.

2. Struktura čestice punila kao i njen stepen neregularnosti (faktor intenziviteta) proveriti veoma utiče na smanjenje pokretljivosti lanaca makromolekula koji su pod uticajem napona. Faktor intenziviteta čini specifičnu aktivnost dodirne površine punila i polimera; određen je prirodom i stanjem površine punila, a na određen način zavisi i od strukture kaučuka.
3. Površinska aktivnost preduslov za punilo-punilo i punilo-polimer interakcije.
4. Geometrijski faktor čine mikroporoznost i struktura punila. Mikroporoznost punila je manje važan faktor od strukture. Mikropore koje nisu dostupne polimeru ne mogu da ojačaju polimer, ali zato mogu da inaktiviraju izvesnu količinu ubrzivača iz smeše. Tako dolazi do usporavanja procesa umrežavanja. Površina mikropora se u praksi može dobiti kao razlika specifične površine punila merene B.E.T. metodom (apsorpcija azota) i CTAB metodom (apsorpcija cetiltrimetilamonijum-bromida).

Veličina primarne čestice, struktura i hemija površine punila čine osnovna svojstva punila koja imaju veliki uticaj na praktična svojstva kao što su boja i disperznost, Slika 38.



(a)



(b)

Slika 38. Osnovne karakteristike čađi (a) i veličine čestice/specifične površine i strukture (b)

2.6.3. Projektovanje prekursora mreža sa aspekta termičke stabilnosti

Hemijska degradacija polimera je veoma značajan fenomen koji utiče na svojstva svih plastičnih materijala u svakodnevnom životu. U praksi bilo koja promena svojstava relativno u odnosu na njihova inicijalna svojstva naziva se “degradacija”. U tom smislu, degradacija je opšti izraz za bilo koji broj reakcija koje mogu nastati u polimernom materijalu. Razgradnja je ireverzibilna promena koja liči na pojavu korozije metala. Hemijska razgradivost polimera je vrlo važna pojava koja utiče na performanse svih plastičnih materijala u svakodnevnom životu. U praksi se svaka promena svojstava polimera koja se odnosi na početne ili željene osobine naziva „razgradnja“. U tom smislu je razgradnja opšti izraz za bilo koji broj reakcija koje su moguće u polimeru. Razgradnja polimera uključuje više fizičkih i/ili hemijskih procesa praćene malim strukturnim promenama koje, ipak, dovode do značajnog pogoršanja kvaliteta polimernih materijala (tj. pogoršanja njegovih mehaničkih, električnih ili estetskih osobina) i, konačno, do gubljenja njegove funkcionalnosti. U Tabeli 5, je dat pregled srednje standardne entalpije (ΔH) veza. Nezasićene veze u polimernom lancu čine materijal sklonim zagrevanju zato što je energija potrebna da se raskine dvostruka C=C veza i formira aktivni radikal relativno malo. Elastomeri

umreženi peroksidima imaju bolju otpornost na zagrevanje u poređenju sa sumporno umreženim elastomerima.

Tabela 5. Srednje standardne entalpije veza koje postoje u različitim tipovima prekursora mreža.

Oblik veze	ΔH (kJ mol ⁻¹)	Oblik veze	ΔH (kJ mol ⁻¹)
H-H	440	C-S	263
C-H	420	C-S-S-C	266
C-C	348	C-S _x -C	250
C=C	614	S=S	418
C-O	358	O-O	146
C=O	799	Si-Si	180
C-N	293	Si-C	347
C=N	615	C-F	485

Uopšteno govoreći hemijska kinetika bavi se brzinama i mehanizmima hemijskih reakcija. Za izučavanje kinetičkih procesa primenjuju se različite eksperimentalne tehnike. U tom smislu brzina procesa umrežavanja, može se određivati raznim metodama kao što su:

1. Hemijske metode zasnovane na analizama neposrednog merenja koncentracije proreagovanog i neproreagovanog sredstva za umrežavanje u funkciji vremena;
2. Fizičko-hemijske metode koje se zasnivaju na merenju toplotnih efekata reakcije umrežavanja i
3. Reološke metode kojima se prate mehaničke osobine.

Uobičajeni sastav umrežavajućeg sistema (eng. compound) sadrži kaučuke kao prekursore mreža, punila, ubrzivače i aktivatore, kao i aditive koji olakšavaju preradu i poboljšavaju svojstva pri starenju. U prisustvu aditiva linearni lanci polimera se prevode u trodimenzionalnu mrežu. Ukoliko linearni makromolekuli početnog sistema imaju reaktivne grupe, postoji mnogo više mogućnosti za hemijsko umrežavanje. Umrežavanje kao hemijski proces, kinetički posmatrano, prolazi kroz četiri faze kao što je prikazano na Slici 39.

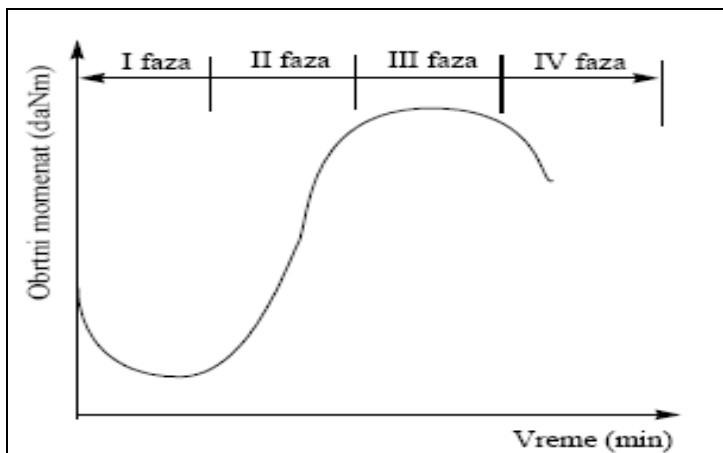
I faza - indukcionni period (reakcija umrežavanja još nije počela);

II faza - početak umrežavanja;

III faza - plato umrežavanja i

IV faza - razmrežavanje ili "reverzija".

U prvoj fazi umrežavajući sistem poseduje plastičnost (kao sposobnost oblikovanja) i ima malu čvrstoću. Brzi početak umrežavanja nije poželjan, jer iskustvo pokazuje da se time smanjuje stabilnost umrežavajućeg sistema u toku prerade. U drugoj fazi dolazi do povećanja stepena umrežavanja, te se mehanička svojstva umrežavajućeg sistema monotono menjaju i takvi materijali nemaju tehnološku (upotrebnu) vrednost. Treća faza se karakteriše optimumom umrežavanja koji predstavlja deo krive koji se nalazi ispod platoa dostignutih tehnoloških parametara. Plato umrežavanja je u uskoj vezi sa optimumom umrežavanja i predstavlja vreme optimuma umrežavanja na kojoj umreženi materijal pokazuje približno iste vrednosti za mehaničke osobine. Širina platoa može da služi kao mera termičke otpornosti umreženog materijala. Četvrta faza, tzv. razmrežavanje, koja se ponekada ne javlja, predstavlja proces toplotnog razlaganja uspostavljenih veza koja dovodi do smanjenja gustine poprečnih veza između makromolekula kaučuka i karakteriše se pogoršanjem mehaničkih svojstava.



Slika 39. Tipična reometarska kriva umrežavanja

Nedostatak elastomernih materijala je njihova mala otpornost na visoke temperature. Veliki promene u fizičkim i hemijskim svojstvima mogu biti uočene kada se elastomerni materijali izlože visokim temperaturama i/ili vazduhu. Ove promene se mogu podeliti u tri tipična oblika: a) naknadno umrežavanje koje rezultira većom gustinom umreženja i povećanjem krutosti elastomera kada nastaju elastično neaktivni čvorovi mreže; b) raskidanje lanaca koje dovodi do smanjenja dužine lanca samim tim i srednje molekulske mase pa materijal postaje mekši i c) hemijska izmena u polimernom lancu uz formiranje polarnih ili drugih grupa.

2.7. TOPLOTNA POSTOJANOST POLIMERNIH MATERIJALA

Umreženi polimerni materijali imaju veoma značajnu ulogu u građevinskoj industriji, industriji plastičnih masa, premaza, smola, avionskoj, biomedicinskih materijala, farmaciji itd. Promene u strukturi, reaktivnosti i funkcionalnosti odabranih komponenti, čak i kada su one minimalne, bitno utiču na sam tok reakcije umrežavanja. Zbog toga se pri kreiranju svojstava ovih materijala, javila potreba za razumevanjem suštine nastajanja mreža, što je dovelo do razvoja teorija o nastajanju polimernih mreža. Radi dobijanja umreženih materijala specifičnih karakteristika, od neprocenljivog značaja su razvoj i primena novih metoda umrežavanja, često analognih postojećem sofisticiranom i nedostižnom načinu u prirodi. Postojeće metode za sintezu ne omogućavaju potpunu kontrolu unutrašnje strukture nastale mreže kod elastomernih materijala. Situacija je još složenija kod dobijanja elastomernih nanokompozitnih materijala. Elastomerni nanokompoziti su ojačani umreženi materijali koji imaju niske vrednosti modula elastičnosti i poseduju svojstvo velikih povratnih deformacija na njihovoj temperaturi primene. Elastomer nastaje u procesu umrežavanja, tokom kojeg se prekursori mreža, a najčešće makromolekuli kaučuka, spajaju hemijskim ili fizičkim vezama u prostorno umreženu trodimenzionalnu strukturu. Parametri preko kojih se može definisati nastala polimerna mreža su: prosečne molske mase lanaca mreže, prosečni broja čvorova mreže po jedinici zapremine, prosečne funkcionalnosti čvorova, broja elastično aktivnih lanaca mreže po jedinici zapremine. Niski moduli elastičnosti i velike povratne deformacije su svojstva elastomera koja su omogućila njihovu upotrebu u mnogim granama industrije. Za proizvodnju elastomernih materijala sa novim specifičnim svojstvima neophodno je poznavanje sastava, molekulske strukture, morfologije polaznih polimera i mogućnost prerade materijala prema zahtevima nauke o materijalima i inženjerstva materijala. Cilj struktuiranja umrežavanja materijala jeste dobijanje novih tipova materijala za specifične namene. Uporedo sa razvojem, proizvodnjom i primenom specifičnih tipova ojačavajućih punila, nastao je i veći broj teoretskih koncepata koji razjašnjavaju suštinu nelinearne viskoelastičnosti ojačanih elastomera. Ponašanje punjenih elastomera zavisi prvenstveno od molekulskih specifičnih interakcija na granici punila i polimera. Razvoj elastomernih materijala zasniva se na istraživanjima za poboljšanje nekih svojstava za određenu primenu [90,91]. Svojstva elastomernih nanokompozita zavise od molekulskih događaja na međugranici između punioca i ansambala makromolekula kaučuka kao prekursora mreža. Konstitucionalna kompleksnost se odnosi na (a) egzotičnu prirodu samog nepunjenog elastomera (b) sofisticirane funkcionalnosti aktivnih punilaca i (c) samog načina vođenja procesa umešavanja i umrežavanja. U skladu sa razumevanjem

mehanizma ojačanja tj. omekšavanja pri naponu (eng. stress softening) pri malim dinamičkim deformacijama (Payne efekat) utiče na disipaciju energije unutar proizvoda. Od teoretskih pristupa kod projektovanja strukture i izbora sirovinskog sastava za elastomere dostupni su nam različiti koncepti: konformaciono ponašanje makromolekula na fraktalnoj prašini, de Genesov koncept reptacije itd. Naime, poznato je da brzina konformacionih promena kod linearnih lanaca zavisi od energetskih barijera između različitih geometrijskih rasporeda spajajućih veza u makromolekulu koji je u blizini površine aktivnog punila. Ponekad i nije lako poverovati u neki maštovitu topologiju mreže ili skaliranje prostora i vremena ili mogućih interakcija, ali uspešnim združivanjem određenih pristupa u praksi se dobijaju jednostavni fizički realistični i matematički rešivi modeli. Degradabilnost i trajnost elastomera je od suštinskog značaja za primenu u savremenim tehnologijama. Degradacija materijala je nepovratna promena fenomen koji podseća na koroziju metala. Hemijska degradacija polimera je veoma značajna pojava koja utiče na svojstva svih polimernih materijala u svakodnevnoj praksi. U suštini bilo koja promena svojstava polimera u odnosu na polazna ili željena svojstva naziva se "degradacija". U tom smislu, degradacija je generički izraz za brojne reakcije koje mogu da se odvijaju u polimernom materijalu. Degradacija polimera uključuje nekoliko tipova fizičkih ili hemijskih procesa koji su praćeni sa strukturnim izmenama koje dovode do razaranja kvaliteta polimernih materijala (npr. pogoršanje njihovih mehaničkih, električnih ili estetskih svojstava) i konačno do potpunog gubitka funkcionalnosti materijala. Veliki je broj faktora okruženja koji izazivaju razgradnju polimera. Intenzivno se izučavaju mehanizmi razgradnje i stabilizacije, gde se inicira obrazovanje radikala i vitalni korak za razgradnju polimera [92,93]. Oksidacija polimera počinje tokom obrade (mehanička oksidacija), a obrazovanje vodonik peroksida tokom proizvodnje dalje deluje na brzinu termičke/foto-oksidacije tokom naredne upotrebe (starenje i uticaj vremenskih prilika). Znanje o mehanizmu razgradnje polimera dovelo je do razvoja efikasnijih stabilizatora [94,95]. Pri projektovanju sirovinskog sastava, za dobijanje elastomernih materijala, veoma je bitno izvršiti takav izbor polaznih makromolekula koji će reakcijom umrežavanja dati materijal koji može biti podvrgnut specifičnim uslovima eksploatacije. U toku procesa umrežavanja makromolekula, izborom vrste i količine komponenata dobijaju se materijali željene elastičnosti, mehaničkih i hemijskih karakteristika. Kako je najveći broj polimernih materijala međusobno nemešljiv ili ograničeno mešljiv, stoga se u procesima umrežavanja dobijaju u pravilu pretežno nekristalne strukture i heterogenog stanja. Stvaranjem višefaznih sistema karakteristike pojedinih faza mogu biti delom očuvane ili znatno promenjene usled uticaja međumolekulskih interakcija.

2.8. OTPORNOST POLIMERNIH MATERIJALA NA GAMA ZRAČENJE

Ozon, toplota i razne vrste zračenja značajno doprinose razgradnji elastomernih materijala. Tokom toplotnog starenja polimernih materijala dolazi do cepanja glavnog lanca i kidanja poprečnih veza. U nekim materijalima postojeće poprečne veze mogu da se unište, a da se obrazuju nove stabilnije poprečne veze [96]. Zaštita od uticaja ozona može da se postigne mešanjem nezasićenih komponenti mreže sa onima koji sadrže zasićeni glavni lanac. Mehanizam karakterističnih promena u polimerima, koji su zračeni gama zracima, proučavan je u mnogo publikacija [97], pri čemu promene uključuju i razgradnju smanjenje lanca i poprečno vezivanje, stabilizaciju polimera. Gama zračenje je moćna metoda za poprečno vezivanje gume, ali izlaganje većoj dozi zračenja elastomernih proizvoda, dovodi do degradacije materijala. Stepem poprečnog vezivanja i razgradnja koju je pretrpeo polimer zavisi od karakteristika njegove strukture i prisustva dodataka [98]. Na stepen promene u osobinama elastomera utiče relativni nivo i razmera mogućih reakcija. Vrsta poprečne veze koja se obrazuje zračenjem ($-C-C-$) dovodi do boljih mehaničkih osobina na višoj temperaturi [99]. Ona, takođe, može da dovede do veće otpornosti na abraziju [100] i veće otpornosti na ozon [101]. Skowronski et al. [102] su proučili foto-razgradnju smeša PVC/EVA i PVC/nitril gume. De i njegovi saradnici [103] izvestili su o delovanju γ -zračenja na mehaničke osobine i pogoršanje osobina smeša Poliestar/PVC i NR/PE. Promene koje su izazvane zračenjem smeša na bazi polietilena (PE), butil gume i poliizoprena proučavao je Ivehenko et al [104]. Elastomeri na bazi kopolimera of butadijena i akrilonitrila (NBR) imaju izvanrednu otpornost na ulje, ali su vrlo osetljivi na razgradnju na vrlo visokim temperaturama. Tako mešanje predpolimera mreže sa drugom vrstom makromolekula gume daje materijale sa boljim osobinama [105-109]. Radiohemisku razgradnju gumenih smeša koje sadrže NBR proučavao je DSC. Procenjeno je da uvođenje silicijum (IV) oksida pojačava mehaničke osobine zračenih elastomernih proizvoda [110,111]. U nekim ispitivnjima proučavano je delovanje gama zračenja na starenje gumenih smeša ojačanih gasnom čađi [112].

3. EKSPERIMENTALNI DEO

3.1. ORGANIZACIJA EKSPERIMENTALNOG RADA

U ovom radu je posebna pažnja posvećena na dobro poznati i široko korišćeni biomaterijal PLLA. To je biodegradibilni i biokompatibilni linearni alifatski poliestar sa velikim brojem primena, od implantirajućih medicinskih pomagala i nosača za kontrolisano otpuštanje lekova, trodimenzionalnih nosača u inženjerstvu tkiva do ekološki prihvatljivih ambalaža [114,115,116]. Reakcija organizma na implantirani biomaterijal zavisi od brojnih faktora, među kojima dominiraju strukturne osobenosti i uslovi procesiranja. Jedan od načina za postizanje tog cilja jeste modifikovanje polimera dodavanjem neorganskih komponenti. Polimernoj matrici se obično u cilju ojačavanja dodaju vlakna ili neorganske čestice. PLLA predstavlja termoplastični materijal koji danas zauzima značajno mesto i privlači mnogo pažnje kao sledeća generacija bio-polimera i biorazgradivog materijala. U sadašnje vreme, još uvek je teško proizvesti bio-polimerne materijale isključivo iz biomase koja pokazuje performanse ekvivalentne onima kod tradicionalne plastike. Zato je neophodno traženje najpogodnijih, ekonomski najisplativijih metoda, za proizvodnju PLLA, kao prekursora mreža za bio- kompozitne materijale. Dispergovanje neorganskih punila u polimerne mreže daje mogućnost stvaranja novih materijala, sa poboljšanim toplotnim i mehaničkim svojstvima. Među tako nastalim polimernim kompozitima posebno se ističu nanokompoziti kod kojih se veličina dispergovanih čestica kreće do nekoliko nanometara.

U ovom radu je takođe ispitan efekat uticaja γ zračenja na starenje elastomernih materijala ojačanih nanočesticama. Osnovna istraživanja temperaturne zavisnosti punjenih elastomera vode ka usavršavanju mehanizma ojačanja. Debljina i pokretljivost ansambla makromolekula u „kori“ oko čestica punila može objasniti uticaj morfologije čestica na ojačanje elastomera. Elastomerni materijali za proizvodnju pneumatika su najbolji primer složenosti projektovanja željenih svojstava elastomernih materijala. Kao što je poznato proizvodnja pneumatika je na početku prošlog veka revolucionarizovana primenom čestičnih punilaca. Prvenstveno da bi se snizili troškovi, ta praksa je ubrzo unela poboljšanja u svojstva pneumatika. Dodaci se koriste da povećaju čvrstinu elastomera, otpornost na habanje, takođe da poboljšaju svojstva i preradljivost. Ovi dodaci se sastoje od punila kao što su čađ i silicijum (IV) oksid,

sredstava za umrežavanje koja treba da ostvare umrežavanje, smeše pomoćnih sredstava kao što su aromatična ulja koja omogućavaju bolju disperziju punila, sredstava protiv starenja kao što su antioksidanti i sredstva koja štite od dejstva ozona. Kombinacija svih ovih komponenti utiče na svojstva umreženog nano-kompozitnog materijala.

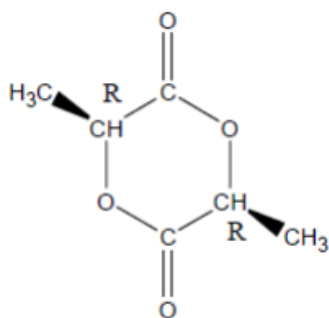
Prvi deo eksperimentalnog rada ima za cilj da se odgovarajućim postupcima sinteze dobiju prekursori za kompozitne materijale primenom obnovljivih sirovina (L-laktida), izborom uslova sinteze, odgovarajućim odnosom polaznih sirovina, kao i zahtevima primene. Za određivanje strukture i molekulske mase sintetisanih uzoraka polimera, su korišćene standardne metode karakterizacije polimernih materijala FTIR i GPC. Termička stabilnost dobijenih uzoraka polilaktida je ispitivana pomoću termogravimetrijske metode i diferencijalno skenirajuće kalorimetrije (DSC), koja uz promenu gubitka mase prilikom zagrevanja, prati i promenu protoka toplote.

U drugom delu ekperimentalnog rada dobijeni su elastomerni nano-kompoziti, na bazi prirodnih materijala butadien akrilo nitrilne gume NBR i hlorosulfovanog polietilena CSM, ojačanih sa česticama silicijum (IV) oksida i česticama čađi u različitim količinama. Dobijeni elastomerni nano-kompoziti su izlagani uticaju gama zračenja. Cilj ovog dela eksperimentalnog rada je bio da se ispita uticaj gama zračenja na starenje elastomerne smeše na bazi butadien akrilo nitrilnog kaučuka (NBR) i elastomera na bazi hlorosulfonovanog polietilena (CSM), u odnosu (50:50, w/w). Takođe je ispitan uticaj gama zračenja na smešu elastomera NBR/CSM, u odnosu 50:50,w/w, u koju su kao punioci dodate nanočestice silicijum (IV) oksida i čađi. Dobijeni materijali su bili izloženi različitim dozama zračenja (100, 200, 300 i 400 kGy). Mehaničke osobine (tvrdoća, modul na 100% izduženja, zatezne čvrstoće i izduženja pri kidanju) i stepen bubrenja su mereni pre i posle dejstva gama zračenja.

3.2. MATERIJALI KOJI SU KORIŠĆENI U EKSPERIMENTALNOM RADU

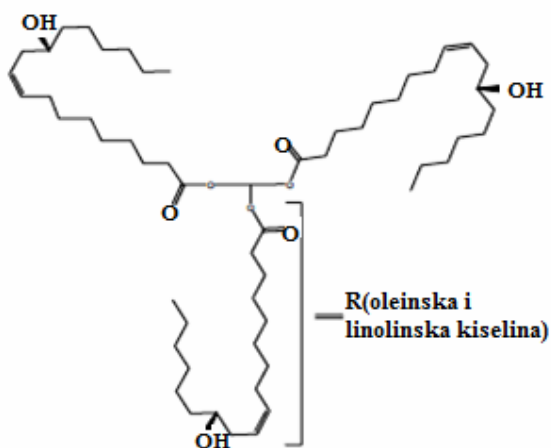
3.2.1. Sirovine za sintezu polilaktida

- Monomer (L-laktid), (3*S*)-*cis*-3,6-dimetil-1,4-dioksan-2,5-dion, čistoće 98%, molarne mase 144,13 g/mol, dobavljača Sigma-Aldrich. Na Slici 40, data nemijska struktura monomera L-laktida.



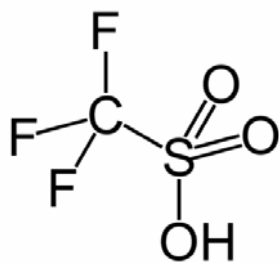
Slika 40. Struktura monomera *L* Laktida

- Ricinusovo ulje, gustine $0,950 \text{ g/cm}^3$, proizvođač Sinefarm, prečišćeno u vakuumu da bi se otklonila vlaga, koje ima ulogu inicijatora polimerizacije. Ricinusovo ulje je po hemijskoj strukturi estar masnih kiselina, od kojih je najzastupljenija ricinolna kiselina sa oko 90%. Struktura ricinusovog ulja data je na Slici 41.



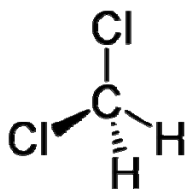
Slika 41. Struktura ricinusovog ulja

- Trifluorometansulfonska kiselina, (CF_3SO_3H), gustine $1,696 \text{ g/cm}^3$ na 25°C (čistoće 99%) - Sigma-Aldrich je korišćena kao katalizator. Izuzetno je reaktivna i neophodno je veoma pažljivo rukovanje. Na Slici 42, data je strukturna formula trifluorometansulfonske kiseline.



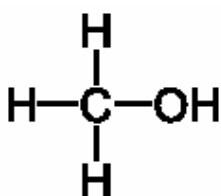
Slika 42. Struktura trifluorometansulfonske kiseline

- Dihlormetan (CH_2Cl_2)-struktura data na Slici 43. Molarne mase dihlor metana je 84.93 g/mol, gustina 1.33 g/cm³ na 25°C, tačke ključanja 39 °C, proizvođač Merck Chemical Co. Proces sinteze PLLA se odvija u rastvoru dihlormetana,.



Slika 43. Struktura dihlor metana

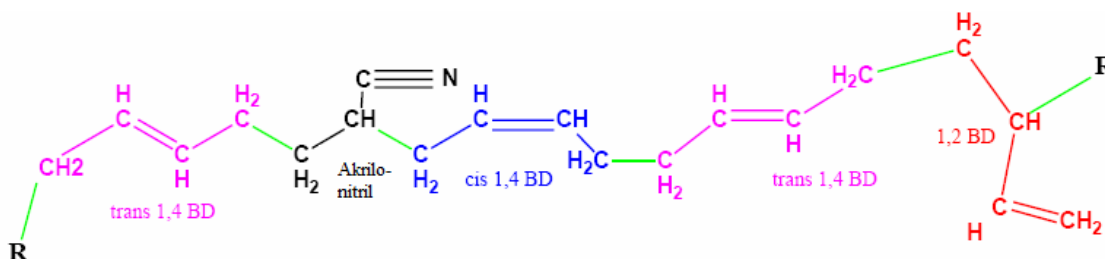
- Metanol, CH_3OH , molarne mase 32,04 g/mol, gustine 0,791 g/cm³ na 25°C. Koristi se za prečišćavanje polimera od katalizatora, vlage i odvajanje od neproreagovanog monomera, je farmaceutske čistoće, proizvođača Merck Chemical Co. Struktura rastvarača metanola je data Slici 44.



Slika 44. Struktura metanola CH_3OH

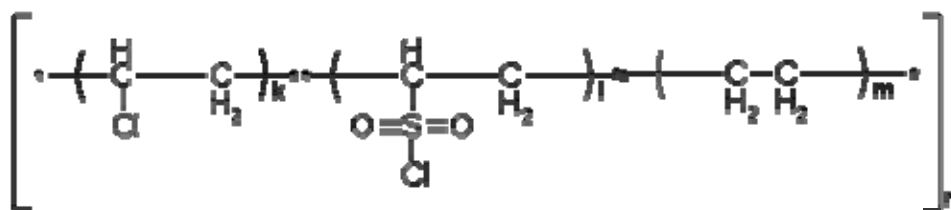
3.2.2. Sirovine koje su korišćene za dobijanje elastomernih nano-kompozita

-Akrilonitril buradien kaučuk, NBR, oznaka Krinac 3950 F (gustine $0,99 \text{ g/cm}^3$), sa 33% akrilonitrila, je nabavljen od Lanxes, Nemačka. Hemijska struktura NBR data je na Slici 45.



Slika 45. Hemijska struktura NBR kaučuka na kojoj su date tri moguće izomerne strukture za butadienski segment

-Hlorosulfonovani polietilen, CSM, (Hipalon 40S), sa 35% hlora i 1% sumpora po masi, je nabavljen od E.I. du Pont de Nemours and Co, gustine $1,18 \text{ g/cm}^3$. Hemijska struktura hlorosulfonovanog polietilenskog kaučuka data je na Slici 46.



Slika 46. Hemijska struktura hlorosulfonovanog polietilenskog kaučuka; vrednosti k , l i m mogu se izračunati iz sadržaja hlora i sumpora u određenim tipovima

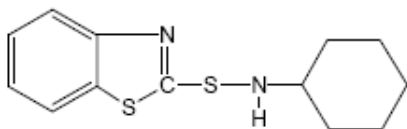
- Nano čestice silicijum (IV) oksida Ultrasil WN3, Degussa, Germany, (gustine $2,0 \text{ g/cm}^3$). Prosečna veličina čestica je 22 nm, prosečna veličina osnovnih čestica. Sadržaj silicijuma punila je 0, 10, 20, 30, 40 i 50 %.

- Visoko abrazivna pećna čađ, nosi oznaku N 550 (CB). Prema atestu proizvođača „Degussa“ Nemačka, srednja veličina čestice čestica 40 (nm). Sadržaj nanočestica čađi je 0, 10, 20, 30, 40 i 50 %.

- Cink-oksidi (ZnO) je prah visoke beline, čistoće 99,99% , gustine 5,6 g / cm³, koji se koristi kao aktivator u procesu umrežavanja -proizvođača „Zletovo“ iz Makedonije ,

-Sumpor, proizvođača HI „Zorka“ Šabac korišćen je kao sredstvo za umrežavanje-prah žute boje, čistoće 99,5%, sadržaj vlage max 0,2%.

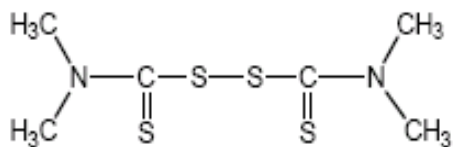
-Ubrzivač nastajanja polimerne mreže: N-cikloheksil-2-benzotiazolsulfenamid (CBS), proizvođača „Bayer“ Nemačka, je prah slabozute smeđe do sivozelene boje, temperature topljenja > 98 °C, gustine 1,26 g/cm³, Nerastvoran u vodi, a slabo rastvoran u etanolu i benzinu ; -N-cikloheksil-2-benzotiazolsulfenamid (CBS) daje idealnu krivu umrežavanja (velika vrednost za vreme početka umrežavanja t_{s2} i širok plato nakon optimuma umrežavanja t_{c90}). Hemijski je nestabilan. Na Slici 47, data je strukturna formula CBS-a.



Slika 47. Strukturna formula N-cikloheksil-2-benzotiazolsulfenamid

- Stearinska kiselina je aktivator primenjenih ubrzivača u procesu umrežavanja. Približni sastav stearinske kiseline, koja se koristi kao aktivator u gumarskoj industriji je sledećeg sastava: 60% stearinske kiseline, 30% palmitinske kiseline, 2,5 % oleinske kiseline, ostatak od 7,5% čine druge masne kiseline.

Tetrametiluramdisulfid (TMTD) , proizvođača „Bayer“ Nemačka je prah bele boje, Temperatura topljenja oko 140(°C), gustine oko 1,35 g/cm³, Nerastvoran u vodi a slabo rastvoran petroletru. - Tetrametiluramdisulfid pripada grupi ultrabrzih ubrzivača, ne iscvetava na površini materijala i ne boji ga, koristi se da bi dao visok stepen vulkanizacije sa ili bez sumpora. Na Slici 48, data je strukturna formula TMTD.



Slika 48. Strukturna formula TMTD

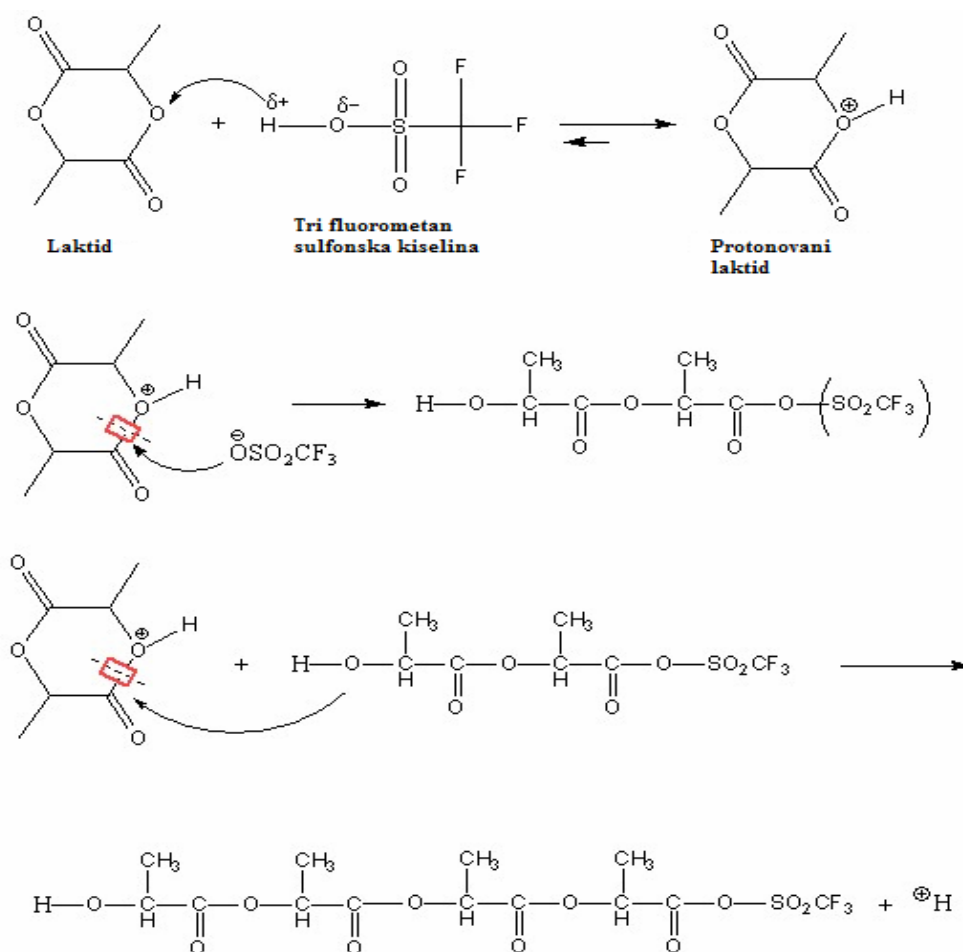
-Sredstvo protiv oksidacije Vulkanox 4010 NA je po hemijskom sastavu N - izopropil - N' - fenil - para - fenilendiamin proizvod firme „Bayer“ iz Nemačke su ljuste Svetlosive ili tamnobraon , Temperatura očvršćavanja > 74,5 (°C), sadržaj pepela (2h/800°C) < 0,3 (Sadržaj azota 11,5 - 12,5 (mas.%), Rastvoran u benzinu, benzenu, acetonu i dihlor metanu.

3.3. POSTUPAK DOBIJANJA POLILAKTIDA

Sinteza polimera polilaktida, se izvodi u rastvoru dihlormetana u staklenom balonu sa dva grla, koji je opremljen magnetnom mešalicom. Na balonu je postavljen povratni kondenzator (široko grlo), a na malo grlo je postavljen šlifovani zatvarač i koristi se za dodavanje reagenasa. Balon je postavljen u vodeno kupatilo, koje se zagreva električnim grejačem, sa podešavanjem temperature i brzine mešanja magneta. Termometar je postavljen u vodeno kupatilo, i pomoću njega se vrši stalna kontrola temperature.

Teorijski proračunata molekulska masa zavisi od finalne primene i koristi se pri proračunu količine reagenasa za sintezu. Sinteza se obavezno odvija u digestoru . U balon se najpre odmere sirovine: L-laktid, ricinusovo ulje i rastvarač i na kraju ubaci magnet. Balon se postavi u vodeno kupatilo i uključi grejač, tako da se temperatura održava do 40°C (tačka paljenja rastvarača je 45°C, pa temperatura vodenog kupatila ne sme preći 40°C) i podesi brzina mešalice da nema prskanja. Reakcija počinje, tako što najpre dolazi do rastvaranja L-laktida u rastvaraču i početka delovanja inicijatora- ricinusovog ulja, što se vidi po stvaranju belih para. Nakon 10-15 minuta, prestaje izdvajanje belih para, sav L-laktid je rastvore i to je trenutak kada treba dodati katalizator Trifluorometansulfonska kiselina, (CF₃SO₃H), koja je izuzetno reaktivna i neophodno je vrlo pažljivo rukovanje. Trifluorometansulfonska kiselina protonuje monomerni laktid a propagacija se nastavlja aktivacijom monomernog mehanizma kao reakcije protonisanog molekula laktida sa

krajnjom –OH grupom. Nakon dodavanja katalizatora bezbojni reagensi menjaju boju u žutu i počinje proces sinteze polimera polilaktida. Sinteza traje od 6-10 časova. Za reakcije u rastvoru, optimalno vreme polimerizacije je 6 sati, jer sa daljim povećanjem vremena reakcije, do 8 časova, molekulska masa daje blago povećanje, a posle 6 sati se ne detektuje neproreagovani L- lactide. Kako bi svi polimeri imali isto vreme sinteze, naši uzorci su sintetisani u tarjanju od 7 časova. Nakon završene sinteze, dobijeni polimer se izliva u posudu za uparavanje (koja je prethodno osušena i izmerena) i suši. Proces sušenja se najpre odvija na vazduhu, a potom u sušnicu, sa ventilatorom, na temperaturi od 70⁰C. Osušeni polimer se meri, a potom rastvara u metanolu, kako bi se odvojio monomer od polimera i uklonili zaostali inicijator i katalizator. Reakcija sinteze se odvija po sledećem mehanizmu, koji je prikazan Slici 49.



Slika 49. Prikaz mehanizma polimerizacije L- laktida u rastvoru [117]

Posupkom sinteze dobijeni su uzorci PLLA, koji su navedeni u tabeli 6, gde su prikazane vrednosti teorijski proračunate molekulske mase, količine utrošenog katalizatora, odnosa polaznih komponenata, kao i prinosa polimera nakon odvajanja rastvaranjem u metanolu. Uzorci koji imaju oznaku M su rastvarani u metanolu, tj prečišćeni metanolom.

Tabela 6. Oznake sintetisanih uzoraka polimera laktida, mase korišćenih sirovina za sintezu: L-laktida, katalizatora i inicijatora

<i>Oznaka uzorka polimera</i>	<i>Teorijska molekulska masa PLLA</i>	<i>Masa katalizator (ml)</i>	<i>Masa ricinusovog ulje/g</i>	<i>Masa monomera L-laktida/ g</i>	<i>Prinos polimera/g</i>
<i>PSS-3000</i>	3000	0,2	1,0	9,0	10,10
<i>PSS-4000</i>	4000	0,2	0,82	12,0	13,10
<i>PSS-4000 M</i>	4000	0,2	0,82	12,0	10,60
<i>PSS-5000</i>	5000	0,2	0,7	15,7	15,80
<i>PSS-5000M</i>	5000	0,2	0,7	15,7	13,20
<i>PSS-6000</i>	6000	0,3	0,46	19,0	19,50
<i>PSS-6000 M</i>	6000	0,3	0,46	19,0	16,38

3.4. POSTUPAK DOBIJANJA ELASTOMERNIH NANO-KOMPOZITA

Pripremljeno je i ispitano 13 uzoraka umrežavajućih sistema dobijenih od akrilonitril-butadien gume (NBR) i hlorovanog polietilena (CSM) u odnosu 50/50 (w/w), sa odgovarajućim udelom nano punila. Svi umrežavajući sistemi su umešani na laboratorijskom dvovaljku-„Veb Getriebe Ohorn 8506“ Nemačka. Dimenzije valjka su 400x150 mm, broj obrtaja valjaka je 22/28 obrtaja u minuti sa frikcijom $f = 1,23$ i temperaturom valjaka od 50 – 60 °C. Masticiranje kaučuka se vrši 5 min, a zatim se sledećim redosledom dodaju ostali sastojci: aktivatori nastajanja mreže 2 min, zatim ubrzivači i antioksidaciono sredstvo 5 min, punilo u toku 5 min i sumpor u toku 3 min. Nadalje se vrši homogenizovanje smeša još 3 min a zatim se presovana smeša “izvlači” odnosno oblikuje u ploču debljine 2 mm. Za umrežavanje korišćena je etažna električna presa-„Belišće“, Hrvatska, sa zadatim karakteristikama: dimenzije etaže 300x300 mm, pritisak u cilindru 60 MPa, prečnik klipa 300 mm. Vreme umrežavanja je identično za sve smeše i iznosi 20 min na 150 0C. Sirovinski sastav umrežavajućih sistema na bazi NBR i CSM kao i sistema dobijenih od NBR/CSM smeša dati su u tabelama 7 i 8.

Tabela 7. Sirovinski sastav uzoraka elastomernih nano-kompzitivnih materijala dobijenih od NBR/CSM kao prekursora pripremljenih sa nano česticama čađi, izražen u phr (maseni delovi na 100 delova kaučuka)

naziv uzorka	Sadržaj komponente								
	NBR/CSM	ZnO	Stearin	Čađ	Naftensko ulje	TMTD	CBS	MgO	Sumpor
NBR/CSM-C0	50/50	5	2	0	10	0,5	0,5	0,8	1,5
NBR/CSM-C20	50/50	5	2	20	10	0,5	0,5	0,8	1,5
NBR/CSM-C40	50/50	5	2	40	10	0,5	0,5	0,8	1,5
NBR/CSM-C50	50/50	5	2	50	10	0,5	0,5	0,8	1,5
NBR/CSM-C60	50/50	5	2	60	10	0,5	0,5	0,8	1,5
NBR/CSM-C80	50/50	5	2	80	10	0,5	0,5	0,8	1,5
NBR/CSM-C100	50/50	5	2	100	10	0,5	0,5	0,8	1,5

Tabela 8. Sirovinski sastav uzoraka elastomernih nano-kompzitivnih materijala pripremljenih na bazi NBR/CSM sa nano česticama SiO₂, izražen u phr (maseni delovi na 100 delova kaučuka)

naziv uzorka	Sadržaj komponente u phr								
	NBR/CSM	ZnO	Stearin	SiO ₂	Naftensko ulje	CBS	TMTD	MgO	Sumpor
NBR/CSM-SO0	50/50/Si0	5	2	0	10	0,5	0,5	0,8	1,5
NBR/CSM-SO20	50/50	5	2	20	10	0,5	0,5	0,8	1,5
NBR/CSM-SO40	50/50	5	2	40	10	0,5	0,5	0,8	1,5
NBR/CSM-SO60	50/50	5	2	60	10	0,5	0,5	0,8	1,5
NBR/CSM-SO80	50/50	5	2	80	10	0,5	0,5	0,8	1,5
NBR/CSM-SO100	50/50	5	2	100	10	0,5	0,5	0,8	1,5

Testovi naprezanje na istezanje su obavljani na uzorcima koji su isečene od table livene gume debljine 2 mm. Jačina istezanja, σ_b i izduženje na kidanje, E_b (%), određeni su na sobnoj temperaturi korišćenjem univerzalne Zwick 1425 mašine za ispitivanje istezanja. Testovi su

izvršeni prema ASTM D412-98a. Dati rezultati su srednja vrednost tri uzorka. Greška u tim merenjima je bila $\pm 0.5\%$. Za ispitivanje tvrdoće isečeni su uzorci sa ravnom površinom. Merenje je obavljeno korišćenjem uređaja za merenje tvrdoće Model 306L Tip A. Ravnotežno bubrenje je izvedeno na ravnomernom cirkularnom odsečku odsečku uzoraka livenih pod pritiskom prečnika 5 mm i debljine 2 mm metodom uranjanja u toluen [118] na sobnoj temperaturi. Uzorci su ostavljeni da bubre dva dana dok nije postignuta ravnoteža. Onda su ispitivani komadi izvađeni i tečnost brzo uklonjena upijanjem filter papirom. Step en bubrenja Q je izračunat na sledeći način:

$$Q = \frac{m - m_0}{M_0} \times \frac{\rho_2}{\rho_1} \quad (4)$$

gde su m i m_0 težine uzorka pre, odnosno posle bubrenja; ρ_2 i ρ_1 su specifična težina poprečno vezanih materijala, odnosno rastvarača. Zapreminska frakcija uzoraka pri ravnoteži bubrenja korišćena je za određivanje ukupne specifične težine (gustine) poprečnog vezivanja ρ u dobijenim materijalima.

3.5. METODE IDENTIFIKACIJE I KARAKTERIZACIJE POLIMERNIH MATERIJALA

Karakterizacija i potpuna identifikacija polimernih materijala je vrlo složen zadatak. Potrebno je utvrditi mehaničke, toplotne, optičke, električne, i druge fizičke karakteristike, kao i ponašanja u različitim uslovima. Za tako kompleksna ispitivanja koriste se praktično sve instrumentalne metode ispitivanja. Najčešće se primenjuju GPC (Gel Permeation Chromatography) za određivanje raspodele molekulske mase; IR spektrofotometrija, prikazuje vibraciju atomskih, molekularnih ili funkcionalnih grupa; NMR (Nuklearna Magnetna Rezonanca) za identifikaciju funkcionalnih grupa i kinetiku polimerizacije; termička analiza TGA i DSC, za praćenje promena pri kontrolisanom zagrevanju i hlađenju; Metoda elektronske difrakcije i elektronska mikroskopija (SEM) gde se ispituje struktura kristala i daje snimak celog molekula. U ovom radu će se pažnja posvetiti karakterizaciji polimernih materijala koristeći GPC, IR, TGA i

DSC uzimajući u obzir ideju o krajnjoj nameni sintetisanih polimernih materijala, kao i dejstvo različitih doza zračenja na elastomerne nano-kompozite.

3.5.1. Odredjivanje molskih masa gel propusnom hromatografijom (GPC)

Hromatografija na gelu (**GPC**), kao što samo ime kaže, sastoji se u propuštanju uzorka polimera nošenog strujom rastvarača konstantne brzine kroz kolonu napunjenu poroznim gelom. „Gel“ se sastoji obično od poroznih čestica polimera (umreženi polistiren sa divinilbenzenom) ili silicijumdioksida ili stakla. Vreme zadržavanja molekula u gelu je proporcionalno broju pora u gelu dostupnih njegovim dimenzijama. Pošto u gelu postoji raspodela veličina pora to će velikim molekulima stajati na raspolaganju stajati samo velike pore, srednjim velike i srednje, a malim sve pore, pa će vreme zadržavanja rasti sa opadanjem hidrodinamičke zapremine molekula. Gel hromatografija kao metoda za određivanje raspodele molskih masa predstavlja novu tehniku odvajanja i ona je danas standardna metoda karakterizacije polimera. Jedna od osnovnih karakteristika polimera je da se grupišu po relativnim molskim masama u veoma širokom opsegu. Raspodela polimernih lanaca se određuje razdvajanjem polimera u niz frakcija sa različitim vrednostima molskih masa. Kada se odrede količine i mase svake frakcije, može da se konstruiše kriva raspodele. Gel-hromatografsko razdvajanje se vrši u zatvorenim sistemima pod pritiskom. Polimer je rastvoren u pogodnom rastvaraču, a razdvajanje je rezultat različitih efektivnih veličina makromolekula u rastvoru (koje su funkcije njihovih molskih masa), veličine pora gela, pakovanja kolone i afiniteta polimera i rastvarača. Stacionarnu fazu predstavlja matrica gela (porozni polimer sa porama različitih veličina) ispunjena tečnošću, sa slabo izraženim adsorpcionim svojstvima, tako da se razdvajanje vrši isključivo prema njihovom obliku i veličini, tj. Hidrodinamičkoj zapremini. Mobilnu fazu čini isti rastvarač (ili eventualno smeša rastvarača) koji se dodaje kroz kolonu. Kao rezultat eksperimenta dobija se eluacioni dijagram–hromatogram, koji se pomoću kalibracione krive može prevesti u krivu raspodele molskih masa. Mehanizam pretpostavlja da je razdvajanje zasnovano na *difuzionoj ravnoteži* koja uslovljava da je vreme zadržavanja komponenti uzoraka direktno proporcionalno dubini penetracije kroz pore gela. Rastvor polimera je, kroz gel–hromatografski sistem, nošen strujom čistog rastvarača (eluenta), koji nema afiniteta ni prema polimeru, ni prema gelu. Makromolekuli sa manjom efektivnom veličinom difunduju u pore gela, njihov transport se usporava, vreme zadržavanja u koloni je duže, potrebna je veća

količina rastvarača da bi se takvi molekuli eluirali iz kolone, te oni imaju najduže retenciono vreme.

Srednje molske mase i raspodela molskih masa su određene pomoću gel propusnog hromatografa GPC Agilent 1100 Series pri čemu je kao detektor korišćen diferencijalni refraktometar (RID detector) 1200 Series. Korišćena je kolona Zorbax PSM 300, 250x6,2 mm, 5 µm čiji je nominalni opseg molarnih masa $3 \times 10^3 - 10^5$ g/mol. Metanol je korišćen kao protočni rastvarač, sa protokom od 1 cm³/min. Kolona je termostatirana na 25°C, a injektirana zapremina rastvora uzoraka je bila 10 µl. Za analizu su korišćeni rastvori kopolimera u metanolu koncentracije 3 mg/cm³ koji su najpre filtrirani kroz filter 0,45 µm. Kao standardni polimeri za kalibraciju GPC instrumenta korišćeni su uzorci natrijumove soli poli(stirensulfonata) uskih raspodela molarnih masa (Xerox corporation XRCC).

Indeks polidisperznosti, Q , za polimer sa srednjom brojnom molskom masom M_n 12523 bio je 1,12, za polimer sa M_n 63158 bio je 1,25, a za polimer sa M_n 640870 bio je 1,3. Raspodela molarnih masa uzoraka se izračunava na osnovu podataka sa dijagrama primenom softvera (Agilent ChemStation LC—GPC).

3.5.2. Odredjivanje strukture materijala Furije infracrvenom spektroskopijom (FTIR)

Infrared (IR) spektroskopija je najvažnija i najuniverzalnija spektroskopska tehnika za analizu i identifikaciju strukture polimera obzirom da se može primeniti na uzorke u čvrstom i tečnom stanju i da svi polimeri imaju karakteristične apsorpcione trake u ovom području talasnih dužina. IR-spektrofotometrija se zasniva na registrovanju intenziteta apsorpcije infracrvenog zračenja određenih talasnih dužina pri prolasku kroz uzorak.

Atomi i molekuli nisu statični, oni se nalaze u stanju neprekidnog vibriranja. Svaki je molekul, u zavisnosti od njegove složenosti i geometrije okarakterisan određenim brojem vidova vibracija. Svaki vid vibracije ima svoju frekvenciju koja zavisi od masa atoma i jačine veza između njih. Neke od molekulskih vibracija su karakteristične za molekul kao celinu, dok su druge odraz prisustva određenih funkcionalnih grupa. Vibracione frekvencije se obično izražavaju kao talasni broj, čija je jedinica cm⁻¹. Izražena na ovaj način, frekvencija predstavlja recipročnu vrednost talasne dužine λ . Talasne dužine molekulskih vibracija nalaze se u infracrvenoj oblasti spektra elektromagnetnog zračenja. Molekuli koji apsorbuju u ovoj oblasti, a to je velika većina organskih molekula, mogu apsorbovanu energiju da pretvore u vibracionu energiju. Ova apsorpcija je kvantovana, odnosno molekul može da apsorbuje samo one frekvencije zračenja koje se poklapaju sa vibracionim frekvencijama unutar samog molekula. Poređenjem intenziteta ulaznog i

izlaznog zraka dobija se infracrveni apsorpcioni spektar. Apsorpcija određene frekvencije zračenja dovodi do pobuđivanja odgovarajućih vibracija molekula, odnosno karakterističnih grupa u molekulu, što je pokazatelj strukture ispitivanog uzorka.

Infracrveni spektar neke supstance predstavlja skup apsorpcionih traka različitog intenziteta koje se javljaju na različitim frekvencijama i on je toliko specifičan da se može smatrati „otiskom prsta“ datog jedinjenja. Za kvalitativna ispitivanja (identifikaciju) vrste jedinjenja najvažniji deo spektra je od 4000 do 400 cm^{-1} . U literaturi postoje korelacione tablice koje daju frekvencije apsorpcionih traka raznih hemijskih grupa, a takođe i spektri čitavih jedinjenja i polimera.

Kvantitativna merenja tj. određivanje koncentracije određenih grupa zasnivaju se na merenju intenziteta apsorpcionih traka uz date konstantne eksperimentalne uslove. Kvantitativno određivanje sastava kopolimera, zasniva se određivanju koncentracije određenog monomera u kopolimeru koristeći Lambert-Beerov zakon:

$$I / I_0 = e^{-\epsilon_0 c d} \quad (9)$$

gde je: I_0 – intenzitet svetlosti koja pada na uzorak

I – intenzitet propuštene svetlosti pri istoj frekvenciji

ϵ_0 - molarni koeficijent ekstinkcije, $\text{dm}^3 \text{mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$

c - molska koncentracija grupa ili jedinjenja koje apsorbuje datoj frekvenciji, mol/dm^3

d – dužina puta svetlosti kroz uzorak (debljina sloja), μm

Za računanje se najčešće koristi logaritamski oblik jednačine (1) i veličina koja se naziva optička gustina ili apsorpcija, A je definisana kao negativni logaritam odnosa I/I_0 , tj.

$$A = -\log (I / I_0) = \log (I_0 / I) = \epsilon_0 c d \quad (10)$$

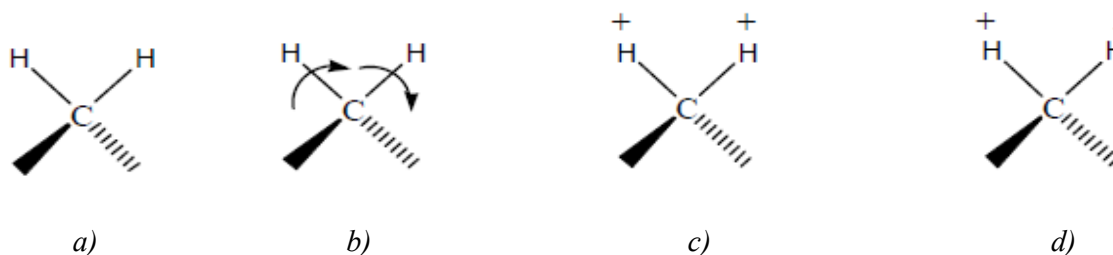
Iz jednačine (2) sledi da ako su ϵ_0 i d konstante, optička gustina se linearno menja sa koncentracijom. Ovaj uslov je najčešće ispunjen ako se ne radi sa prevelikim koncentracijama date supstance, što se može proveriti pravljenjem kalibracionog dijagrama $A=f(c)$

Postoje dva tipa molekulskih vibracija: valencione vibracije i deformacione vibracije. Valencione vibracije zahtevaju veću energiju nego deformacione, pa je zbog toga za njih karakteristična apsorpcija elektromagnetnog zračenja kraćih talasnih dužina, Slika 50, pod a) i b).



Slika 50. Prikaz valencionih vibracija (a,b)

Kod deformacionih vibracija dolazi do promene ugla između veza, i postoje četiri tipa deformacionih vibracija: 1) *seckanje*, koje predstavlja približavanje i udaljavanje u ravni dva međusobno nevezana atoma (Slika 51 a)); 2) *savijanje*, koje označava pomeranje u ravni dva međusobno nepovezana atoma, u jednom ili drugom smeru (Slika 51 b)); 3) *klanjanje*, označava pomeranje strukturne jedinice napred i nazad u odnosu na ravnotežnu ravan (Slika 51 c)); 4) *uvrtanje*, koje je okarakterisano vibracijom dvaju atoma van ravnotežne ravni, pri čemu, dok jedan ide napred, drugi ide nazad, Slika 51 d).

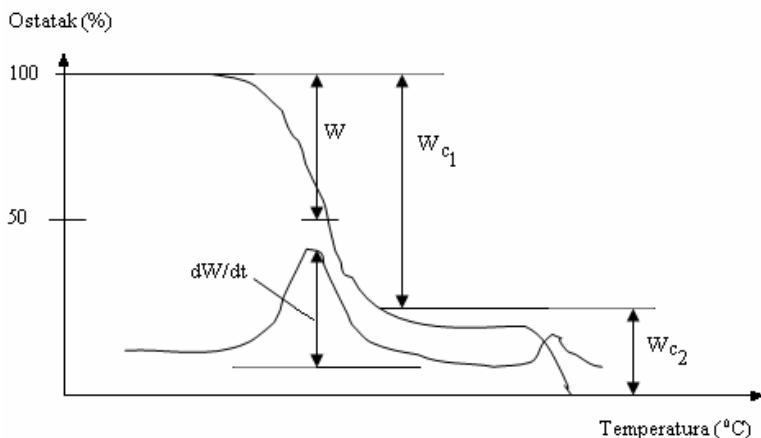


Slika 51. Prikaz deformacionih vibracija (a,b,c,d)

3.5.3. Ispitivanje termičke stabilnosti termogravimetrijskom analizom (TG)

Termogravimetrijska analiza (**TGA**), je brza metoda za procenu termičke stabilnosti polimera na uzorku reda veličine miligrama. Kao mera termičke stabilnosti može se posmatrati temperatura početka razlaganja materijala pri nekoj programiranoj brzini zagrevanja, ali se kao karakteristične vrednosti mogu uzeti i temperature 10%, 20% ili 50% gubitka mase. Drugi način karakterisanja termičke stabilnosti uključuje određivanje kinetičkih parametara-energije aktivacije, konstanti brzine reakcije i reda reakcije procesa degradacije. Ovom analizom određuje se promena

mase uzorka (gubitak ili porast mase) u funkciji temperature ili vremena. TGA se koristi za analize sastava kaučukove smeše i gume, pri čemu se dobijaju podaci o tipu kaučuka, vrsti punila, količini ostalih aditiva. Na Slici 52, prikazana je TGA kriva i brzina gubitka mase umreženog materijala u zavisnosti od temperature.



Slika 52. Tipična TGA kriva i brzina gubitka mase umreženog materijala u zavisnosti od temperature

Termogravimetrijska kriva može imati jedan stepen (koleno), dva ili kod složenijih procesa čak i više. Svakom procesu gubitka mase odgovara maksimum na krivoj brzine gubitka mase u funkciji temperature. Obično svaki od ovih procesa je nezavisan jedan od drugog i može se posmatrati zasebno, tj. određivati njegova kinetika nezavisno. Potrebne veličine za određivanje energije aktivacije i reda reakcije su ostatak mase %, W_r , i brzina gubitka mase dW/dt , u funkciji apsolutne temperature, T . U tom slučaju se prvo odredi početak i kraj procesa. Sa TGA krive se u određenim intervalima očitava ostatak mase $W_r = W_c - W$, gde je W_c maksimalni gubitak mase na kraju date faze a W gubitak na temperaturi T .

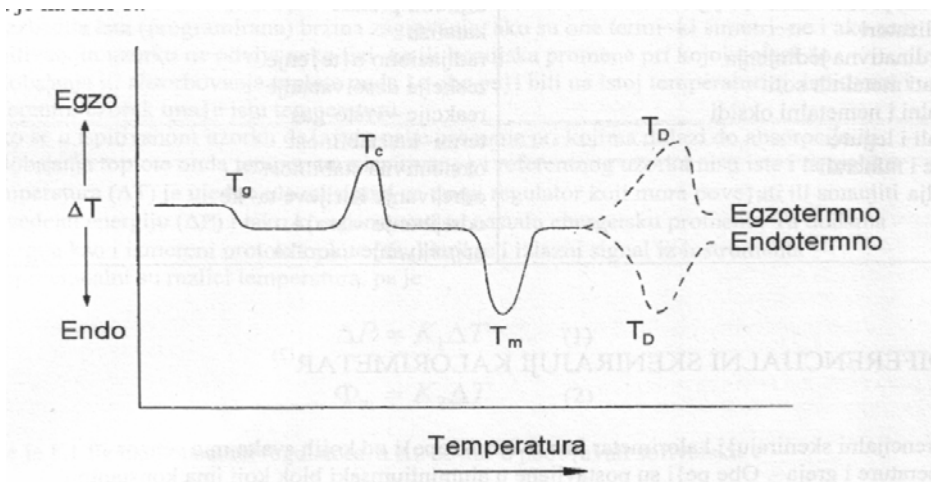
Po definiciji Međunarodne konfederacije za termičku analizu (ICTA), termička analiza obuhvata grupu metoda u kojima se neko fizičko svojstvo materijala ili proizvoda izdvojenih kao posledica dejstva toplotne energije mere u zavisnosti od temperature. Po ovoj definiciji termička analiza obuhvata veliki broj mernih tehnika opšte ili specifične namene. TGA je tehnika kojom se meri promena mase supstance tokom kontrolisanog menjanja ili održavanja temperature uzorka. Termogravimetrija je brza metoda za procenu termičke stabilnosti polimera na uzorku reda

veličine miligrama. Metoda se međutim, ne može koristiti za kvantitativno predskazivanje veka trajanja materijala izloženog delovanju visokih temperatura. Termička stabilnost se može okarakterisati temperaturom početka razlaganja materijala pri nekoj programiranoj brzini zagrevanja. Karakterisanje termičke stabilnosti uključuje određivanje kinetičkih parametara-energije aktivacije, konstanti brzine reakcije i reda reakcije procesa degradacije.

Meri se masa ili promena mase uzorka u zavisnosti od vremena ili temperature u toku njegovog grejanja ili hlađenja željenom brzinom. Merenje se izvodi pomoću termovage. Termogravimetrijske analiza TG i DTA uradjene su na instrumentu SETARAM SETSYS Evolution-1750. Uzorci mase oko 10 mg zagrevani su od 30 °C - 650 °C, brzinom grejanja 20°Cmin⁻¹ u atmosferi argona. Protok argona iznosio je 20 ml min⁻¹.

3.5.4. Odredjivanje toplotnih karakteristika dobijenih uzoraka diferencijalnom skenirajućom kalorimetrijom (DSC)

Diferencijalna skenirajuća kalorimetrija (DSC) je jedna od najpogodnijih modernih analitičkih tehnika za rad. Glavni razlozi za to su: potrebna je minimalna priprema uzorka i kvantitativna informacija može da se dobije iz samo nekoliko miligrama materijala. DSC je jedna od metoda termičke analize, koja obuhvata grupu tehnika u kojima su fizičke karakteristike substance i/ili njenih reakcionih produkata određene u zavisnosti od temperature. DSC krive prikazuju energetske promene ispitivanog uzorka, a te promene po prirodi mogu biti fizičke ili hemijske. DSC meri toplotu potrebnu da se održi ista temperatura ispitivanog i referentnog uzorka, a na osnovu toga se određuju promene entalpije koje su posledica promene stanja ispitivanog uzorka. DSC metoda se uobičajeno koristi za određivanje temperature staklastog prelaza (T_g), temperature kristalizacije (T_c), temperature topljenja (T_m) i temperature degradacije ili dekompozicije (T_d) polimera. Tipičan izgled DSC krive polimera na kojoj se mogu videti svi prelazi kojima odgovaraju gore navedene temperature date na Slici 53.



Slika 53. DSC kriva polimernog materijala

Pošto se DSC metoda koristi za direktno merenje energije koju ispitivani uzorak primi ili oslobodi, onda se ova metoda može koristiti za određivanje: toplote topljenja, toplote isparavanja, toplote kristalizacije, toplote reakcije (polimerizacije, oksidacije, sagorevanja), toplote rastvaranja, toplote adsorpcije (desorpcije), specifične toplote i aktivacionih energija.

Za ispitivanje toplotnih svojstava sintetisanih uzoraka korišćena je diferencijalno skenirajuća kalorimetrija na uređaju Q100, TA Instruments. Protok gasa (azota) tokom ispitivanja je bio $50 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$. Za ispitivanje karakterističnih prelaska kod termoplastičnih poliestara vršeno je ispitivanje toplotnih svojstava u intervalu temperatura od $-90 \text{ }^\circ\text{C}$ do $250 \text{ }^\circ\text{C}$. Brzina zagrevanja je iznosila $10 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$. Masa ispitivanih uzoraka je bila oko 3 mg. Izvršena je standardna kalibracija pomoću indijuma čija je temperatura topljenja poznata i iznosi $157 \text{ }^\circ\text{C}$. Osetljivost instrumenta je $10 \text{ mV}/\text{cm}$. Polimerni materijali ne pokazuju oštre fazne prelaze, već se promena dešava u određenom temperaturnom intervalu. Temperatura na kojoj se dešava prelaz iz staklastog u elastično stanje predstavlja temperaturu staklastog prelaska, T_g .

Toplotni efekat se dobija iz razlika temperature ispitivanog uzorka i referentnog standarda i registruje se kao odstupanje od bazne linije. Pri ovim merenjima za temperaturu prelaska u staklasto stanje se uzima sredina intervala prelaza bazne linije sa jednog na drugi nivo. Primenom DSC metode dobijeni su podaci o T_g . Toplotna svojstva sintetisanih uzoraka polilaktida su

ispitivani diferencijalnim skenirajućom kalorimetrijom (DSC), koristeći aparat marke Setaram 151 R (Softver SETSOFT 2000). Temperaturni raspon je od -150 do 600 °C. Niske temperature se postižu korišćenjem atmosfere tečnog azota. Uzorci se odmeravaju u aluminijumske čančice i pomoću prese hermetički zatvaraju.

Postupak se odvija u pet faza:

- I Zagrevanje od sobne do 100 °C , brzina zagrevanja 10 °C/min;
- II Hlađenje od 100 do -20 °C, brzina hlađenja 5 °C/min;
- III Stabilizacija temperature na -20 °C, stoji 30 min;
- IV Zagrevanje od -20 °C do 150 °C, brzina zagrevanja 10 °C/min;
- V Hlađenje od 150 do 25 °C, brzina hlađenja 10 °C/min.

4. REZULTATI I DISKUSIJA

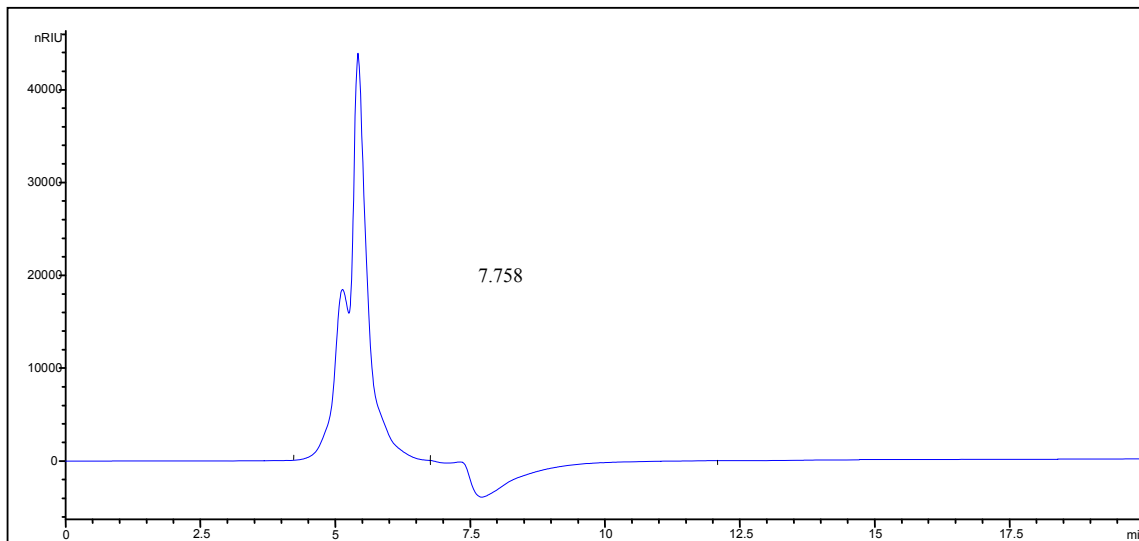
4.1. IDENTIFIKACIJA I KARAKTERIZACIJA UZORAKA SINTETISANOG PLLA

Polimlečna kiselina - polilaktid (PLLA) u poslednje vreme sve više dobija na značaju. Razlog tome leži u njenim dobrim svojstvima, koja su uporediva sa nekim sintetskim polimerima, kao i potpunoj biodegradabilnosti i biokompatibilnosti. Do sada su prijavljena 173 patenta za proizvodnju PLLA od kojih je 10 već slobodno za korišćenje. Sinteza PLLA treba da bude što jednostavnija, dostupnija, jeftinija i ekološki bezbedana, kako bi polimer imao široku primenu. Postupak sinteze koji je korišćen u ovom radu je jedan od koraka za postizanje ovih uslova, ali dobijeni polimer treba da ima zadovoljavajuće osobine. Identifikacija i karakterizacija će upravo pokazati opravdanost postupka i dalje razvijanje.

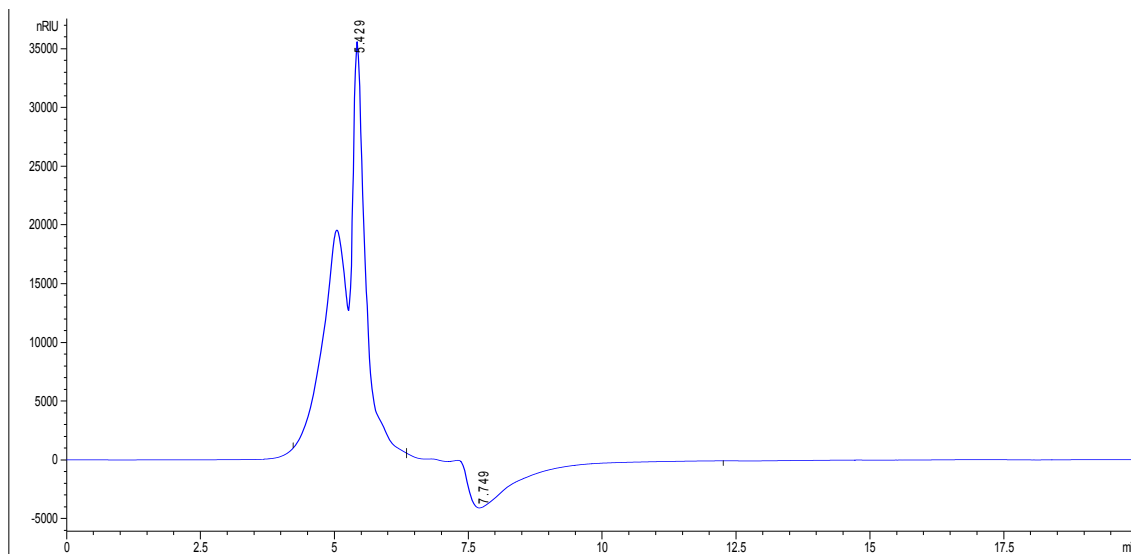
4.1.1. Uticaj uslova sinteze na raspodelu molskih masa

Prosečna molekularne težine (M_n i M_w) i indeks polidisperznosti Q dobijenih uzoraka poliestera su određene GPC merenjem i date su u tabeli 9. Uzorci su imali relativno uzan interval indeksa polidisperznosti. Na Slici 54, je dat GPC dijagram uzorka polilaktida PSS-4000. Indeks polidisperznosti, Q , raspodela molarnih masa uzoraka se izračunava na osnovu podataka sa dijagrama primenom softvera (Agilent ChemStation LC—GPC). Na slici 55, dat je GPC dijagram sintetisanog uzorka polilaktida iste projektovane mase –teorijski proračunate (4000), samo što na Slici 55, je uzorak prečišćen rastvraranjem u metanolu i ima dodatnu oznaku M (PSS-4000M).

5.430



Slika 54. GPC dijagram polimera polilaktida, odnos monomera i inicijatora 12/0,82 mas. (PSS-4000), pri protoku rastvarača 1 cm³/min



Slika 55. GPC dijagram polimera polilaktida, odnos monomera i inicijatora 12/0,82 mas. (PSS-4000M), pri protoku rastvarača 1 cm³/min, posle ispiranja metanolom

Tabela 9. Vrednosti raspodele srednjih molarnih masa, M_n , M_w i stepen polidisperznosti, Q , za sintetisane uzorke polilaktida određene GPC metodom, u odnosu na molekulske mase i početne odnose monomera i inicijatora

OZNAKA uzorka polimera	$M_w \times 10^3$ (g/mol)	$M_n \times 10^3$ (g/mol)	Q
PSS-3000	3,3	3,5	1,06
PSS-4000	3,9	3,9	1,02
PSS-4000M	4,2	4,3	1,02
PSS-5000	4,5	4,7	1,03
PSS-5000M	4,5	4,7	1,03
PSS-6000	5,0	5,3	1,06

Na osnovu rezultata prikazanih u tabeli 9, potvrđeno je da su procesom sinteze u rastvoru dihlor metana, dobijeni uzorci polimera PLLA, čija molekulska masa odgovara teorijski proračunatoj, odnosno ciljanoj molekulskoj masi. M_n , vrednosti dobijene GPC metodom su u korelaciji sa ciljanim molekulskim masam, koji potvrđuju da se korišćeni postupak polimerizacije, pokazao pogodan za sintezu.

4.1.2. Analiza strukture dobijenih polimera FT IR metodom

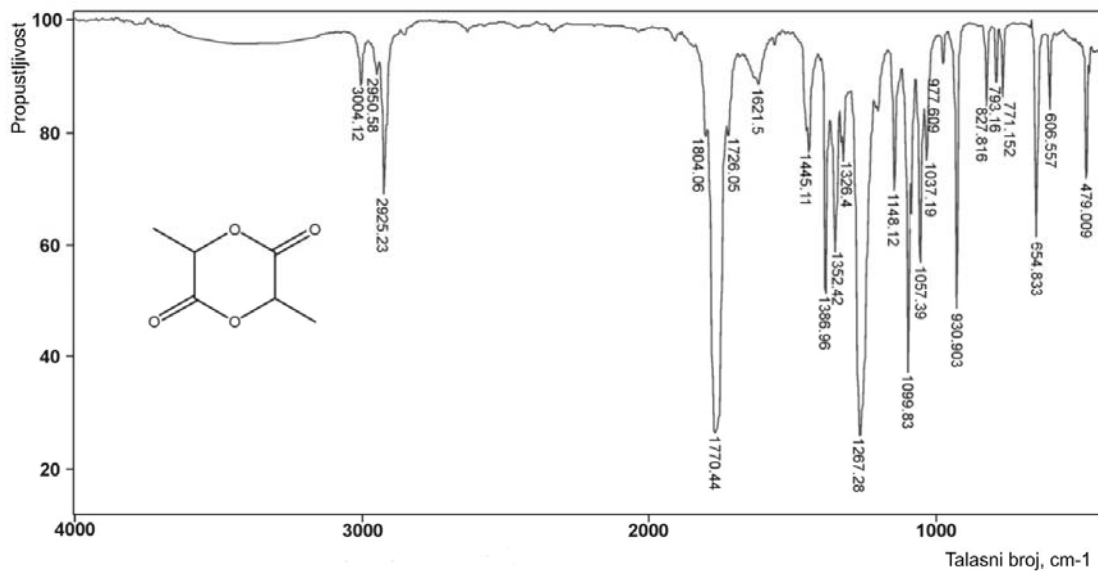
Infracrveni spektri (IR) sadrže informacije o vibracijama atoma u molekulu. Svaki molekul poseduje specifičan spektar IR oblasti i primenom IR spektroskopije može se izvršiti identifikacija jedinjenja (deo od 4 000 do 600 cm^{-1} se naziva oblast otiska prstiju za hemijska jedinjenja). Ova metoda, Furijeova transformaciona infracrvena spektroskopija, FTIR može da se koristi za kvalitativnu i kvantitativnu analizu. Vibracioni spektri sadrže podatke o strukturi molekula (kristala), globalnoj geometriji i detalje o načinu vezivanja atoma u molekulu. Na osnovu vibracionih spektara se mogu dobiti podaci o mehanizmu odvijanja procesa, faznim transformacijama, dinamici protona i protonskih vrsta u različitim materijalima, termodinamičkim veličinama itd. U eksperimentima, metoda infracrvene spektroskopije korišćena je za kvalitativnu analizu uzoraka monomera L-laktida i polimera polilaktida. Identifikacijom apsorpcionih spektara korišćenjem FT IR dijagrama može se ustanoviti prisustvo karakterističnih traka za posmatrane uzorke.

U tabeli 10, su prikazani FT IR spektri prahova polilaktida koji su dobijeni postupkom sinteze u rastvaraču, a kao korastvarač ili sredstvo za prečišćavanje od monomera korišćen je metanol.

Tabela 10. IR spektri polilaktida

<i>Grupa</i>	<i>Traka na talasnom broju, cm⁻¹</i>
<i>C-H veza</i>	<i>2998; 2941; 2867; 2848</i>
<i>C=C veza</i>	<i>1751</i>
<i>C-H veza iz CH₃ grupe</i>	<i>1461; 1381; 1361</i>
<i>C-O veza</i>	<i>1271; 1191; 1082; 1132; 1042</i>
<i>C-H veza</i>	<i>953; 862; 753;</i>
<i>OH grupa molekula vode</i>	<i>3500</i>

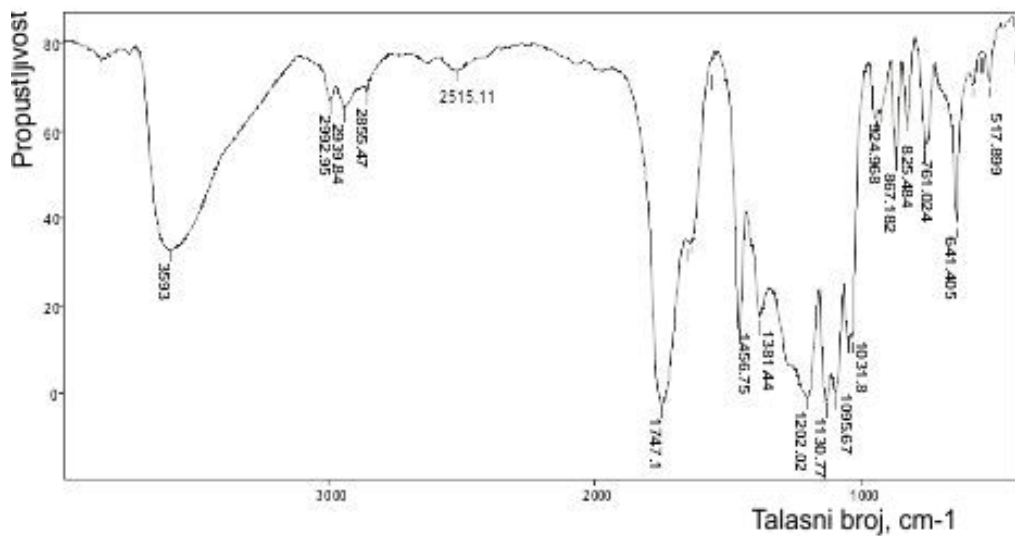
Na Slici 56, prikazan je FT IR spektar monomera L-laktida. Molekulske strukture sintetizovanih polimera okarakterisane su pomoću FTIR metode. Pik na 1.770 cm⁻¹ (vibracija dve C = O veze iz cikličnog prstena lactida); pikovi na 1.445 i 1.386 cm⁻¹ (vibracije asimetrične i simetrične C-H veze koja potiče iz CH₃,) i pik na 930 cm⁻¹ potiče od vibracije (COO ring breathing mode) na FTIR spektru, su dokaz prisustva monomera L-lactide, uz pik na 1.267 cm⁻¹ koji potiče od vibracije C-O-C asimetrične veze u prstenu laktida i pik na 1.099 cm⁻¹ koji takođe potiče od vibracije C-O-C simetrične veze u prstenu laktida. Vibracija C=O veze iz cikličnog dilaktona (laktida) ima izražen pik na 1770 cm⁻¹, pri čemu se pojavljuje i njegov overton na oko 3511 cm⁻¹, Slika 56.



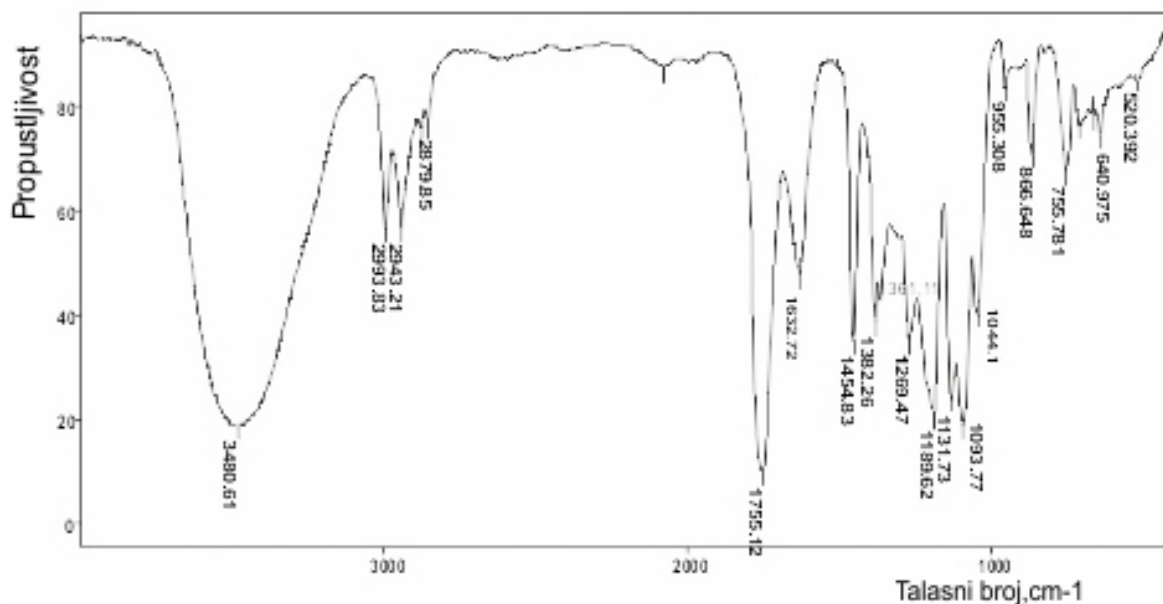
Slika 56. FTIR dijagram monomera L-laktida za talasne brojeve od 400 do 2000 cm^{-1}

Na slici 57 i 58, prikazani su FT-IR spektri uzoraka sintetisanog polimera PLLA sa oznakama PSS-4000 i PSS-4000M. Otvaranjem prstena, keto grupa iz laktinskog oblika prelazi u oblik alifatičnog estera i njena frekvencija se pomera na 1747 cm^{-1} . Pri tom se gubi i njen overtone (kod monomera je bio u oblasti oko 3500 cm^{-1} –Slika 56), odnosno biva prekriven pojačanom apsorpcijom na 3593 cm^{-1} , koja potiče od valencione apsorpcije OH-grupe (Slika 57). Naime, otvaranjem prstena laktida prilikom polimerizacije na svim molekulima PLLA pojavljuju se krajnje -OH grupe, kao i -COOH na pojedinim polimernim lancima. Pojava OH-grupe u molekulima PLLA praćena je i pojavom deformacionih vibracija u njegovom spektru: δOH na 1456 cm^{-1} i γOH na 761 cm^{-1} , kojih nema u spektru monomera L-laktida. Traka koja se javlja na 1267 cm^{-1} u spektru monomera laktida potiče od valencionih asimetričnih C-O-C vibracija pomera se na 1202 cm^{-1} u alifatičnom polimernom lancu PLLA (Slika 57), uzorak PSS-4000. Nakon prečišćavanja uzorka PSS-4000 u metanolu, dolazi do pomeranja vibracije sa 1202 cm^{-1} , na 1189 cm^{-1} - uzorak PSS-4000M (Slika 58) Takođe, simetrične valencione vibracije iste ove grupe C-O-C iz laktinskog oblika apsorbuju na 1099 cm^{-1} . Otvaranjem prstena monomera u toku polimerizacije i prelaskom u alifatični oblik C-O-C simetrične valencione vibracije u spektru PLLA se pomeraju na 1095 cm^{-1} kod PSS-4000, odnosno na 1093 cm^{-1} , kod uzorka PSS-4000M. PLLA sintetisan u dihlor metanu ima istu molekulsku strukturu, pa samim tim i isti FT-IR spektar kao polimer PLLA dobijen termičkom sintezom, Slika 59.

Identifikacijom faza korišćenjem IR spektara uzoraka monomera L-laktida i polimera polilaktida (pre procesa prečišćavanja i odvajanja od monomera, Slika 57, i nakon izvršenog prečišćavanja i odvajanja, rastvaranjem u u metanolu, Slika 58).

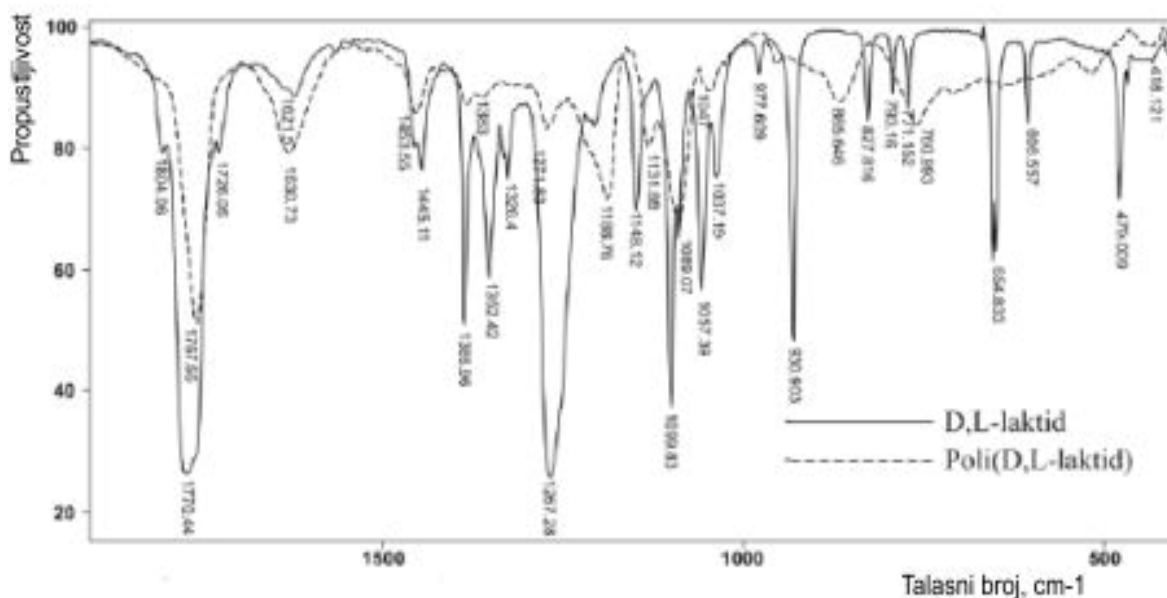


Slika 57. FTIR dijagram uzorka polilaktida, odnos monomera i inicijatora 12/0,82 mas. (PSS-4000), za talasne brojeve od 400 do 2000 cm⁻¹



Slika 58. FTIR dijagram uzorka polilaktida, odnos monomera i inicijatora 12/0,82 mas. (PSS-4000), posle ispiranja metanolom

Otvaranjem prstena ova keto grupa iz laktonskog oblika prelazi u oblik alifatičnog estra i njena frekvencija se pomera na 1747 cm^{-1} . Pri tom se gubi i njen overtone (kod monomera je bio u oblasti oko $3\ 500\text{ cm}^{-1}$ – Slika 56), odnosno biva prekriven pojačanom apsorpcijom na $3\ 593\text{ cm}^{-1}$, koja potiče od valencione apsorpcije OH-grupe, Slika 57. Naime, otvaranjem prstena laktida prilikom polimerizacije na svim molekulima PLLA pojavljuju se krajnje -OH grupe, kao i -COOH na pojedinim polimernim lancima. Pojava OH-grupe u molekulima PLLA praćena je i pojavom deformacionih vibracija u njegovom spektru: δOH na 1456 cm^{-1} i γOH na 761 cm^{-1} , kojih nema u spektru monomera L-laktida. Traka koja se javlja na 1267 cm^{-1} u spektru monomera laktida potiče od valencionih asimetričnih C-O-C vibracija pomera se na 1202 cm^{-1} u alifatičnom polimernom lancu PLLA (Slika 57), uzorak PSS-4 000. Nakon prečišćavanja uzorka PSS-4000 u metanolu, dolazi do pomeranja vibracije sa $1\ 202\text{ cm}^{-1}$, na $1\ 189\text{ cm}^{-1}$ - uzorak PSS-4 000M, Slika 56. Takođe, simetrične valencione vibracije iste ove grupe C-O-C iz laktonskog oblika apsorbuju na 1099 cm^{-1} . Otvaranjem prstena monomera u toku polimerizacije i prelaskom u alifatični oblik C-O-C simetrične valencione vibracije u spektru PLLA se pomeraju na $1\ 095\text{ cm}^{-1}$ kod PSS-4 000, odnosno na $1\ 093\text{ cm}^{-1}$, kod uzorka PSS-4 000M. PLLA sintetisan u dihlor metanu ima istu molekulsku strukturu, pa samim tim i isti FT-IR spektar kao polimer PLLA dobijen termičkom sintezom, Slika 59.

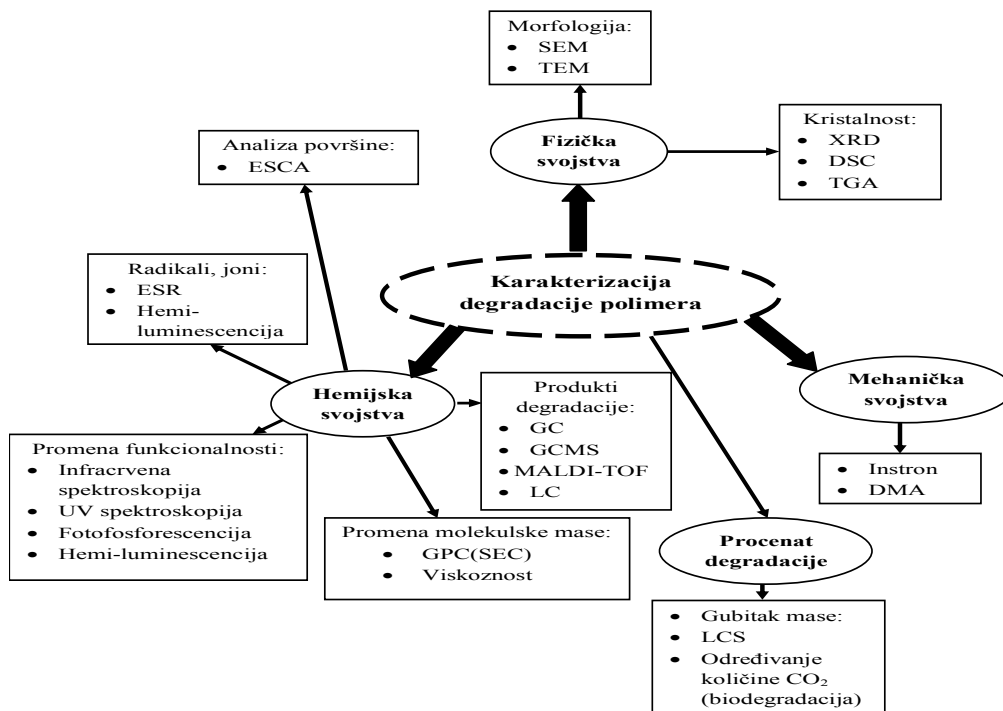


Slika 59. FTIR spektar monomera laktida i PLLA sintetisanog u vakuumu na visokoj temperaturi

Identifikacijom faza korišćenjem IR spektra, potvrđeno je prisustvo karakterističnih traka polilaktida, što je dokaz da smo sintezom u rastvoru dihlora metana dobili upravo očekivani polilaktid.

4.1.3. Uticaj polaznih sirovina i količine inicijatora na toplotnu postojanost sintetisanih uzoraka PLLa

Posto je TG značajna eksploatacna karakteristika, određivam je uticaj temperature na stabilnost sintetisanih uzoraka polimera PLLA. Hemijska priroda termičkog raspada polimera varira od materijala do materijala. Najjednostavniji i lako uočljiv produkt je monomer. S druge strane mogu se dobiti i kompleksne smeše produkata. Postoje tri tipa termičke degradacije. Prva, dobijene substance čije su molekulske dimenzije slične monomerima, može se učiniti detaljna analiza. Drugo, često su proizvedene substance koje su isparljive na temperaturi degradacije ali neisparljive na uobičajenoj temperaturi. Ovo su obično delovi polimernih lanaca, koji su veći od monomera. Takođe oni mogu biti dimeri, trimeri itd. Njihova precizna hemijska struktura obično nije utvrđena. Konačno neisparljiv ostatak koji često ostaje je nerastvorljiv, tako da znanje mehanizma reakcije degradacije sa spektralnim podacima može nam često dati informacije o njegovoj strukturi. Relativna količina ova tri tipa produkata može varirati sa temperaturom degradacije. Slika 60, daje prikaz različitih tehnika dostupnih za određivanje degradacije i stabilizacije polimernih materijala, kako prekursora, tako i sintetisanih nano-kompozita.

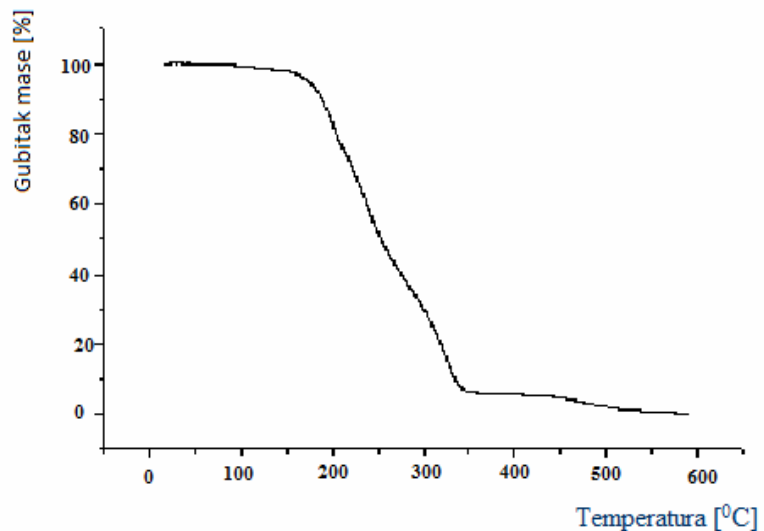


Slika 60. Opšte tehnike za karakterizaciju degradacije polimernih materijala [119]

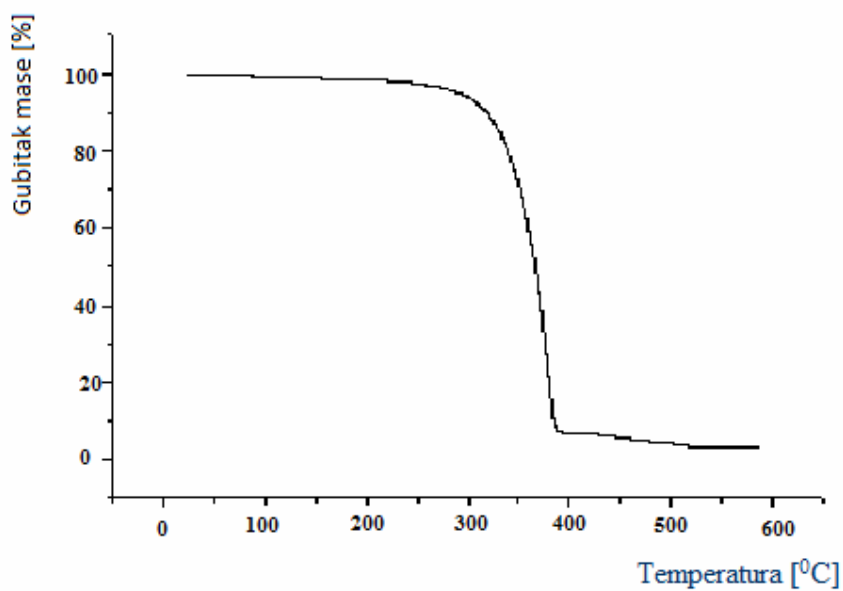
Termička degradacija PLLA je složenija od reakcije koju daje monomer lactida, i uključuje generisanje značajnih količina drugih isparljivih produkata razlaganja u toku pirolize. na primer, ciklični oligomeri, lactidi, ugljenik (IV) oksid, acetaldehid, ketoni i ugljenik monoksid. Tercijarne C-H veze su acidified od dve susedne estarske grupe. Međutim, samo neaktivirane C-H veze metil grupa mogu da formiraju šest članova ciklične prelazne strukture. Tako, dostupnost cis-eliminacije u toplotnim degradacijama mogu utvrditi termičku stabilnost poliestera. Vлага, hidrolizirani monomeri i oligomeri, i ostali metali, utiču na termičku stabilnost PLLA.

Tako, mehanizam toplotne degradacije PLLA varira u zavisnosti od strukture i molekulske mase svakog polimera. Složenost toplotne degradacije PLLA sugerise da degradacija na temperaturama iznad 200 °C, za sve pripremljene uzorke, obuhvata intramolekularnu transesterifikaciju koja dovodi do lactida i cikličnog oligomera, cis-eliminacija vodi do oligomera akrilne kiseline, i fragmentisanu proizvodnju acetaldehid i CO₂. Na termičko ponašanje sintetisanih poli laktida snažan uticaj imaju parametri kao što su molekulska težina poliestera i priroda mehanizma polimerizacije [120,121,122,123]. Kao što je objašnjeno, degradacija na temperaturama višim od 200 °C obuhvata intramolekularnu transesterifikaciju i dovodi do laktida i cikličnog oligomera, što ukazuje na nisku toplotnu stabilnost. Polilaktid sintetisan u rastvoru dihlora metana, pokazuje dobru termičku stabilnost. Temperature početka degradacije uzoraka polilaktida, Slika 61, je na

200 °C. Na Slikama 61 i 62, date su TGA krive za uzorke PLLa čija je projektovana masa 5000 i to pre i posle prečišćavanja u metanolu (oznaka M uz broj mase označava da je uzorak prečišćen).



Slika 61 . TGA kriva za uzorak polilaktida pri odnosu monomera i inicijatora 15,7/07, (PSS-5000)



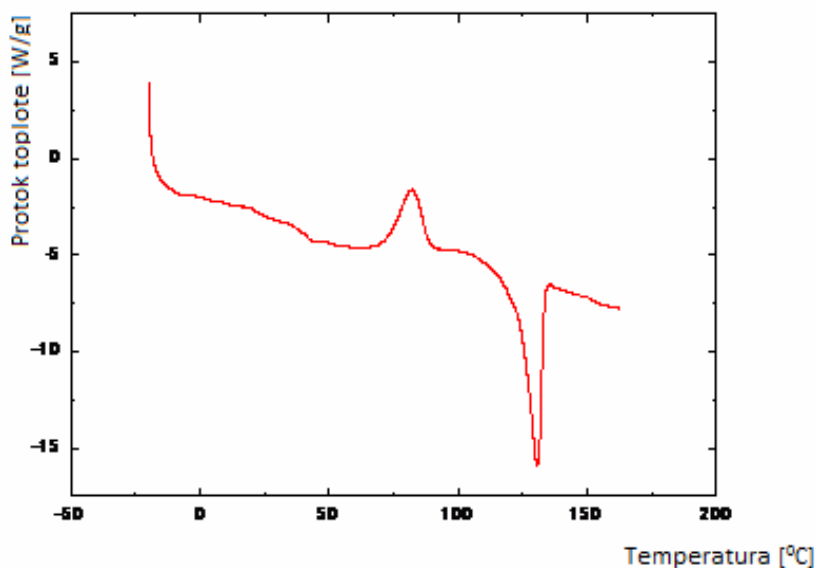
Slika 62 . TGA kriva za uzorak polilaktida pri odnosu monomera i inicijatora 15,7/07, (PSS-5000), nakon prečišćavanja sa metanolom.

Upoređujući TGA krive uzoraka PLLA iste projektovane mase 5000 pre i posle prečišćavanja sa metanolom (M je oznaka da je uzorak prečišćen), pokazuje da je veća stabilnost prečišćenog uzorka, što se i očekivalo. Temperature početka degradacije uzoraka polilaktida, Slika 62, je na 300 °C, što znači da je ostao prečišćen uzorak PLLA, bez zaostalih primesa, kako monomera, tako i ostalih reaktanata, koji ima bolju termičku stabilnost od uzorka PSS-4000. Prema mehanizmu polimerizacije laktida, koja je data u prethodnom delu, na krajevima rastućeg makromolekula se nalaze -OH i -C(O)OSO₂CF₃ krajnje grupe. Prisustvo tih grupa omogućava efikasnu ciklizaciju kraja na kraj. Ciklična priroda nastalog polimera objašnjava veću termičku stabilnost u poređenju sa linearnim poli laktidom dobijenim drugim postupcima polimerizacije.

4.1.4. Toplotna svojstva sintetisanih uzoraka PLLA određena DSC metodom

Diferencijalna skanirajuća kalorimetrija je metoda koja omogućava praćenje svih fizičkih ili hemijskih transformacija koje nastaju usled promena toplote u materijalu [124]. Metoda se bazira na merenju razlike sadržaja toplote u ispitivanom uzorku i referentnom uzorku, u funkciji temperature ili vremena. Prelaz u staklasto stanje je praćen promenom toplotnog kapaciteta uzorka i na karakterističnoj krivoj se uočava kao pomak bazne linije sa jednog na drugi nivo. Sa povećanjem temperature amorfni materijali postaju manje viskozni i u jednom momentu makromolekuli spontano teže da se organizuju u kristalnu formu (ovo važi za kristališuće materijale). Na krivoj se ova pojava uočava kao pik i temperatura koja odgovara piku je temperatura kristalizacije. Daljim povećanjem temperature se na DSC krivoj može uočiti endotermni pik koji odgovara temperaturi topljenja. U toku ovog procesa, fizičke i mehaničke osobine se menjaju sa vremenom pa je zato neophodno poznavanje ponašanja materijala u okolini temperature staklastog prelaza. Na temperaturi iznad T_g polimer se nalazi u viskoelastičnom stanju i ponaša se više kao guma. Mehanička svojstva i degradaciono vreme PLLA zavise od fizičkog stanja u kome se nalazi, odnosno od položaja temperature staklastog prelaza u odnosu na temperaturu tela. Ispod T_g polimer se nalazi u staklastom stanju. Na temperaturi tela, amorfna frakcija PLLA će biti u staklastom stanju, koje je metastabilno i karakteriše ga spor proces relaksacije, takozvano fizičko starenje. Nađeno je da brzina hidrolize zavisi od molekulske mase, stepena kristaliničnosti (morfologije polimera) i temperature staklastog prelaza [125,126,127]. Što je temperatura staklastog prelaza bliža temperaturi tela, to je veća pokretljivost polimernih lanaca u *in vivo* uslovima. Na taj način H₂O može lakše da difunduje među makromolekule PLLA i

hidroliza može da se odigra ranije [128]. Na Slici 63, dat je DSC termogram sintetisanog uzorka PLLA pri odnosu monomera i ricinusa 15,7/0,7 tež. dela (PSS-5000).



Slika 63. DSC termogram sintetisanog uzorka PLLA, pri odnosu monomera i ricinusovog ulja 15,7/0,7 mas (PSS-5000)

Ova kriva pokazuje prisustvo nekoliko karakterističnih prelaza tipičnih za čiste semi-kristalne PLLA uzorke [129] staklasti prelaz (1), hladna kristalizacija (2) i topljenje (3). Pored izvesnih sličnosti, DSC krive imaju značajno različite oblike, položaje i pikove, što je posledica strukturnih promena u amorfno/kristalnoj frakciji. Prema Mano [130], kristaliničnost PLLA ima dva glavna uticaja na ukupnu dinamiku staklastog prelaza: pomeranje temperature staklastog prelaza prema većim vrednostima i širenje raspodele vremena relaksacije. Iz tog razloga je ispitivan i uticaj molekulske mase na staklasti prelaz ovako pripremljenih uzoraka.

Izrazom (11) je predstavljena zavisnost logaritma brzine zagrevanja od recipročne vrednosti temperature staklastog prelaza. Aktivaciona energija za staklasti prelaz ΔH^* je određena na osnovu ove zavisnosti, korišćenjem sledeće jednačine [131] :

$$d \ln q_h / d(1 / T_g) = -\Delta H^* / R \quad (11)$$

gde je q brzina zagrevanja, T_g temperatura staklastog prelaza određena kao početna temperatura pri kojoj dolazi do „skoka“ toplotnog kapaciteta, ΔH^* je prividna aktivaciona energija i R gasna konstanta.

Proučavanjem uticaja M_n na ΔH^* utvrđeno [132,133] je da vrednost ΔH^* raste sa porastom M_n pre nego što dostigne „plato“ za neku kritičnu vrednost M_{nc} . Dalje povećanje M_n može čak dovesti i do smanjenja aktivacione energije [134]. Ovakvo ponašanje može biti objašnjeno smanjenjem stepena kooperativnosti segmentnih kretanja povezanih sa staklastim prelazom. U ovom slučaju pokazano je da se „plato“ dostiže pri $M_{nc} \approx 20000$.

Na Slikama 64 i 65, predstavljena su temperatura staklastog prelaza T_g i aktivaciona energija ΔH^* u funkciji brojno usrednjene molekulske mase M_n . Neke sličnosti između ova dva trenda su evidentne. Primećen je porast T_g i ΔH^* pri malim vrednostima molekulske mase praćen zasićenjem za velike M_n . Generalno, oblik zavisnosti T_g od molekulske mase je data Fox-Flory jednačinom [135] :

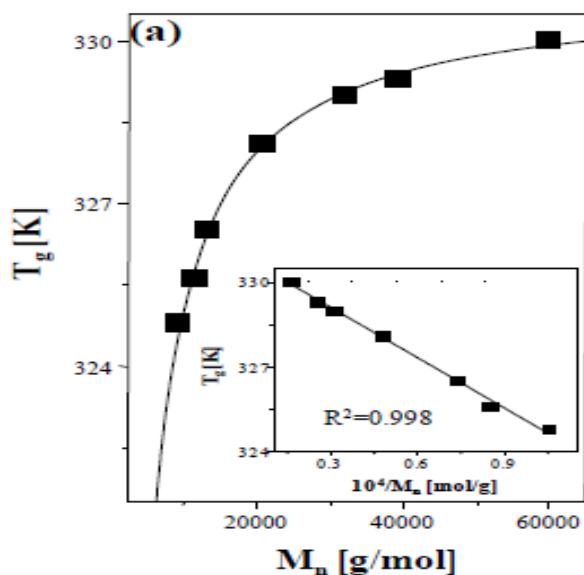
$$T_g = T_g^\infty - K/M_n \quad (12)$$

gde je T_g^∞ granična vrednost T_g pri beskonačnoj vrednosti molekulske mase (dobijena iz odsečka krive zavisnosti T_g od recipročne vrednosti brojno usrednjene molekulske mase), a K konstanta za određeni polimer. Promene u temperaturi staklastog prelaza sa molekulskom masom su fitovane na osnovu ove jednačine i rezultati su predstavljeni na Slici 64. Parametri Fox-Flory jednačine za PLLA su:

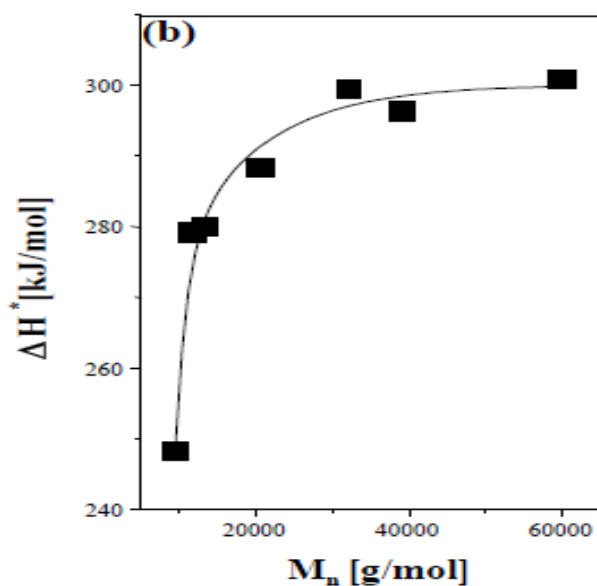
$$T_g^\infty = 330,9 \text{ K} \quad K = 59\,000 \text{ gK/mol}$$

u skladu su sa onima koje dao Jamshidi [136].

$$T_g^\infty = 331 \text{ K} \quad K = 55\,000 \text{ gK/mol}$$

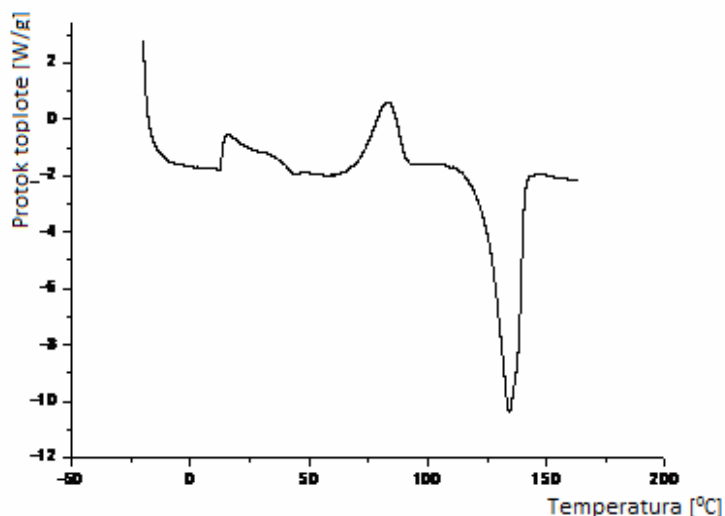


Slika 64. Zavisnosti temperature staklastog prelaza od srednje brojne molekulske mase dobijene na osnovu Fox-Flory jednačine. Umetak prikazuje Fox-Flory krivu. R^2 je mera odstupanja linearne regresije.



Slika 65. Prikaz prividne energije aktivacije ΔH^* u funkciji srednje brojne molekulske mase za PLLA uzorke

Na osnovu ispitivanja uzorka PSS-5000, Slika 66, konstatovano je da prevoj u tački na $43,8^{\circ}\text{C}$ odgovara staklastom prelazu (T_g).



Slika 66. DSC termogram sintetisanog uzorka PLLA ,odnos monomera i inicijatora 19/0,46mas.(PSS-6000)

Za sve sintetisane uzorke je zapaženo da temperature kristalizacije se nalaze u bliskom intervalu, a takođe i temperature topljenja svih sintetisanih uzoraka PLLA su bliske . Kao što je očekivano, temperatura topljenja uzoraka raste sa porastom njihove molekulske mase. Iz dijagrama se vidi, a to se i ocevkivalo, da je polilaktid amorfan polimer sa temperaturom staklastog prelaza T_g u opsegu oko $50\text{ }^{\circ}\text{C}$. Polimeri koji su izgrađeni od mlečnih kiselina imaju T_g iznad temperature tela, predstavljaju krute sisteme sa malom elastičnošću i vrlo su krti na sobnoj temperaturi [137]. Za uzorke sintetizovani u rastvoru, entalpija kristalizacije ($\Delta H_c = -21,08\text{ J/g}$) i mnogo je bliža entalpiji topljenja ($\Delta H_m = 21.51\text{ J/g}$) što ukazuje da, i pre nego što uradi DSC, u suštini je ceo polimer amorfan. Od razlike u T_c i ΔH_c za uzorke sintetisane u rastvoru, može se zaključiti da mehanizam polimerizacije u rastvoru daje PLLa uređene polimerne strukture. Na osnovu dobijenih podataka iz DSC merenja, praćenjem DSC krivih, ispitani su svi sintetisani uzorci PLLA, i određene vrednosti temperature staklastog prelaza T_g , temperature kristalizacije T_c i temperature topljenja T_m , kod uzoraka različitih projektovanih masa i različitog odnosa monomera i inicijatora, tabela 11.

Tabela 11. Termička svojstva sintetisanih uzoraka polilaktida, temperature staklastog prelaza T_g , temperature kristalizacije T_c i temperature topljenja T_m , uzavisnosti od različitog odnosa monomera i inicijatora, određenih DSC metodom

Oznaka uzorka polimera	T_g (°C)	T_c (°C)	T_m (°C)
<i>PSS-3000</i>	45,5	86,4	130
<i>PSS-4000</i>	44,2	82,1	130,8
<i>PSS-4000M</i>	44,5	82,1	130,8
<i>PSS-5000</i>	43,8	91,0	133,2
<i>PSS-5000M</i>	43,8	92,0	133,0
<i>PSS-6000</i>	40,6	83,3	134,6

4.2. KARAKTERIZACIJA UZORAKA ELASTOMERNIH NANO-KOMPOZITA

4.2.1. Starenje gama zračenjem

Ispitivani uzorci NBR/CSM su ozračeni na jedinici za radijacionu sterilizaciju u Institutu "Vinča", brzinom doze 10 kGyh^{-1} , ukupnom apsorbovanom dozom od 100, 200, i 400 kGy. Doza zračenja od 400 kGy može da se smatra relativno visokom dozom koja više puta prekoračuje doze za degradaciju polimera razgradivih zračenjem, a takođe je iznad tipičnih doza koje se koriste u praksi za modifikovanje zračenjem proizvoda na bazi polimera.

4.2.2. Karakteristike umrežavanja

Karakteristike vulkanizacije smeša gume NBR/CSM sumirane su u Tabeli 12 kao funkcija punjenja nano-silicijum dioksida. Vrednosti podataka vulkanizacije uglavnom zavise vrste polaznih komponenti –prekursora mreže koji se koriste u smeši. Kraći MI i viši ΔM za punjene elastomere su indikatori jačih interakcija između nano-silicijum dioksidne i polimerne matrice. Odgovarajća površina silicijum (IV) oksida, vrednosti vremena nedovoljne vulkanizacije (t_{s2}) i optimalnog vremena vulkanizacije (t_{c90}) kompozita punjenih nano-silicijum (IV) oksidom je veća nego nepunjenih. Činjenica da je proces vulkanizacije gumenih makromolekula CSM sporiji u poređenju sa makromolekulima NBR i zahteva veću aktivaciju da se proizvede ispravan sadržaj mesta poprečne veze. Pored toga, ograničena efikasnost akceleratora koji su korišćeni u

formulacijama kompaunda može da igra odlučujuću ulogu. Efekat usporavanja za posmatranu gumenu smešu koja se vulkanizuje za kompaunde sa nano-silicijum (IV) oksidom može da se pripiše pH vrednosti koju obezbeđuje površina nano-silicijum dioksida korišćenog u ovom istraživanju. Indeks brzine vulkanizacije (CRI) je izračunat na sledeći način:

$$\text{CRI} = \frac{100}{t_{e90} - t_{s2}} \quad (5)$$

Tabela 12. Karakteristike procesa umrežavanja uzoraka nano-kompozita na osnovu prekursora mreža NBR/CSM (50/50), ojačanih sa različitim sadržajem čestica SiO₂

naziv uzorka	NBR/C SM	SiO ₂	Karakteristike umrežavanja					
			MI(dNm)	Mh(dNm)	ΔM(dNm)	tS2(min)	tC90(min)	CRI
NBR/CSM-SO0	50/50	0	8	25	17	5	23	55,5
NBR/CSM-SO20	50/50	20	7	28	21	6	24	52,5
NBR/CSM-SO40	50/50	40	7	30	23	8	26	55,5
NBR/CSM-SO60	50/50	60	6	36	30	10	26	62,5
NBR/CSM-SO80	50/50	80	6	36	30	11	27	62,5
NBR/CSM-SO100	50/50	100	5	36	29	14	30	62,5

Iz podataka iz Tabele 12 očigledno je da je CRI znatno veći za punjene nego za nepunjene elastomere NBR/CSM. Za svaki sistem, CRI se povećava sa sadržajem nano-silicijum dioksida. Taj uticaj potpomaže aktiviranje reakcije vulkanizacije do sadržaja 60 phr. Pri većem punjenu primećeno je dezaktiviranje procesa vulkanizacije. Ovo može da se objasni činjenicom da za posebnu smešu posle neke kritične zapremine silicijum (IV) oksida, postoji tendencija punioca da obrazuje velike aglomerate. Drugi postupak za ocenjivanje potencijala ojačavanja silicijum (IV) oksida je upotreba α-vrednosti kao što je ponuđeno u jednačinama, gde je korišćen sledeći izraz:

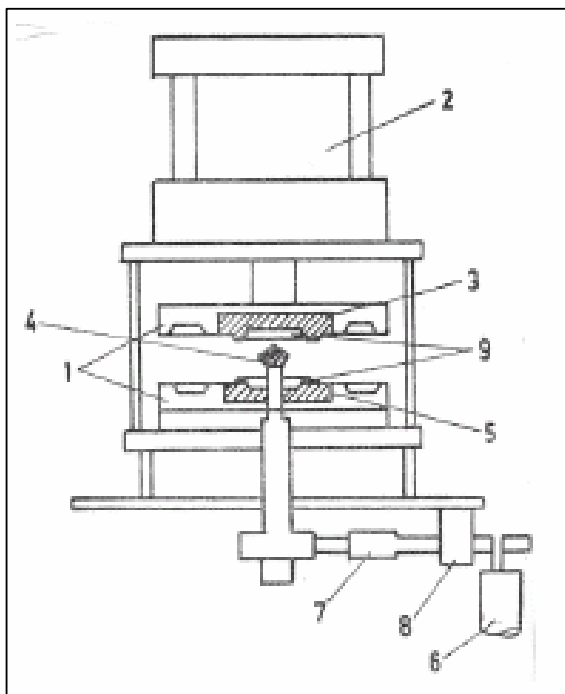
$$\alpha = \frac{M_{\max} - M_{\max}^0}{M_{\max}^0} \quad (6)$$

gde M_{max} i M_{max0} označavaju maksimalni momenat punjene matrice i nepunjene smeše elastomera, a α je relativno povećanje maksimalnog momenta koji treba da se poveća kada se silicijum (IV) oksid ugradi u elastomernu matricu. Za smeše NBR/CSM, razlika momenta $M_{max} - M_{max0}$ raste sa punjenjem nano-silicijum (IV) oksida. Ovo može da nastane zbog aglomeracije punioca i slabe disperzije, naročito pri većim punjenjima. Nađeno je da je odnos između povećanja momenta punjenih i nepunjenih smeša, direktno proporcionalan udelu punioca.

$$\frac{M_{max} - M_{min}}{M_{max}^0 - M_{min}^0} - 1 = \alpha \frac{m_f}{m_r} \quad (7)$$

gde $M_{max} - M_{min}$ i $M_{max}^0 - M_{min}^0$, predstavljaju maksimalnu promenu momenta tokom vulkanizacije za punjenu i nepunjenu gumu; m_r je masa gume u smeši, m_f je masa punioca u kompaundu, a α je specifična konstanta punioca koja je nezavisna od sistema vulkanizacije i blisko povezana sa morfologijom punioca. Više vrednosti α označavaju bolju interakciju punioca sa gumom. Relativni momenat pokazuje rastuću vrednost kao funkciju kontinualne ugradnje silicijum dioksida do 60 phr za datu gumenu smešu. Ti sastavi bi mogli da se smatraju optimalnim koncentracijama, tj. postiže se dobra disperzija punioca do procenjenih optimalnih vrednosti za smešu NBR/CSM, što dovodi do bolje međupovršinske interakcije između gume i punioca.

Reometarska ispitivanja su izvršena po standardu G.S2.118. Osnovni deo reometra ima komoru kvadratnog preseka sa fiksiranom donjom i pokretnom gornjom pločom. Komora je pneumatski zatvorena za vreme ispitivanja, Slika 67. U komori se nalazi bikonični disk koji osciluje pod uglom od 1, 3 ili 5 stepeni.



Slika 67. Šema komore reometra firme „Monsanto“

Uzorak elastomerne smeše se postavlja u komore 9 iznad i ispod pokretnog konusnog rotora 4 koji je slabo površinski profilisan. Pomoću pneumatskog sistema 2 gornjom se komorom 3 pritišće na smesu koja sa donjom komorom 5 formira okruglu cilindričnu ploču. Po zatvaranju komore, rotor počinje da se okreće preko ekscentra 6 u oba smera oko svoje ose do ugla od 60. U isto vreme počinje merenje otpora preko prenosnika 8 elektronskog sistema. Sve se to uključuje u pokret nakon dostizanja temperature od 150°C, koja se postiže električnim grejačima 1 koji se nalaze u komorama. Na početku merenja smeša se zagreva na zadatu temperaturu, na kojoj smesa omekšava, postaje plastična i otpor oscilovanju diska je mali. Tvrdća materijala opada sa porastom temperature, tako da obrtni momenat posle izvesnog vremena dostiže svoju minimalnu vrednost. Pod dejstvom toplote započinje proces umrežavanja, smeša postaje elastična i otpor oscilovanju diska je sve veći. Tvrdća uzorka se za vreme umrežavanja povećava, što dovodi do povećanja obrtnog momenta. Kada se proces umrežavanja završi, obrtni momenat dostiže svoju maksimalnu vrednost. Sve te promene obrtnog momenta se direktno, preko uređaja za registrovanje 7 sa pisačem, prenose na dijagramski papir, na kome se iscrtava kriva toka umrežavanja. Sve promene obrtnog momenta se registruju na dijagramu. Pomoću reometarskih krivih određuje se početak umrežavanja t_{S2} , optimum umrežavanja t_{C90} kao i maksimalni i

minimalni torzioni momenti (M_h i M_l). Optimalno vreme umrežavanja se izračunava pomoću sledećeg izraza:

$$M_{t90} = M_l + (M_h - M_l) \cdot 0,9 \quad (8)$$

Na bazi vrednosti obrtnog momenta M_{t90} , na apscisnoj osi reometarske krive očitava se optimalno vreme umrežavanja t_{C90} .

Tabela 13. Karakteristike procesa umrežavanja uzoraka nano-kompozita na osnovu dve vrste prekursora mreža NBR/CSM (50/50), ojačani sa različitim sadržajem čestica čađi

naziv uzorka	Čađ	Karakteristike umrežavanja					
		$M_l(dNm)$	$M_h(dNm)$	$\Delta M(dNm)$	$t_{S2}(min)$	$t_{C90}(min)$	CRI
NBR/CSM-C0	0	5,8	46,6	40,8	8,1	15,2	14,08
NBR/CSM-C20	20	5,1	45,7	40,6	6,3	13,1	14,7
NBR/CSM-C40	40	5,8	46,6	40,8	5,6	13,1	13,3
NBR/CSM-C50	50	7,1	50,8	43,7	4,6	11,9	13,7
NBR/CSM-C60	60	7,7	58,6	50,9	3,7	5,9	45,5
NBR/CSM-C80	80	8,7	62,7	54,0	3,3	9,4	16,4
NBR/CSM-C100	100	9,8	62,7	52,9	3,2	9,6	15,6

Vrednosti za M_h se za umrežavajuće sisteme dobijene od NBR/CSM (50/50) uvećavaju sa povećanjem sadržaja čađi, dok vrednosti za M_l opadaju. Visoke vrednosti za M_h kod umrežavajućih sistema na bazi NBR/CSM smeša ojačanih nano česticama čađi N330 rezultat su smanjene pokretljivosti makromolekula kaučuka, kao posledica jake interakcije funkcionalnih grupa iz makromolekula sa grupama sa površine čađi pri čemu zapletenost lanaca makromolekula na površini punila i debljina međusloja igra značajnu ulogu, Tabela 13.

Butadien-akrilonitrilni kaučuk (NBR) i hlorsulfonovani polietilenski kaučuk (CSM) i njihove mešavine umrežavane su sumporom. Ispitivan je uticaj nano čestica SiO_2 i čađi u masenom udelu od 0-100 phr, (deo na 100 delova kaučuka) na mehaničke karakteristike i termostabilnost

umreženih sistema, koji su ozračeni različitim dozama γ -zračenja. Identifikacija umreženih sistema na bazi NBR/CSM umreženih sistema punjenih nano česticama SiO_2 i čađi vršena je sa FTIR (Fourier transform infrared spectroscopy). Termička stabilnost NBR/CSM umreženih sistema punjenih nano česticama SiO_2 i čađi proučavana je termogravimetrijskom analizom (TGA). Temperatura staklastog prelaza određivana je diferencijalnom skanirajućom kalorimetrijom (DSC).

Jedinjenja gume, pored polimera i punila, sadrže razne sastojke. Svaki sastojak ima određenu funkciju u toku obrade, vulkanizacije i utvrđivanje svojstva u zavisnosti od krajnje upotrebe proizvoda. Poznato je da osobine gume zavise od pojedinačnih koraka obrade, kao što su mešanje, istiskivanje, brizganje i vulkanizacije. Mešanje polimera je u poslednjih nekoliko decenija priznata, kao najbolji obećavajući način da se pripremi novi materijal prilagođen individualnim svojstvima [118]. Smeše polimera se definišu kao mešavina dva ili više polimera ili kopolimera. Mešanje postojeće robe često može biti implementirano brže i to je jeftinije od realizaciju novih polimernih materijala, uključujući stalni razvoj tehnologije monomera i procesa polimerizacije. Opsežna istraživanja su sprovedena u oblasti smeša polimera. Vrlo često ove smeše mogu da dovedu do novih polimernih materijala specifičnih svojstava prilagođeni krajnjoj upotrebi zbog sinergetskog dejstva kombinacije [138] više polimera. Stoga, novije oblasti primene, fleksibilnost dizajna u kombinaciji sa manje troškova energije i vremena, učinili su da tehnika mešanje guma postane veoma popularan metod za razvoj novih materijala [139]. Umrežavanje predstavlja proces intermolekulskog povezivanja nezavisnih makromolekula kaučuka poprečnim hemijskim vezama i to rezultuje nastajanjem jedinstvene prostorne mreže odnosno elastomerne mreže. Fizička svojstva elastomernih mreža direktno zavise od gustine hemijskih veza mreže odnosno od stepena umreženosti materijala. Osnovna karakteristika takvih umreženih materijala je visoka ili gumasta (gumolika) elastičnost, to jest sposobnost vrlo velikih elastičnih deformacija istezanja i povratka u početno stanje po prestanku sile deformacije i prvenstveno je entropijskog karaktera, za razliku od deformacija tvrdih tela gde istezanje čini trajnu deformaciju. Svi oblici deformacija praćeni su promenom potencijalne energije. Uz poboljšanje elastičnih i smanjenje viskoelastičnih karakteristika, umreženost povećava toplotnu postojanost elastomera, iako se toplotna svojstva (toplotna provodljivost, specifični toplotni kapacitet) bitno ne menjaju. Uslovi, koji moraju ispuniti molekuli, za ostvarenje posebnog fizičkog stanja materijala, gumaste elastičnosti, jeste postojanje dugih i savitljivih lančastih molekula, različitih hemijskih veza u samim lancima i između njih, dajući pri tome jedinstvenu prostornu mrežu preko hemijskih ili fizičkih čvorova mreže (jonomeri, helati, H-veze, prepletaji, mikrokristalni i tvrdi domeni) [140,141]. Suština procesa umrežavanja je

hemijska reakcija između dve vrste makromolekula, u različitim molskim odnosima koji u prisustvu izabranih ubrzivača, aktivatora ubrzivača i punila, omekšivača formiraju mrežu. Umrežavanje makromolekula kaučuka predstavlja topološki kritičan fenomen kada od ansambla linearnih lanaca nastaje trodimenzionalna mreža makromolekula. Da bi se projektovao sirovinski sastav elastomernih materiala koji će imati dobra svojstva morala se odabrati povoljna kombinacija prekursora mreža i sa strukturnog i sa tehnološkog aspekta.

Dobro je poznato da hlorosulfovani polietilen CSM je važan elastomer koji je često korišćen u mnogim primenama, kao što su obloga za kablove i geomembrane, zbog izuzetne otpornosti na uticaj toplote, ulja, ozona i oksidacije [142]. Osobine i performanse gumenih proizvoda zavise od mnogih faktora, uključujući i hemijsku prirodu gume, količinu i vrstu sastojaka koji su uključeni u gumene smese, prerade i uslova vulkanizacije, dizajna proizvoda i uslova održavanja.

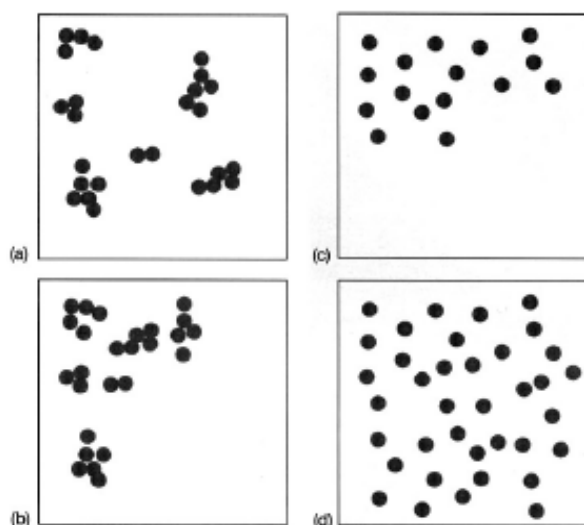
Sa druge strane NBR kaučuci su amorfni i polarni, i nemaju sposobnost kristalizacije. Zagrevanjem iznad 150°C postaju tvrdi a na 430°C se razlažu oslobađajući vodonikcijanid. Sa povećanjem sadržaja akrilonitrila mešljivost NBR kaučuka sa prirodnim kaučukom i drugim nepolarnim kaučucima se smanjuje. NBR kaučuci su mešljivi sa polihlorprenom i fenol-formadehidnim smolama kao i sa polivinilhloridom.

Istovremeno, imajući u vidu strukturu elastomernih nano-kompozita na različitim skalama posmatranja ansambala prekursora mreža, agregata silicijum (IV) oksida i agregata čađi kao aktivnih punila vršena ispitivanja, da bi se proverile karakteristike potrebne za specifične uslove eksploatacije i po pitanju mehaničkih svojstava, starenja materijala i toplotne postojanosti. Optimizovanje sirovinskog sastava umreženih materijala koji sadrže nano čestice punila mora da uključi i mogućnost ostvarenja umešavanja komponenti, umrežavanja i pa čak vadjanja gotovih proizvoda iz kalupa u realnim tehnološkim postrojenjima gumarske industrije, a ne samo konačna svojstva materijala. Istovremeno se mora voditi računa da sve bude u skladu sa zahtevima ekologije i uštede energije.

Poznato je da gama zračenje ima značajne efekte na svojstva polimera i polimernih nano-kompozita [143]. Uticaj gama zračenja na reakcije umrežavanja mogu biti klasifikovane na dve vrste: (1) umrežavanje i kidanje i (2) kalemljenja i vulkanizacija. Umrežavanja je međumolekularno vezivanje tj. formiranje polimernih lanaca. Stepem umrežavanja je srazmeran dozi zračenja i pri tome proces umrežavanja zračenjem ne zahteva nezasićene ili druge više reaktivne grupe. Mehanizam umrežavanja generalno varira u zavisnosti od samog polimera [144].

Po univerzalno prihvaćenom mehanizmu, to podrazumeva kidanje C-H veza u polimernom lancu, da bi se formirao atom vodonika, a zatim apstrakcija drugog atoma vodonika iz susednog lanca za nastanak molekularnog vodonika. Tako, dva susedna polimerna lanca se kombinuju i formiraju mrežu. Kidanje je suprotan proces umrežavanja, gde imamo kidanje C-C. Pri umrežavanju se povećava prosečna molekulska težina, dok drugi proces smanjuje istu. Ako je energija zračenja visoka, dolazi do slabljenja veza u lancu, tanjenja, što dovodi do kidanja C-C veza [145].

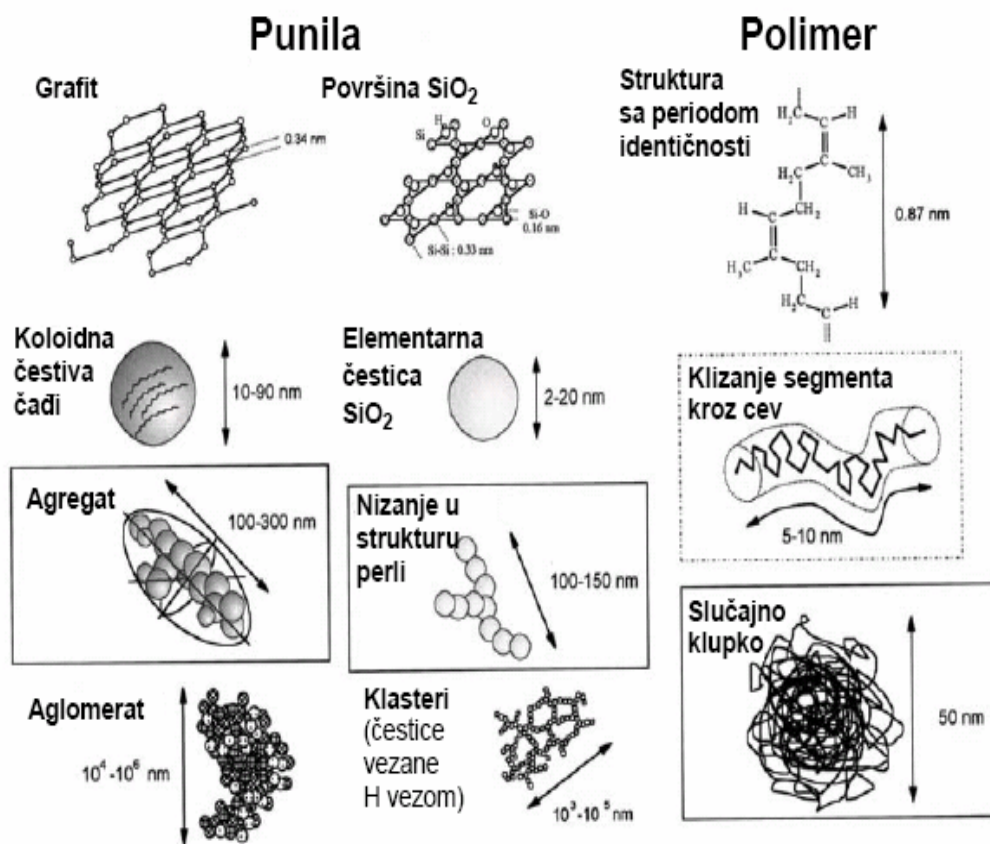
Optimalan postupak dobijanja nano-kompozitnog elastomernog materijala podrazumeva da je jednolika raspodela čestica punila, a mogućnosti raspodele prikazane su na Slici 68.



Slika 68. Primeri različite dispergovanosti – odnosno aglomeriranosti punila a) dobra raspodela i slaba dispergovanost punila, b) slaba raspodela i slaba dispergovanost punila, c) slaba raspodela ali dobra dispergovanost, d) dobra raspodela i dobra dispergovanost punila [146]

Kontakt između faza u kompozitnom sastavu nije dvodimenzionalan, već se promene svojstava polimernih molekula koje su u direktnom kontaktu s površinom punila prenose na sledeći sloj polimernih molekula, dublje u masu polimera dok se razlike između slojeva u potpunosti ne izgube. Stoga je kontakt između faza trodimenzionalan, odnosno definiše se kao međufazni sloj ili međufaza. Prema literaturi na osnovu istraživanja na materijalima sa različitim prekursorima mreža ustanovljeno je da se pokretljivost ansambla makromolekula oko čestica nano punila menja čime se objašnjava uticaj na ojačanje. Već u postupku umešavanja punila i prekursora mreža

dolazi do smanjene pokretljivosti u „kori“ između čestica punila, dolazi do smanjenja rastojanja između čestica punila, a to vodi do stvaranja „mreže punila“ u elastomernoj matrici. Na Slici 69, dat je prikaz odgovarajućih dimenzija agregata punila i makromolekula elastomernog prekursora.



Slika 69. Prikaz odgovarajućih dimenzija agregata punila i makromolekula elastomernog prekursora suštinskih za interakciju makromolekula kaučuka i punila u ojačanim elastomernim materijalima

Na osnovu nekih ranijih radova [147] i dobijenih podataka, izabran je i zadat odnos elastomerne smeše 50:50, w/w. Mešanje makromolekula gume (50:50, w/w) i punilaca obavljeno je u mlinu sa dva valjka na 50°C, u skladu sa postupkom ASTM D3184-89. Jedinjenja su kondicionirana na 25°C tokom 24 h, pre praćenja osobina. Karakteristike vulkanizacije smeše su bile izvršene korišćenjem odgovarajućeg reometra sa oscilujućim diskom (Monsanto 100) na 160°C. Poprečno

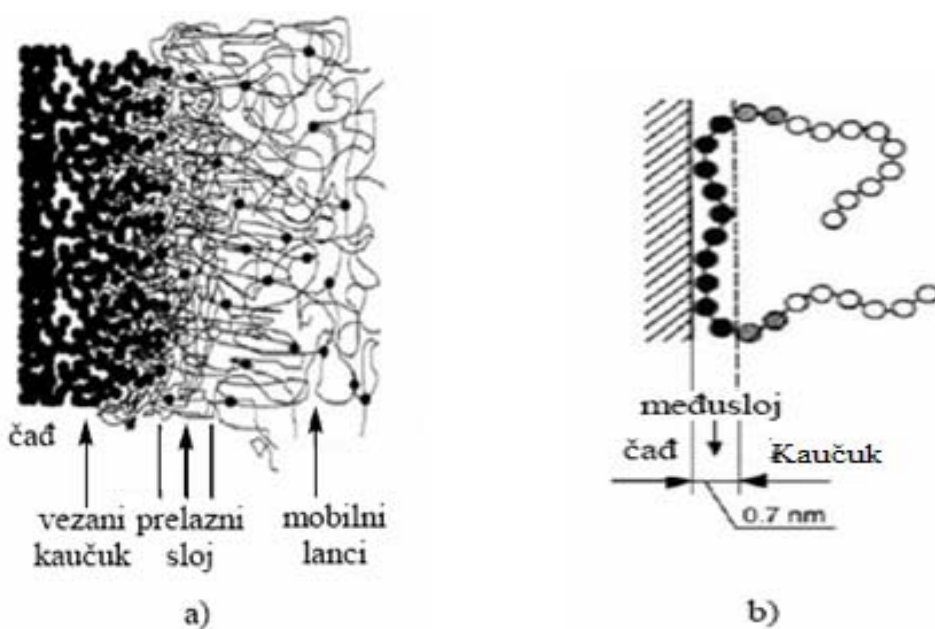
vezivanje je bilo izvršeno na hidrauličnoj presi koja je grejana električnim putem, pod pritiskom od 4 MPa i na 160°C. Vreme nedovoljne vulkanizacije (t_{s2}), optimalno vreme vulkanizacije (t_{c90}), indeks brzine vulkanizacije (CRI) i maksimalni momenat (M_h) određeni su iz reometarskih podataka.

4.3. UTICAJ DOZE GAMA ZRAČENJA NA SVOJSTVA ELASTOMERNIH NANO-KOMPOZITA OJAČANIH ČESTICAMA

Prema literaturi na osnovu istraživanja na materijalima sa različitim prekursorima mreža ustanovljeno je da se pokretljivost ansambla makromolekula oko čestica nano punila menja čime se objašnjava uticaj na ojačanje. Već u postupku umešavanja punila i prekursora mreža dolazi do smanjene pokretljivosti u „kori“ između čestica punila, dolazi do smanjenja rastojanja između čestica punila, a to vodi do stvaranja „mreže punila“ u elastomernoj matrici.

Fizičke osobine elastomernih materijala su pod direktnim uticajem distribucije punila i postupka umrežavanja. Izuzetno visoke temperature očvršćavanja (150-180 °C) imaju nedostatak, jer konačna svojstva proizvoda mogu biti pod uticajem nekontrolisanih sporednih reakcija. S druge strane, zračenje je proces koji se razlikuje iz termičkog dejstva, jer je zračenje se sprovodi na sobnoj temperaturi u tačno kontrolisanim uslovima, kao što su doze zračenja, i vreme trajanja doze, itd. Elastomerne mreže formirane pod dejstvom zračenja, imaju bolje mehaničke osobine na višim temperaturama. Tokom perioda eksploatacije većina polimera postepeno gubi korisne osobine, kao rezultat degradacije polimernih lanaca. Ovo je posledica delovanja štetnih agenasa, kao što su kiseonik, toplota i visokih energija zračenja. Efekti ovih degradacionih agenasa zavise uglavnom od hemijske strukture polimernih lanaca. Termo-oksidativna degradacija elastomera se proučava u literaturi [148]. Ungar [149] je proučavao degradacije polimera u prisustvu ozona. Mehanička svojstva polimera se znatno menjaju pod dejstvom visokih energija zračenja. Ovo može biti posledica bilo umrežavanja, ili kidanja lanaca polimera. Svojstva, kao što su zatezna čvrstoća, tvrdoća, modul i izduženje pri kidanju, su smanjeni, kao rezultat kidanja lanca. Efekti zračenja na polimerne materijale i njihove smeše su praćeni od strane nekoliko istraživačkih grupa [150]. Koshi sa saradnicima [151] je proučavao efekte zračenja pri procesu umrežavanja, a takođe i

pri procesu degradacije mešavine kaučuka i etilen-vinil acetatne gume. De i njegovi saradnici [152] su dali rezultate o uticaju γ -zračenja na mehaničke osobine smeše polietar / PVC-a i NR / JP smeše. Promenama izazvanim zračenjem smeša na bazi polietilena (PE), butil gume, poliisoprena i bavila se Ivehenko sa saradnicima [153]. Pod dejstvom γ -zraka , polimerni materijali velike molekulske mase mogu se razložiti, odnosno može doći do kidanja lanaca.



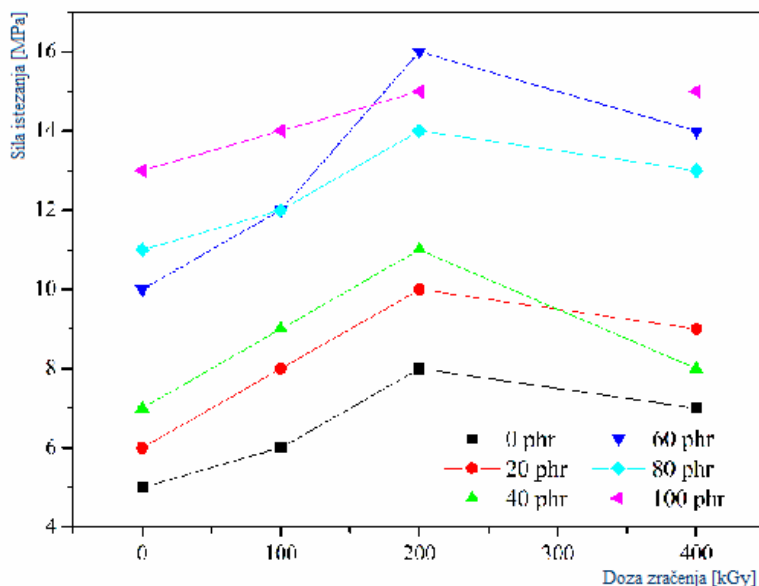
Slika 70. Prikaz a) lanaca makromolekula na površini čađi b) širine graničnog sloja između čađi i lanaca EPDM kaučuka.

Na osnovu istraživanja na materijalima sa različitim prekursorima mreža ustanovljeno je da se pokretljivost ansambla makromolekula oko čestica nano punila menja čime se objašnjava uticaj na ojačanje. Već u postupku umešavanja punila i prekursora mreža dolazi do smanjene pokretljivosti u „kori“ između čestica punila, dolazi do smanjenja rastojanja između čestica punila, a to vodi do stvaranja „mreže punila“ u elastomernoj matrici.

Kod elastomerne smeše NBR/EPDM ojačane nano česticama čađi N330 dolazi do smanjene pokretljivosti makromolekula kaučuka, kao posledica jake interakcije funkcionalnih grupa iz makromolekula na grupama sa površine čađi pri čemu zapletenost lanaca makromolekula na površini punila i debljina međusloja igra značajnu ulogu, Slika 70). Glavni faktori koji utiču na interakcije između kaučuka i punila su: aktivna površina punila, priroda punila, oblika i veličina čestica i specifične površine [154]. Ojačavanje elastomera se vrši u cilju da se poboljšaju konačna svojstva elastomera, koja su uslovljena primenom i načinom eksploatacije. Na primer čađ se često dodaje u proizvode od gume, ne samo kao punilo za smanjenje troškova, već i kao važan sastojak za ojačanje. Postoje dokazi da su fizičke i hemijske priloge molekularnih lanaca polimera na filer površine doprinose do jačanja efekat. Upotrebom čađi, stepen interakcije sa elastomernom matricom uglavnom zavisi od veličine čestica, stepena agregacije i površinske energije. U ranijim istraživanjima su proučavana dejstva visoko energetskih zračenja na otpornost kompozita na bazi NR / CSM-gume uklapa [155] za industrijske primene, što je imalo za cilj da se ispituju hemijske promene uzrokovane γ -zračenjem u elastomernim materijali bazi na NBR / CSM ojačanih česticama čađi pomoću FTIR metod.

4.2.1. Nano –kompoziti ojačani česticama SiO₂

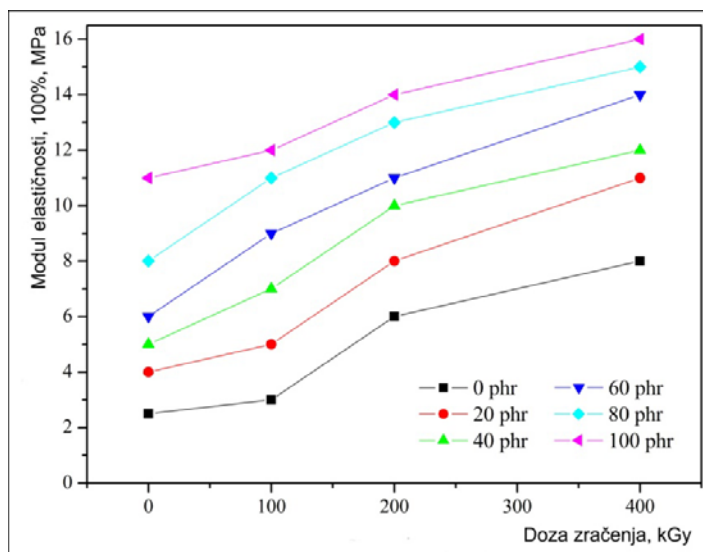
Mehaničke osobine koje su praćene kod smeše NBR/CSM (50/50), bilo da je čista ili sa nano-silicijum (IV) oksidom, u funkciji doze su naprezanje na istezanje, modul izduženja na 100%, izduženja na pucanje i tvrdoće. Slika 71, ilustruje promenu naprezanja na istezanje kao funkciju doze iradijacije za nepunjene kao i za punjene smeše. Vrednosti naprezanja na istezanje za ne-ozraćene i nepunjene smeše, kao i odgovarajućih napunjenih, takođe su date na istoj slici radi poređenja.



Slika 71. Efekat doze zračenja na istezanje kod elastomerne smeše NBR/CSM, bez dodavanja punila i sa česticama SiO_2

Može da se vidi da su ti sastavi nezračenih smeša komparativno postigli male vrednosti napreznja na istezanje koje se protežu preko granice opsega. S druge strane, vrednosti napreznja na istezanje za nepunjene kao i za punjene smeše povećale su se sa dozom iradijacije koja dostiže svoju maksimalnu vrednost na 200 kGy, a onda su se smanjile pri bilo kojem daljem povećanju doze. Osim toga, može da se primeti da je nepunjena smeša dostigla najnižu vrednost napreznja na istezanje u celom opsegu zračenja, a da vrednosti koje su postigli punjeni kompoziti rastu sa stepenom punjenja punioca. Uz to, komparativno visoke vrednosti napreznja na istezanje postignute su kod kompozita punjenih sa 60 phr ili više punioca. Ovi podaci jasno pokazuju da je silicijum dioksidni punilac efikasno delovao na porast vrednosti napreznja na istezanje kod zračenih gumenih smeša NBR/CSM, naročito sa stepenom punjenja 60 phr. I guma NBR i guma CSM kategorizovane su kao tip polaznih komponenti mreže koji je pretežno poprečno veziv zračenjem [156], što bi objasnilo povećanje vrednosti napreznja na istezanje sa dozom zračenja do 200 kGy [157]. Merenja napreznja na istezanje izvršena su na komparativno velikim izduženjima i očekivalo bi se da postoji nano-silicijum dioksidni punilac u svom obliku čestica, tj. u svojoj skoro dostupnoj zoni. Onda bi se očekivalo da se dogodi veliki prenos napora između gumene matrice i čestica punioca. Osim toga, onda bi razne vrste grupa koje postoje na njenoj površini, kao što su hidroksilne, oksidne i peroksidne, učestvovala u obrazovanju kako njene fizičke, tako i hemijske veze na međupovršini između punioca i gumene matrice pri iradijaciji

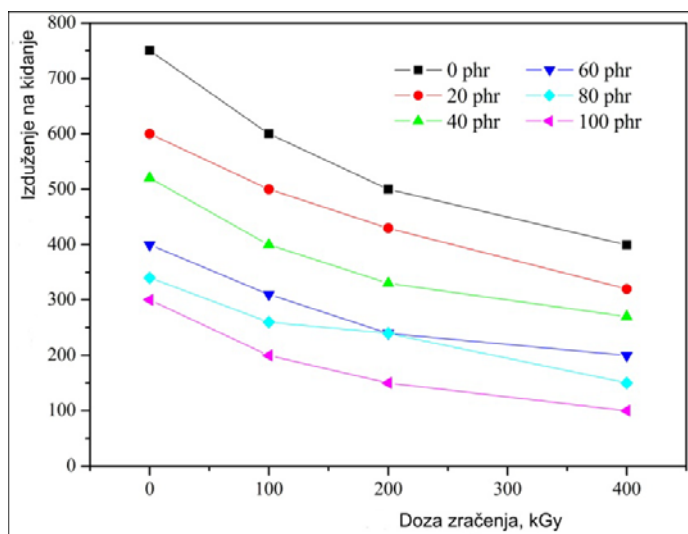
[158]. Ova dva parametra bi bila odgovorna za ulogu koju je igrao nano-silicijum dioksidni punilac u povećanju vrednosti naprežanja na istezanje za zračenje indukovano napunjenim gumenim kompozitima. Dobijeni podaci od modula istezanja pri 100% izduženju, kao funkcija doze zračenja za poprečno vezanu nepunjenu i nano-silicijum (IV)oksidom punjenu gumenu smešu NBR/ CSM, prikazani su na Slici 72.



Slika 72. Efekat doze zračenja na modul elastičnosti pri 100% izduženju za elastomerne smeše NBR/CSM, bez dodavanja punila i sa česticama SiO_2

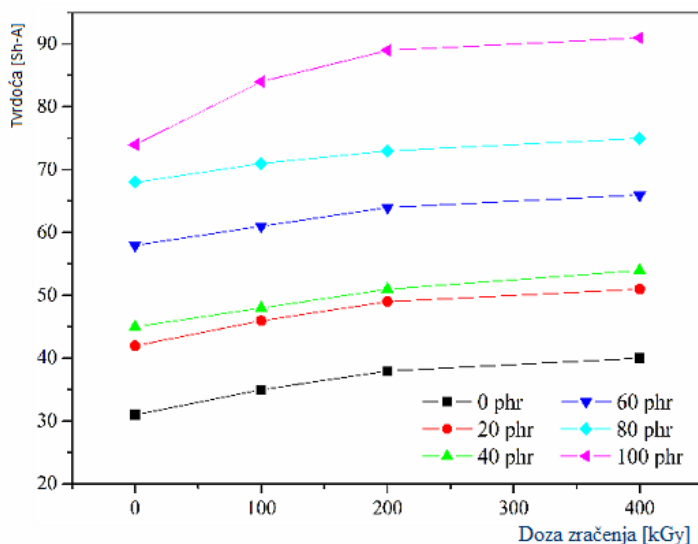
Dati su i podaci za odgovarajuće neozračene kompozite. Ovde su opet vrednosti koje su dobijene za modul elastičnosti pri 100% izduženju za ove druge sastave relativno male u odnosu na odgovarajuće zračene. Pored toga, može da se primeti da je vrednost modula istezanja pri 100% izduženju direktno proporcionalna dozi do 200 kGy. Zatim, vrednost nano-silicijum dioksidnog sadržaja 60 phr ili više dovela je do primetnog povećanja varijacije modula istezanja pri 100% vrednosti izduženja menjanjem doze zračenja. Ovi rezultati mogu da se pripisuju ne samo poprečnom vezivanju indukovanom zračenjem kao i drugačijem među-faznom vezivanju, već i ulozi koju igra nano-silicijum dioksidni punilac kao posebna faza. U odnosu na to i pod ograničenim rastezanjem 100% izduženja, očekivalo bi se da nano-silicijum dioksidni punilac pretežno postoji u svom "strukturnom" stanju, prema kome je oko 80% čestica blisko vezano u svom agregatnom čvrstom i zasebnom obliku [159]. Onda bi se očekivao efikasan doprinos modulu istezanja pri 100% vrednosti izduženja vulkanizovanih kompozita iz te čvrste faze punioca kada se uzme u obzir da je parametar modula istezanja dodatak osobinama. Dobijeni rezultati su u

skladu sa uporednim rezultatima koji su izneti za neke druge gumene kompozite [160]. Varijacija izduženja kod vrednosti pucanja, kao funkcija doze zračenja prikazana je na Slici 73.



Slika 73. Efekat doze zračenja na izduženje pri kidanju za uzorke smeše NBR/CSM bez punioca i sa nanočesticama SiO_2

Kao što se očekivalo, vrednosti izduženja kod pucanja za punjene i nepunjene smeše smanjuju se sa povećanjem doze zračenja. Ovo sistematično smanjenje izduženja pri vrednosti pucanja može da se pripiše nivou indukovanog poprečnog vezivanja. S druge strane, izduženje pri vrednosti pucanja se smanjuje sa povećanjem sadržaja nano silicijum dioksida [161]. U stvari, sa svakim daljim povećanjem sadržaja punioca, pokretljivost molekula će se smanjivati zbog obrazovanja fizičke veze između čestica punioca i gumenih lanaca. Smanjenje izduženja pri vrednosti pucanja za smeše koje su izložene većoj dozi zračenja objašnjava se dodatnim vezivanjem između makromolekula punioca i gume zbog velikog broja slobodnih radikala koji se obrazuju za vreme zračenja. Dakle, povećano rekombinovanje radikala verovatno će stvoriti jaku hemijsku vezu sa povećanjem doze zračenja. Varijacija u tvrdoći punjene i nepunjene gumene smeše NBR/CSM kao funkcija doze zračenja ilustrovama je na Slici 74.



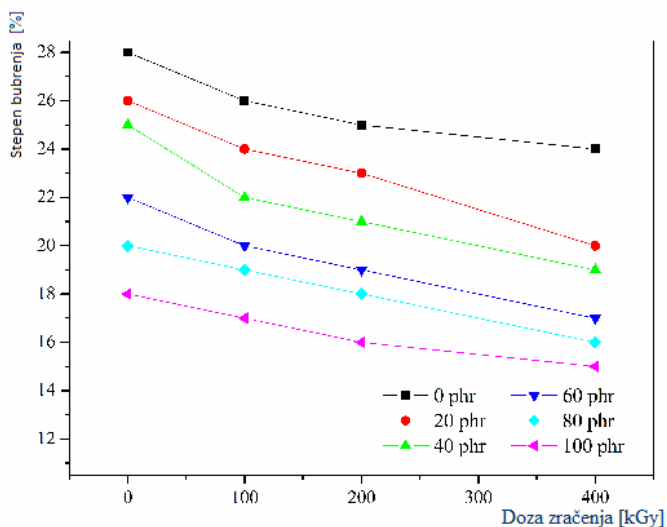
Slika 74. Efekat doze zračenja na tvrdoću za elastomerne smeše NBR/CSM, bez punioca i sa nanočesticama SiO_2

Na istim slikama su, takođe, prikazani podaci za nezračene uzorke. Primećeno je da se vrednosti tvrdoće kompozita efikasno povećavaju sa povećanjem sadržaja punioca. S druge strane, uporedno, postignuto je ograničeno povećanje za vrednost tvrdoće kod jednog i istog sastava, bilo da je punjen ili nepunjen, sa povećanjem doze od 100 kGy do 400 kGy. Primarna veličina čestica i specifična površina određuju efektivnu kontaktnu zonu između punioca i polimerne matrice. Otkrivena je velika raznolikost funkcionalnih grupa koje sadrže kiseonik u silicijum dioksidu, na primer hidroksilne i silanol grupe. Za elastomere na bazi polarnih makromolekula gume, kao što su gume NBR i CSM, verovatnija je pojava hemijskih reakcija sa silicijum dioksidnim površinskim funkcionalnim grupama.

Uticaj različitih doza gama zračenja na svojstva bubrenja elastomernih nano-kompozita

Slika 75, pokazuje varijaciju stepena bubrenja kao funkciju doze zračenja za elastomernu smešu bez ojačanja i ojačanu elastomernu smešu na bazi NBR/CSM. Može da se vidi da se vrednosti stepena bubrenja koje su postignute za sve uzorke smanjuju, skoro polulinearно povećavanjem doze zračenja. Osim toga, uzorak bez punioca je postigao viši stepen bubrenja u celokupnom opsegu zračenja u odnosu na uzorke sa puniocem uzorke. Ovi podaci jasno pokazuju da pripremljeni kompoziti imaju bolju otpornost na bubrenje u odnosu na nepunjenu

gumenu smešu NBR/CSM. Očigledno, prisustvo čestica punioca u svom agregatnom “strukturnom” obliku sa obrazovanjem međufazne hemijske kao i fizičke veze pri vulkanizaciji efikasno je doprinelo gore navedenom ponašanju. Tokom zračenja može da nastane proces cepanja lanca ($-R \rightarrow R\bullet + R\bullet$) i poprečnog vezivanja lanaca makromolekula sa gubitkom stepena napreznja na istezanje, izduženja pri pucanju, tvrdoće i bubrenja [162].

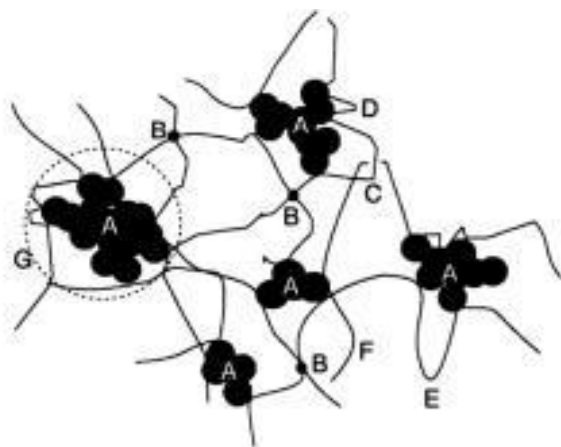


Slika 75. Efekat doze zračenja na bubrenje elastomerne smeše NBR/CSM, bez punioca i sa nanočesticama SiO_2 .

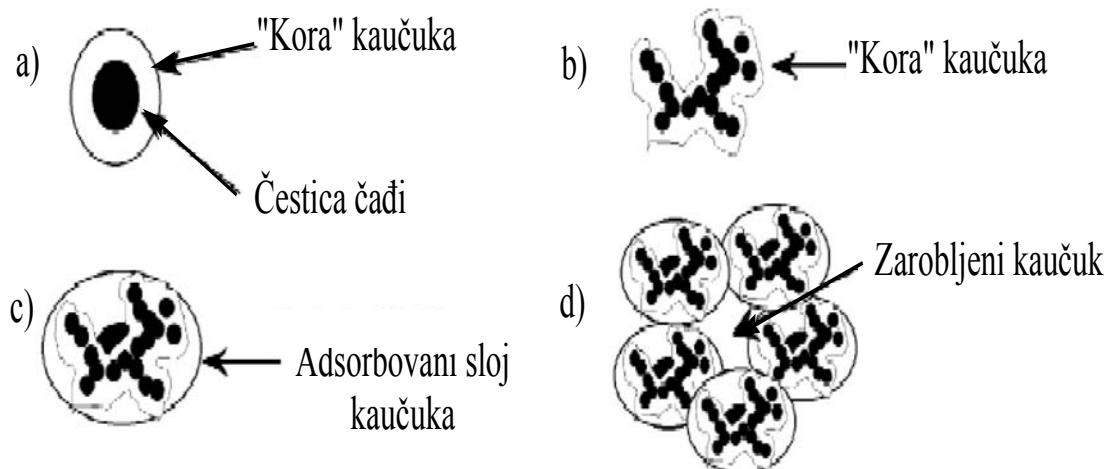
4.2.2. Nano-kompoziti ojačani česticama čađi

Ojačavanjem elastomera punilima menjaju se mehanička svojstva kao što su tvrdoća, moduli, prekidna jačina, otpornost na habanje itd. Mnogi istraživači su ispitivali ojačanje umreženih materijala. Generalno se svi slažu da postoje jake veze između lanaca kaučuka i čestica ojačavajućeg punila, pri čemu čađ ima jače interakcije sa ugljovodoničnim polimerima nego što ih ima SiO_2 . To se ogleda ne samo u energetskim karakteristikama površine punila već i u karakteristikama umreženog materijala i u direktnoj su korelaciji sa njihovom sposobnošću ojačanja. Na module ojačanih umreženih materijala čađima utiče priroda polimera, hidrodinamički efekat čađi, dodatno umreženje uslovljeno interakcijom i povezivanjem punilo-kaučuk, kao i interakcije između agregata čađi. Na površini čestice punila se javlja adsorpcioni sloj polimera koji je manje mobilan od nevezanog polimera [163]. U slučaju kada je interakcija između punila i polimera slabijeg intenziteta, stvaraju se adsorpcioni slojevi ili se razvija mreža punila, Slika 76. Deo polimera koji je zarobljen između agregata punila nakon umešanja naziva se „vezani kaučuk“

(eng. bound rubber) i izražava se kao maseni procenat u odnosu na ukupan sadržaj kaučuka u smesi. Stvaranje „vezanog kaučuka” se objašnjava pretpostavkom da se mehaničkim kidanjem lanaca stvaraju slobodni radikali na krajevima novoformiranih lanaca, koji se obično povezuju sa slobodnim radikalima polimera stvarajući na taj način „vezani kaučuk”. Postoji nekoliko modela koji objašnjavaju različite načine nastajanja „vezanog“ kaučuka, Slika 77. Za slučaj pod (a) lanci kaučuka su za površinu čestice čađi vezani ili fizičkim ili hemijskim vezama, pri čemu stvaraju „koru“ kaučuka koja je veoma kruta. Kod slučaja (b) nastaje sloj vezanog kaučuka oko agregata punila pri čemu su lanci kaučuka takođe zarobljeni i u agregatima što dovodi do velikog udela „vezanog“ kaučuka u odnosu na ukupan sadržaj kaučuka u smesi. Pod (c) kaučuk okružuje agregate i nastalu „koru“ pri čemu se formira spoljašnji sloj apsorbovanog kaučuka. Ovaj sloj nije čvrsto vezan za površinu agregata punila ali ipak opada pokretljivost lanaca kaučuka blizu površine agregata. Za slučaj prikazan pod (d) kaučuk je zarobljen između agregata čestica čađi koji sada formiraju aglomerate. Lanci zarobljenih makromolekula kaučuka nisu kruti i pokazuju tendenciju da postanu „slobodni“ ukoliko se aglomerati razruše usled sile deformacije [164].



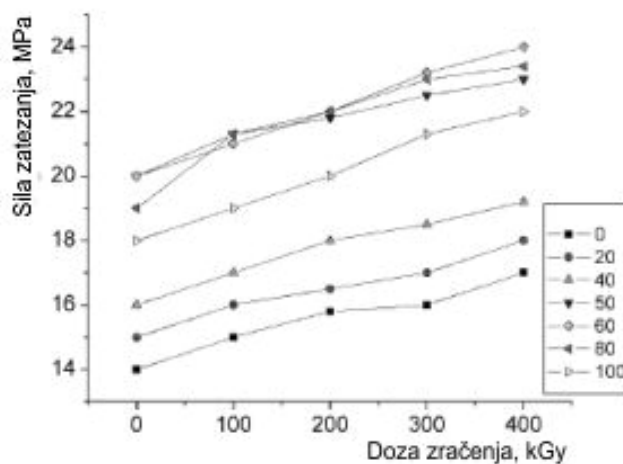
Slika 76. Opšti prikaz strukture mreže elastomera sa punilom: (A) agregati čađi, (B) čvorovi nastali umrežavanjem pomoću sumpora, (C) prepletaji lanaca, (D) čvrsta petlja, (E) opuštene petlje, (F) slobodni krajevi lanaca, (G) zona smanjene pokretljivosti lanaca. [165]



Slika 77. Model nastajanja „zarobljenog“ kaučuka

Mehaničke osobine koje su praćene kod elatomernih smeša na bazi NBR/CSM (50/50), bez i sa dodatkom punila, kao funkcija doze zraćenja su zatezna čvrstoća (TS), modul elastičnosti na 100% izduženja (M100), istežanja pri lomu (EB%) i tvrdoća.

Slika 78, pokazuje zavisnost zatezne čvrstoće (TS) od doze, za smešu NBR / CSM ojačanu sa različitim sadržaj čestica čađi. Takođe, na slici imamo prikaz zavisnosti TS vrednosti od zraćenja za smešu NBR/CSM, bez dodatka punila.

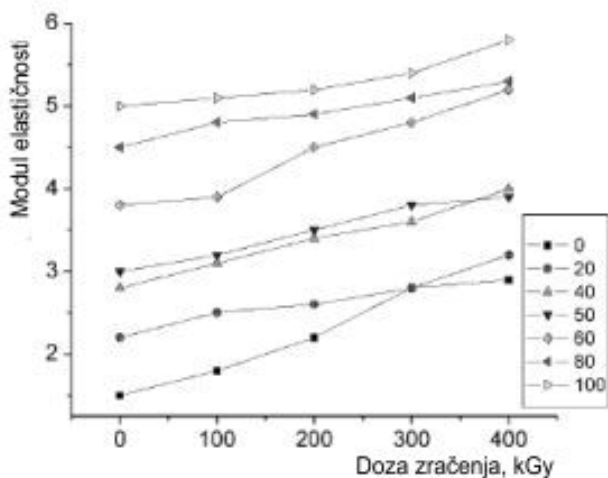


Slika 78. Uticaj doze zraćenja na zateznu čvrstoću elastomerne smeše NBR/CSM,

bez punioca i sa česticama čađi

Iz slike se može videti da neozračena smeša ima relativno niske vrednosti zatezne čvrstoće (TS), čija vrednost u ograničenom opsegu raste, sa povećanjem doze zračenja. S druge strane, vrednosti zatezne čvrstoće su kod ojačanih smeša znatno veće, i povećavaju se sa dozom zračenja; dostižu svoje maksimalne vrednosti na 200 kGy, a onda se njihov rast sa dozom zračenja usporava. Može se primetiti da je najbolja ostvarena kombinacija , pri merenju zatezne čvrstoće, nano-kompozitna smeša sa 50 phr udela čađi, povećanjem doze zračenja i do 100 kGy, daje dobre rezultate. Ovi podaci jasno ukazuju da su čestice čađi efikasno delovale na povećanje vrednosti TS pri povećanju doze zračenja elastomerne smeše NBR/CSM , posebno za stepen ojačanja 50 phr. NBR i CSM su kategorisani su elastomerni materijali [166] kod kojih se umrežavanje povećava sa dozom zračenja do 200 kGy, što se pozitivno odražava i na povećanje TS. Za doze veće od 200 kGy, može doći do degradacije [167] umesto ojačanja. TS merenja su sprovedena za relativno veliko izduženje, tako da bi bilo očekivati da su čestice čađi dobro dispergovane po celokupnoj masi elastomerne matrice. Naglasak treba staviti na dejstvo čestica punila i elastomerne matrice, na granici površina, jer različite vrste grupa koje postoje na površini elastomerne matrice: karboksilne, fenoli, hidroksidi, aldehidi i ketoni, bi onda učestvovali u fizičkom, i hemijskom stvaranju veze u pri dejstvu zračenja [168] .

Podaci dobijene za varijacije modula elastičnosti, na 100% istezanje, M100 kao funkcija doze zračenja za elastomernu smešu na bazi NBR / CSM (50/50), bez punioca i ojačanu sa česticama čađi, su prikazani na Slici 79.

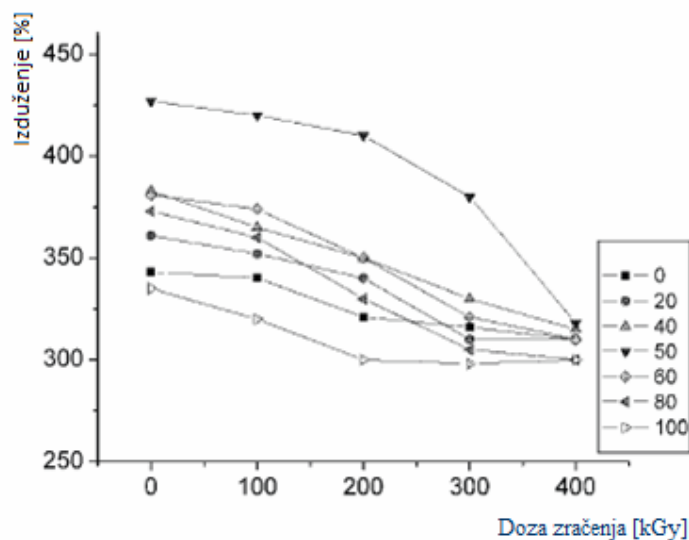


Slika 79. Uticaj doze zračenja na modul elastičnosti elastomerne smeše NBR/CSM,

bez punioca i sa česticama čađi

Na slici su prikazane zavisnosti modula elastičnosti od doze gama zračenja za elastomernu smešu na bazi NBR/CSM, kao i za istu smešu ojačanu česticama čađi u različitim količinama. Takođe su dati podaci za odgovarajuće kompozicije bez zračenja. Vrednosti dobijene za M100 za poslednje kompozicije su relativno male. Vidi se da vrednosti za različite M100 uzorci se direktno proporcionalna doze zračenja do 400 kGy. Pored toga, stepen ojačanja sa česticama čađi od 50 ili više phr je rezultiralo ponovo primetno povećanje stope varijacije od M100 vrednosti u zavisnosti od doze zračenja. Ovi rezultati se ne mogu pripisati samo indukovanom umrežavanju pod dejstvom zračenja, već i međufaznom povezivanju, gde su ulogu odigrale čestice čađi kao posebna faza.

Varijacije u zavisnosti vrednosti otpornost na kidanje, EB%, u zavisnosti od doze zračenja za nepunjenu i punjenu smešu NBR/CSM je prikazan na Slici 80.

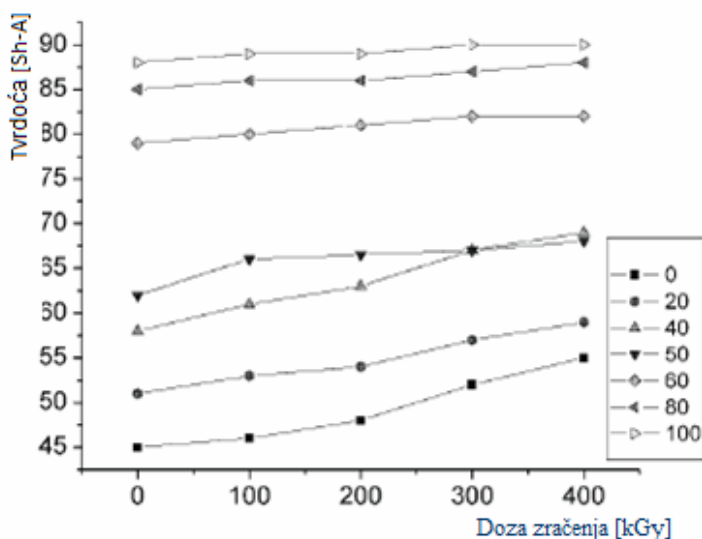


Slika 80. Uticaj doze zračenja na izduženje pri kidanju za elastomerne smeše NBR/CSM, bez punioca i sa česticama čađi

Kao što se očekivalo, vrednosti Eb za ojačane elastomere opada sa povećanjem doza zračenja. To sistematsko smanjenje vrednosti Eb može se pripisati unakrsnom povezivanju pod uticajem gama

zračenja. S druge strane, IO vrednosti su smanjene sa povećanjem udela čađi kao punila. Ovo smanjenje je zbog ojačale matrice od čađ filer čestica [169]. U stvari, sa daljim porastom ubacivanja punila molekulska mobilnost se smanjuje zbog formiranja fizičkih veza između čestica filera i gume. Smanjenje vrednosti Eb je realno očekivati, jer sa povećanjem doze zračenja dolazi do formiranja dodatnih veza između filera i elastomerne matrice, zbog velikog broja slobodnih radikala formiranih zračenjem. Dakle, povećanje radikalne rekombinacije je verovatno pod uticajem snažnih veza sa hemijskim povećanjem doze zračenja.

Ispitivanje tvrdoće smeše elastomera na bazi NBR/CSM, kao funkcija doze zračenja, je ilustrovana na Slici 81.



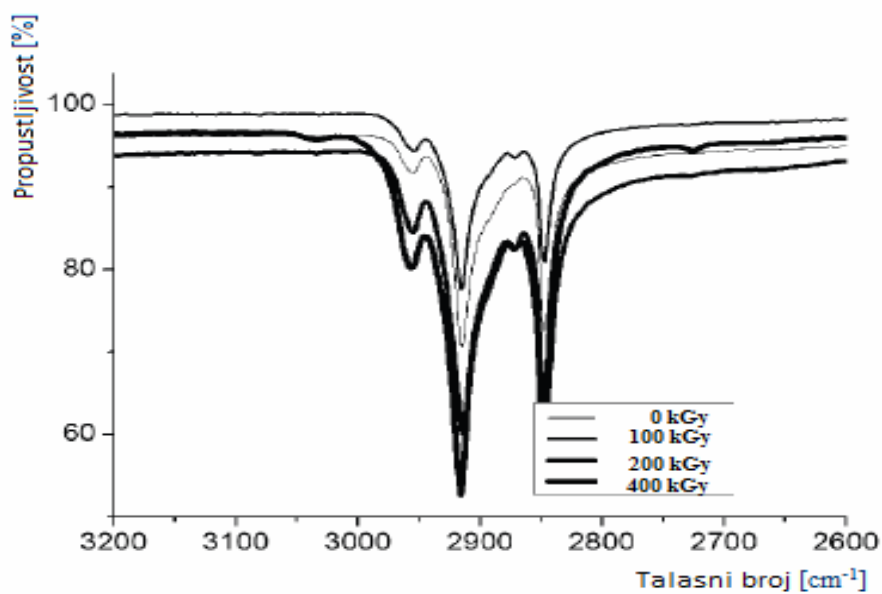
Slika 81. Uticaj doze zračenja na tvrdoću elastomerne smeše NBR/CSM, bez dodavanja punila i sa česticama čađi.

Na slici su prikazane zavisnosti za elastomere na bazi NBR/CSM, koji su bez ojačanja punila i koji su ojačani česticama čađi. Može se primetiti da vrednosti Tvrdoće poslednje kompozicije na slici 81, pokazuju efektivno povećanje sa porastom stepena ojačanja sa punilom. Slična ponašanja je postignut za zračenje umreženih nano-kompozita kada se uporede svoje Vrednosti tvrdoće na istom dozom zračenja. S druge strane, relativno ograničeni rast je postignut u vrednosti tvrdoće u

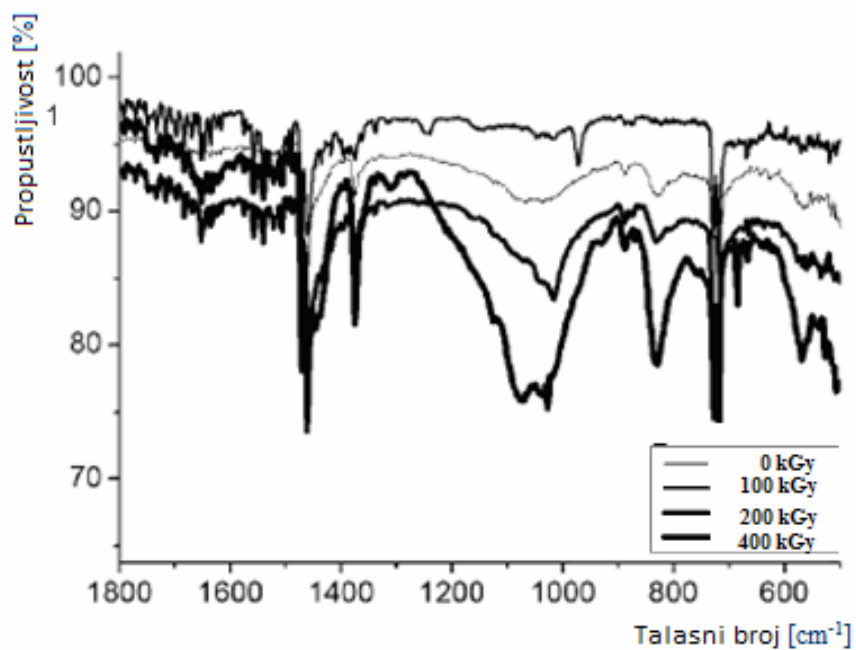
istom sastavu, bez bira na punjenje, sa povećanje doze ozračenja od 100 do 400 kGy. Ovi podaci ukazuju jasno da je doprinos vrednosti tvrdoće od radijacije izazvane unakrsno povezivanje koja se odvija u potpuno amorfnoj elastomernoj matrici od NBR/CSM-mešavina je ograničen. S druge strane, glavni doprinos vrednosti tvrdoće je što je povezana sa pojavom da je punilo sakupljene solidan i različite faze, odnosno, njen "strukturirane" formi kao što je pomenuto ranije.

4.3.4. Praćenje uticaja starenja gama zračenem pomoću FTIR metode elastomerne smeše na bazi NBR/CSM bez punila i punjenu česticama čađi

Gama zračenje dovodi do značajnih promena u FTIR spektru elastomera na osnovu NBR/CSM ojačanih česticama čađi, Slika 82 i 83. Jako povećanje apsorpcije može se naći u C = O, O-H i C-O vibracijam veza domena prekursora. Značajna promena se javlja u regionu konjugovane dvostruke veze. Nekoliko oksidacija proizvodiće vibracije u hidroksilnom regionu, tu dolazi do pojave pika, tj alkoholi (pik 1028-1075 cm^{-1}), etri i male količine od laktone, anhidridi, estri i karboksilne kiseline. Zbog oksidacije proizvoda, javljaju se pikovi koji ukazuju na veze: CH₂, CH₃, = C-H i C = C. Vibracija CH₂ daje pik na 1458 cm^{-1} , asimetrični CH₃ vibrira i daje pik na 1372 cm^{-1} , i = C-H daje pik na 831 cm^{-1} i pokazuju značajan porast u spektrima zračenja ojačane gume spoj. Smanjenje apsorpcije 1660 cm^{-1} se odnosi do gubitka C = C veze u 1,4-CIS jedinica. 1,4-Cis jedinice takođe apsorbuje na 831 cm^{-1} . Pored oksidacija C = C u 1,4-cis jedinica, cis-trans izomerizacija može odvijaju. Pik je na 2956 cm^{-1} koji potiče iz metil- grupa, posebno na najvišim dozama 200, 300 i 400 kGy se smanjuje. prijavio pojavu novih bendova u vezi sa ovim procesi u konjugovane dvostruke veze regionu zračila NBR / CSM FTIR spektrima.



Slika 82. FTIR spektar smeše elastomera na bazi NBR/CSM, bez ojačavajućeg dejstva punila.



Slika 83. FTIR spektar od elastomera na bazi NBR /CSM-gume punjen česticama čađi.

Promene koje odgovaraju slični procesi prisutni su i u regionu $1620\text{-}1450\text{ cm}^{-1}$ od ozračenog spektra akrilonitrila, gde nema oksidacije, proizvod apsorbuje. Polienes i polienals Shov nekoliko bendova u $1500\text{-}1650\text{ cm}^{-1}$ dometa. Benzol C = C istezanje vibracije bendovi se nalaze između $1600\text{-}1450\text{ cm}^{-1}$, vodonične veze može da dovede do smanjenja za istezanje vibracija frekvencije. Oduzimanja spektri otkrivaju pojavu širokog bend sa značajno povećanje apsorpcije 1470 cm^{-1} . Ovaj bend se može dodeliti i aromata kraće poliene strukture. Apsorpcija na 1470 cm^{-1} ostaje ista (maksimum je blago pomerena na veći talasni broj) za najviše doze zračenja, apsorpcija na 1461 cm^{-1} bio je smanjen u slučaju uzorka ozračenog sa najvećom dozom (slike 82 i 83). To podrazumeva koji je formirao vrste su predmet uzastopnih reakcije. Može se zaključiti da zračenje izaziva ozbiljne promene u NR / CSM i NBR / CSM gume uklapa kičma - lanac scissions i razne uzastopnih reakcije odvijaju. Ove promene su uočljive u $1470\text{-}1450\text{ cm}^{-1}$ regionu koji ukazuje na pojava poliene sekvenci i aromatičnim zvoni. Za razliku od lančanu reakciju Rascep [170], formiranje unakrsnih veza je teško otkriti od strane pomoću IR spektroskopijom zbog preklapanja mnogih bendovi u regionu C-C istezanje vibracije. Doze preko 200, 300 i 400 kGi izazvao ozbiljne modifikaciju polimera struktura

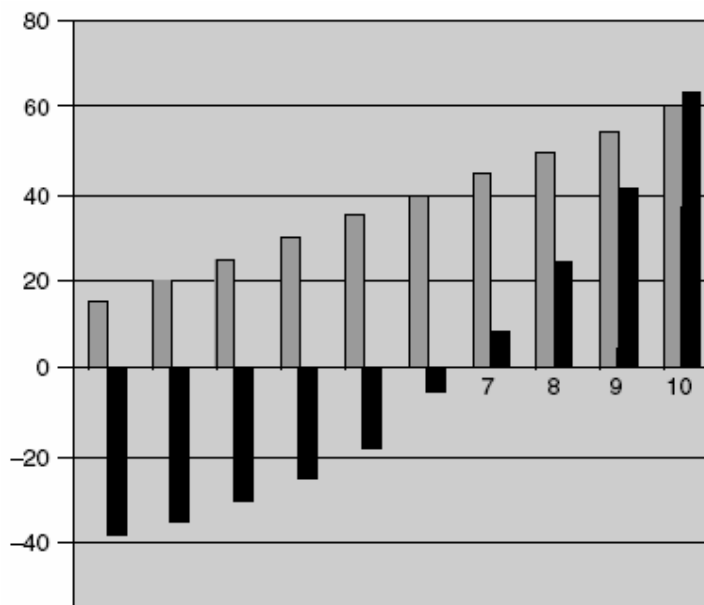
4.3.5. Termička stabilnost elastomera na osnovu dve vrste prekursora ojačanih česticama SiO_2 i čađi

Najveći nedostatak elastomera je njihova neotpornost na visoke temperature. Elastomeri izloženi visokim temperaturama i/ili vazduhu mogu da pokažu znatne promene u njihovim fizičkim i hemijskim svojstvima i ove promene se mogu podeliti u tri tipična oblika: naknadno umrežavanje koje rezultira većom gustinom umreženja i povećanjem krtosti elastomera; raskidanje lanaca koje dovodi do smanjenja dužine lanaca a samim tim i srednje molekulske mase pa materijal postaje mekši; hemijske izmena u polimernom lancu uz formiranje polarnih ili drugih grupa. Polimerna mreža može da degradira usled termičkih ili oksidativnih efekata. Porastom temperatura molekuli apsorbuju toplotnu energiju što dovodi do kidanja kovalentnih veza i degradacije materijala. Termogravimetrijska analiza je termička metoda koja uključuje merenje gubitka mase u funkciji temperature ili vremena. Termogravimetrija može biti iskorištena u određivanju promene mase u polimeru povezanim sa prelaznim ili procesima razgradnje. Termogravimetrijski podaci obezbeđuju karakteristične krive za dati polimer, jer svaki polimer će ispoljiti jedinstveni model reakcija na specifičnim temperaturama. TGA krive su predstavljene na

grafiku kao gubitak mase uzorka u funkciji temperature ili alternativno u diferencijalnoj formi gde promena mase uzorka sa vremenom je predstavljene u zavisnosti od temperature (DTG krive).

Kompanija Du Pont proizvela je hlorosulfonovani polietilen. To je sintetski kaučuk i poznat je pod trgovačkim nazivom „Hypalon“. Dobija se istovremenim hlorovanjem i hlorosulfonovanjem polietilena u inertnom rastvaraču. Hlorosulfonovani polietileni sadrže 29-43% hlora i 1-1.5% sumpora. Uređena struktura lanca može biti prekinuta substitucijom atoma hlora na polimernom lancu, tako da kristalan polimer postaje semiplastičan pa čak i elastičan sa povećanjem nivoa substitucije. Da bi se omogućilo umrežavanje standardnim tehnološkim postupkom neophodno je uvođenje sulfonil hloridne grupe. Zbog toga što je temperatura prelaska u staklasto stanje funkcija sadržaja hlora, za različite sastave polimeri imaju različite vrednosti T_g .

Slika 84, daje prikaz zavisnosti temperature prelaska u staklasto stanje od sadržaja hlora u CSM u koje je izvršena nasumična substitucija hlora. Polimeri čiji je sadržaj hlora 25-35% imaju vrednost T_g u rasponu od -20 do -30°C i ponašaju se kao elastomeri. Za sadržaj hlora 15-20% vrednosti temperature prelaska u staklasto stanje se kreću od -35 do -40°C , a za sadržaj hlora veći od 65% i preko 80°C . Čitav spektar materijala sa karakterističnim svojstvima je dobiti u zavisnosti od upotrebljene količine hlora i SO_2 , kao i od njihovog položaja. Visoka postojanost na toplotu, ozon i atmosferalije su posledice malog stepena nezasićenosti ovih polimera. Zbog polarnosti CSM dielektrična svojstva su osrednja (prosečna). Zbog toga što je CSM hloriran takođe je postojan na ulja i hemikalije. Gornja granica toplotne otpornosti ovih umreženih sistema iznosi i do 150°C .



■ sadržaj hlora u %, ■ temperatura prelaza u staklasto stanje, °C

Slika 84. Zavisnost temperature prelaska u staklasto stanje za elastomere na osnovi CSM kaučuka sa različitim sadržajem hlora u strukturi.

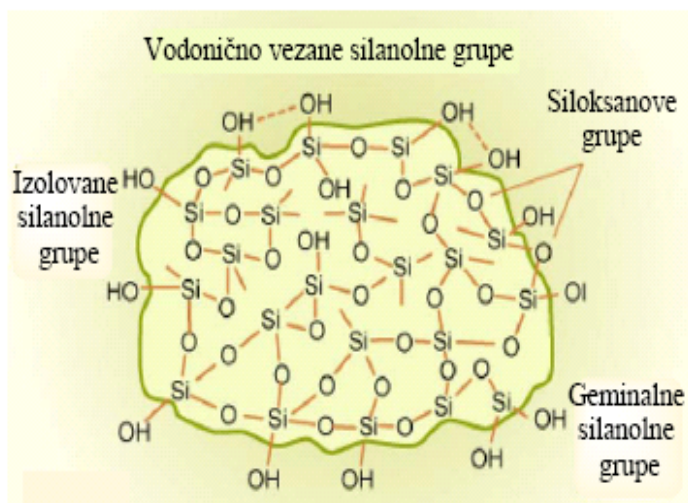
Mešanjem CSM kaučuka sa drugim kaučucima formiraju se umreženi sistemi kod kojih su svojstva kao što su otpornost na ozon, postojanost na niskim i visokim temperaturama CSM kaučuka upotpunjena su svojstvima visoke prekidne čvrstoće i visokog prekidnog izduženja CR kaučuka, ili svojstvima dobre postojanosti na dejstvo naftnih derivata NBR kaučuka. Ovakvi materijali nalaze primenu u automobilskoj, elektronskoj, avioindustriji, građevinarstvu i dr. Dobra mehanička svojstva, postojanost na boje, otpornost na abraziju i plamen, kao i otpornost na korodirajuće materije takodje karakteriše ove polimere. Sadržaj hlora mnogo utiče na svojstva CSM. Sa povećanjem udela hlora opada otpornost na toplotu, električna otpornost, otpornost na ozon, kao i fleksibilnost, a raste otpornost na ulja. Pored upotrebe u automobilskoj industriji za izradu pneumatika, CSM se koristi i za dobijanje tankih folija, gumiranje tkanina (kada se od tkanine zahteva hemijska postojanost), kao i za creva otporna na hemikalije. Dobra toplotna i uljna otpornost omogućila je upotrebu CSM u kablovskoj industriji, a zbog otpornosti na atmosferalije upotrebljava se u građevinskoj industriji kao materijal za prekrivanje krovova.

Butadien-akrilonitril kaučuci (NBR) su složena grupa nezasićenih kopolimera butadiena i akrilo nitrila. Hemijska i fizička svojstva ovih kaučuka zavise od sastava akrilo nitrila u polimeru.

NBR je termoraktivan polimer, kao takav neophodno je odrediti koje dodatne sastojke, kao i dalji način prerade treba upotrebiti da bi se dobio koristan proizvod. NBR se dobija u procesu kopolimerizacije butadiena i akrilonitrila u vodenoj emulziji. U reakcionu posudu se uvode radikalni aktivatori, katalizatori i ostali dodaci. Faze kroz koje prolazi proces proizvodnje NBR su polimerizacija, koagulacija, pranje i sušenje. Temperatura polimerizacije NBR varira u zavisnosti od toga da li se želi dobiti hladan ili topli polimer. U zavisnosti od uslova u kojima se izvodi reakcija polimerizacije i od količine svakog monomera koja se dodaje u reakcionu sud za polimerizaciju, variraće sastav polimera. Akrilonitril, zbog svoje polarnosti, vrlo bitno utiče na kvalitet elastomera na bazi NBR. Sadržaj akrilonitrila određuje nekoliko važnih svojstava, npr. temperaturu prelaska u staklasto stanje, otpornost na abraziju, fleksibilnost na niskim temperaturama, otpornost na ulja i rastvarače. Sa povećanjem sadržaja akrilonitrila u NBR povećava se otpornost na ulja i goriva, povećava se prekidna čvrstoća, tvrdoća i otpornost na habanje, a poboljšava se i kompatibilnost sa drugim polimerima. Povećanje fleksibilnosti na niskim temperaturama, povećanje odbojne elastičnosti se postiže sa smanjenjem sadržaja akrilonitrila u NBR. Upotreba elastomera na bazi NBR sa velikim sadržajem akrilonitrila u širokom temperaturnom opsegu od -45 do 125°C je posledica dobre termičke stabilnosti akrilonitrila. NBR ima široku primenu u raznim oblastima zbog velike otpornosti na masti, goriva i ulja, a najčešće se koristi za izradu gumeno tehničkih proizvoda kao što su zaptivci, amortizeri, cevi i sl.

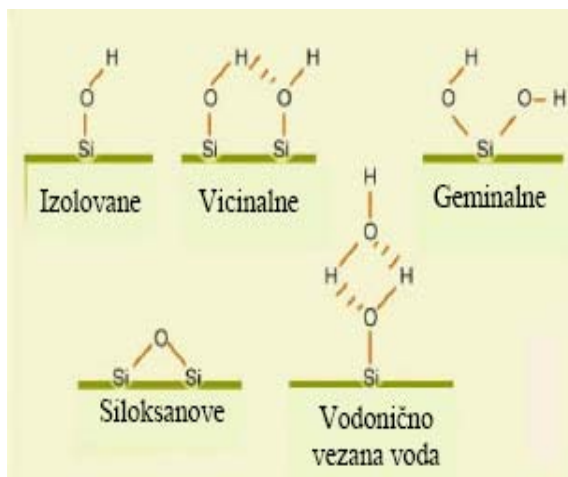
Čađ i silicijum (IV) oksid su osnovne grupe ojačavajućih punila, koje mogu da formiraju sopstvenu mrežu u polimernoj matrici. U hemijskom pogledu priroda površine punila se karakteriše reaktivnim grupama kao što su hidroksilne ili metaloksidne kod belih punila, odnosno karboksilne, hinonske ili fenolne kod čađi. Upravo, te grupe na površini punila imaju važnu ulogu i na brzinu procesa umrežavanja. Otkrićem silike smatralo se da je nađena zamena za čađ, zbog veoma sitnih čestica i velike specifične površine. Međutim, u poređenju sa čađi, silika i ostala bela punila imaju manji ojačavajući efekat na polimer zbog: 1) slabijeg vezivanja i interakcije sa elastomerima; 2) otežane disperzije zbog visoke specifične površine hidratnog silicijum (IV) oksida i 3) usporavanja umrežavanja zbog kisele površine silicijum (IV) oksida i kaolina. Punila na bazi SiO_2 vezuju manju količinu polimera jer je većina čestica ili individualna ili gradi agregate male specifične površine. Zbog svoje hidrofilne i polarne površine bela punila su manje mešljiva sa polimerima u odnosu na čađi. Događa se da silika uspori proces umrežavanja, jer deo ubrzivača i aktivatora veže na svojoj površini. Na površini čestice SiO_2 punila nalaze se silanolne grupe i

nekondenzovane hidroksilne grupe. Broj i raspored silanolnih grupa zavisi od stepena oštećenosti strukture čestice. Utvrđeno je da se na neporoznoj, termički stabilizovanoj, amorfnoj površini SiO_2 punila, koja je u potpunosti hidroksilirana, nalazi od 4 do 5 silanolnih $-\text{SiOH}$ grupa na 1 nm^2 , koje su termički stabilne do $+150^\circ\text{C}$. Dokazano je da se na površini rehidratisanog pirogenog SiO_2 punila nalazi 4,6 $-\text{OH}$ grupa na 1 nm^2 , pri čemu 1,4 i 0,1 predstavljaju slobodne hidroksilne grupe koje nisu vodonično vezane sa susednim grupama, a 3,2 i 0,1 su vodonično vezane. Osim toga, postoje i unutrašnje silanolne $-\text{SiOH}$ grupe čiji broj iznosi oko 1,6 $-\text{OH}$ grupa po 1 nm^2 koje se nepovratno gube pri žarenju. Međutim, broj silanolnih grupa ne karakteriše površinu SiO_2 punila u potpunosti. Od velikog značaja za karakterizaciju površine SiO_2 punila je i raspored silanolnih grupa, Slike 85 i 86.



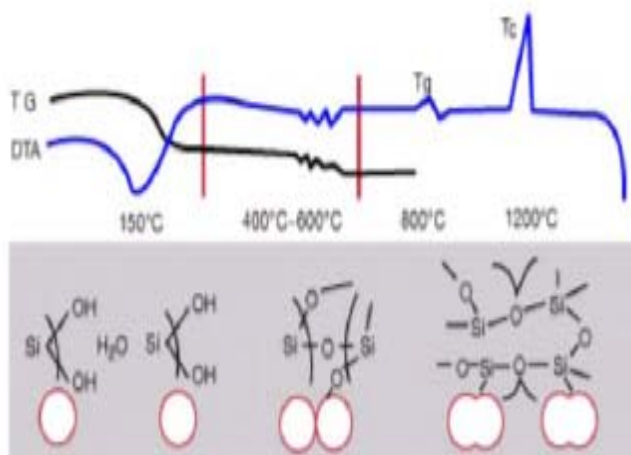
Slika 85. Reaktivne grupe na površini čestice punila SiO_2 .

mora u diskusiji da s epozivate bas eksplcicno na te slike



Slika 86. Šema mogućih tipova silanolnih grupa na površini amorfnog SiO₂.

Površina pirogenih SiO₂ punila sadrži uglavnom izolovane silanolne grupe, dok se taložna SiO₂ punila približavaju stanju površine na kojoj se nalaze uglavnom geminalne silanolne grupe. Atomi silicijuma nisu u regularnom geometrijskom položaju pa samim tim ni hidroksilne grupe vezane za odgovarajuće atome silicijuma nisu na istom rastojanju jedna od druge. U saglasnosti sa tim ni sve hidroksilne grupe nisu ekvivalentne po ponašanju u odnosu na adsorpciju ili hemijske reakcije. Broj silanolnih grupa, njihov raspored i rastojanje imaju veliki uticaj na adsorpciju polarnih molekula, naročito vode. Bliske silanolne grupe su mnogo jača mesta adsorpcije u odnosu na izolovane grupe. Adsorbovana voda omogućava dodatnu adsorpciju. Adsorbovana voda se odstranjuje sušenjem na 120°C u slučajevima kada ne postoje mikropore u čestici punila. U protivnom adsorbovana voda se može zadržati u mikroporama čestica punila sve do 180°C. Na Slici 87. je prikazana analiza SiO₂ punila diferencijalnom termičkom (DTA) i termogravimetrijskom analizom (TGA). Promene koje se dešavaju na površini čestice su prikazane ispod termograma.



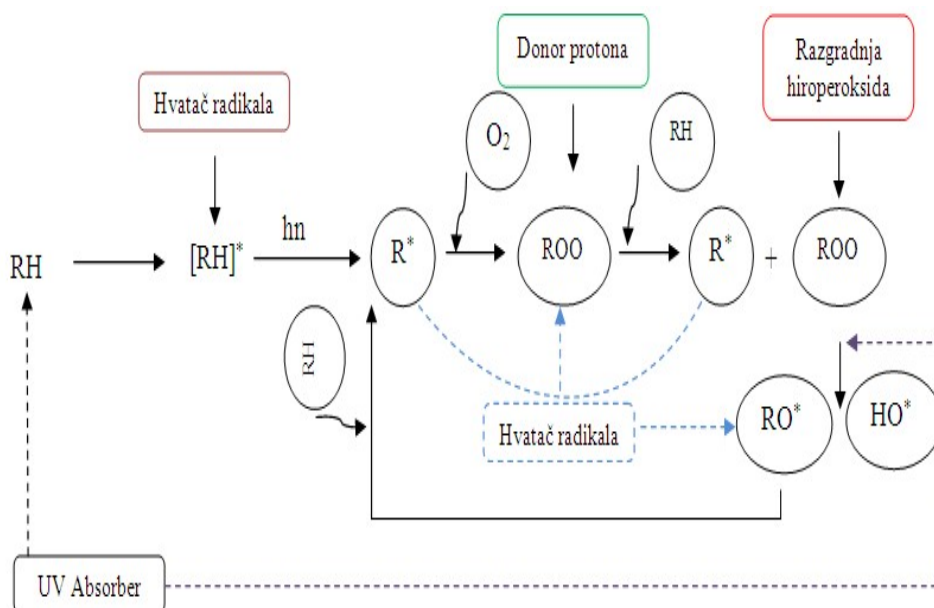
Slika 87. Prikaz promena koje se dešavaju na površini čestice SiO₂ punila na različitim temperaturama [170]

Prilikom zagrevanja na 150°C dolazi do gubitka mase od oko 5 % što znači da je došlo do desorpcije vode sa površine SiO₂ punila. Dehidratacija silanolnih grupa u intervalu od 400-700°C takođe dovodi do manjeg gubitka mase. Daljim povišenjem temperature čestice ostaju nepromenjene do otprilike 800°C kada dolazi do stapanja površina između čestica punila. Na toj temperaturi se nalazi tačka ostakljenja i mehanička čvrstoća čestica punila raste. Na temperaturi od oko 1200°C zapaža se egzotermni pik kada dolazi to kristalizacije (T_c) u kristobalit. Tačka topljenja je na 1700°C. Taložni SiO₂ obično sadrži na svojoj površini oko 6% adsorbovane slobodne vode. Poznato je da niži sadržaj silanolnih grupa i adsorbovane vode na površini SiO₂ punila čine da umrežavanje smeša duže traje jer ometa vezivanje cinka .

Danas je osnovni napor, na polju primene neorganskih punila, da se sa što manjim utroškom energije za proizvodnju, uz odgovarajuće oplemenjivanje površine čestica punila, dobiju visokoaktivna punila. Postoji čitav niz organosilicijumovih jedinjenja koja dvojako deluju. Oplemenjivanjem se na površinu čestice punila ugrađuju aktivne -OH grupe, koje mogu reagovati u procesu umrežavanja sa slobodnim radikalima polimera a samim tim se poboljšavaju ukupna svojstva umreženog materijala.

Veliki je broj faktora [171,172,173] koji izazivaju razgradnju polimera. Slika 88, pokazuje opšte prihvaćene puteve razgradnje i stabilizacije, gde se inicira obrazovanje radikala i vitalni korak za

razgradnju polimera Znanje o mehanizmu razgradnje polimera dovelo je do razvoja efikasnijih stabilizatora. Nedostatak elastomernih materijala je njihova mala otpornost na visoke temperature.

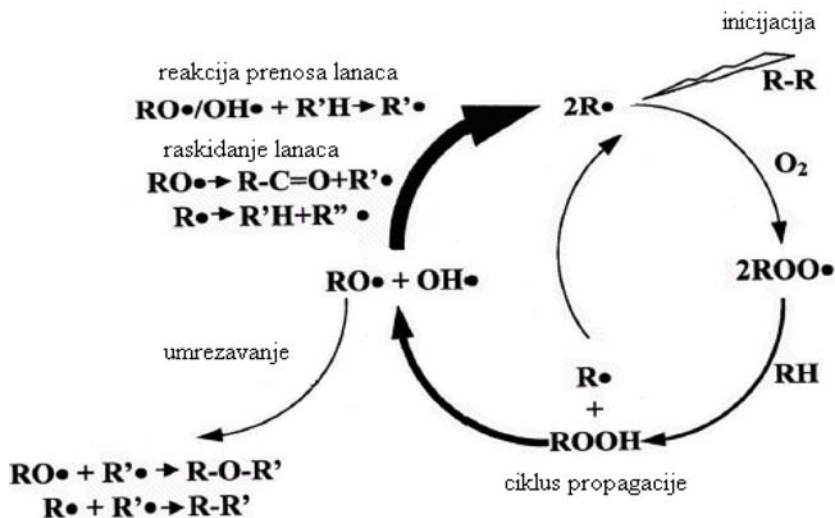


Slika 88. Prikaz opšteg mehanizma razgradnje i stabilizacije kod polimernih materijal[174]a.

Veliki promene u fizičkim i hemijskim svojstvima mogu biti uočene kada se elastomerni materijali izlože visokim temperaturama i/ili vazduhu. Ove promene se mogu podeliti u tri tipična oblika: naknadno umrežavanje koje rezultira većom gustinom umreženja i povećanjem krutosti elastomera; raskidanje lanaca koje dovodi do smanjenja dužine lanca samim tim i srednje molekulske mase pa materijal postaje mekši; hemijska izmena u polimernom lancu uz formiranje polarnih ili drugih grupa. Degradacija polimerne mreže se može desiti usled termičkih ili oksidativnih efekata. Sa povećanjem temperature molekuli apsorbuju energiju što prouzrokuje kidanje kovalentnih veza i dovodi do degradacije materijala.

Oksidativno toplotno starenje, koje se najčešće odvija preko radikalne reakcije prikazuje Slika 89. Ova reakcija je inicirana bilo kojim oblikom energije kao što je toplota, mehaničko polje sila ili zračenje, pri čemu se raskidaju kovalentne veze duž osnovnog lanca polimera ili bočnih lanaca i nastaju nestabilni radikali. Nestabilni radikali reaguju sa kiseonikom gradeći peroksi radikale. Energija kovalentne veze C-H je manja nego O-H veze, pa peroksi radikal teži da ekstrahuje

vodonikov atom iz polimernog lanca formirajući hidro peroksid. Veza O-O je toliko slaba da se lako raskida na dva radikala: alkoksi (RO•) i hidroksi (HO•) što dovodi do toga da proces postaje autokatalizovan.



Slika 89. Prikaz cikličnih oksidacionih procesa u elastomernim materijalima.

Proces se nastavlja kroz reakciju izmene unutar makromolekula ili degradacije lanaca pri čemu nastaju novi makroradikali. Realitvno male količine kiseonika (3% masena) mogu da izazovu veliki uticaj na zatezna svojstva i tvrdoću. Iznad svoje temperature ostakljivanja elastomeri oksidišu brže nego u staklastom stanju zahvaljujući većoj brzini difuzije kiseonika. Promene usled starenja mogu se pratiti merenjem mehaničkih svojstava materijala. Kod elastomera umreženih sumpornim sistemima pri uslovima povišene temperature uočava se konverzija polisulfidnih veza u monosulfidne. Reakcija je praćena izdvajanjem niskomolekulskih grupa kao što su vodonik-sulfid, sumpor-dioksid i ugljen-disulfid. Monosulfidne veze se raskidaju pod dejstvom napona i reaguju sa susednim vodonikovim atomom gradeći stabilne funkcionalne grupe. Ove promene se mogu uočiti merenjem fizičko-mehaničkih svojstava ili vizuelnom kontrolom proizvoda. Pored oštećenja koja su izazvana degradacijom polimerne mreže, gotovi proizvodi mogu biti oštećeni i mehaničkim putem prilikom eksploatacije. Stabilizatori se često dodaju u toku pripreme ili prerade polimernih materijala a posebno na osnovu nanokompozita. Nanočestice se unose zbog svoje primarne funkcije ojačanja ali se mnoge nanočestice dodaju i radi smanjenja degradacije i povećanja trajnosti proizvoda.

5. ZAKLJUČCI

Na osnovu prezentovanih rezultata ovog doktorskog rada može se izvesti opšti zaključak o uspešnosti postavljenog cilja na početku izrade teze.

Naime, postavljene naučne postavke su u potpunosti potvrđene eksperimentalnim podacima koji na pravi način potvrđuju uspešnost metoda sinteze polimernih materijala na osnovu obnovljivih sirovina. Sama činjenica da se ovaj rad bavi prevazilaženjem problema sinteze polimera na osnovu obnovljivih sirovina dovoljno govori o važnosti dobijenih podataka. Jasno je da će se u budućnosti veliki deo polimernih materijala dobijati upravo iz obnovljivih sirovina pa je zato i bitno krenuti u proučavanje postupaka sinteze ovih materijala u cilju povećanja ekonomičnosti postojećih i iznalaženje novih, jeftinijih, načina polimerizacije.

Identifikacijom faza korišćenjem IR spektra, potvrđeno je prisustvo karakterističnih traka polilaktida, što je dokaz da smo sintezom dobili upravo očekivani polilaktid.

Analizom molskih masa GPC metodom, dobijenih polimera PLLA, potvrđeno je da su dobijeni polimeri sa velikim molskim masama, i da je moguća sinteza polimera pod povoljnijim uslovima od onih koji su korišćeni. Prednost sinteze PLLA u rastvoru dihlora metana je pre svega u mogućnosti kontrole reakcionih uslova, ravnomernom i selektivnom zagrevanju reaktanata, manjoj osetljivosti sinteze na razne primese i dobrom kvalitetu dobijenog polimera

Dobijeni rezultati ove doktorske disertacije predstavljaju veoma važne podatke koji će pomoći razumevanju i prevazilaženju problema sinteze polimernih materijala na osnovu obnovljivih sirovina.

Glavna pokretačka sila razvoja industrije polimernih materijala je želja da se dobije bolji proizvod po minimalnoj ceni. Razvoj novih polimera zahteva velike investicije, radi dobijanja željenih osobina za uspešnu primenu, stvorila se ideja o mešanju polimera. U zavisnosti od strukture polaznih sirovina proističu specifična svojstva ovih materijala koja su našla primenu u različitim granama industrije.

U ovim aplikativnim istraživanjima detaljno je ispitan uticaj koncentracije punila na mehanička svojstva umreženih materijala dobijenih primenom različitih prekursora mreža, pre i posle starenja u definisanim uslovima s obzirom da je u industrijskoj praksi poznato da se dodavanje aktivnog punila silicijum dioksida uz nano čestice čađi praktikuje kod elastomera za pneumatike, pokretne gumene trake, šuplje cevi, trake obložene prevlakama od gume, podloge za mašine, odbojne trake i obloge kablova

Variranjem sadržaja punila i prekursora mreža bilo je neophodno ostvariti zadovoljavajuću termičku stabilnost i mehanička svojstva koja su potrebna u specifičnim uslovima eksploatacije ovih elastomernih nanokompozitnih materijala.

Ponašanje punjenih elastomera zavisi prvenstveno od molekulskih specifičnih interakcija na granici punila i polimera. Razvoj elastomernih materijala zasniva se na istraživanjima za poboljšanje nekih svojstava za određenu primenu. Svojstva elastomernih nanokompozita zavise od interakcije na međugranici između punioca i polimerne matrice kao prekursora mreža. Konstitucionalna kompleksnost se odnosi na (a) prirodu samog nepunjenog elastomera (b) funkcionalnosti aktivnih punilaca i (c) samog načina vođenja procesa umešavanja i umrežavanja

Rezultati su pokazali da nano čestice SiO_2 i čađi sa NBR/CSM polimernom matricom daju jaku traku od SiO–C na 1079 cm^{-1} . To ukazuje na veću termičku stabilnost, bolju disperziju, sjajniju površinu bez naprslina i veću vrednost Tg u odnosu NBR/CSM umrežene sisteme bez punila.

Ovaj rad se bavi uticajem visoko energetskog zračenja na starenje elastomera na osnovu dve vrste makromolekula kaučuka kao prekursora mreže (NBR/CSM. 50:50, w/w) ojačanih nano česticama silicijum dioksida. Za ocenjivanje efekata korišćenog sadržaja punioca na otpornost na gama zračenje, test uzorci su bili izloženi raznim dozama zračenja

U ovom radu je ispitivan uticaj punila na osobine elastomernih nano-kompozita, čije su osobine ispitivane pre posle delovanja različitih doza gama zračenja. Mehanički osobine elastomera zavise pre svega od količine punila (čađi). Zatezna čvrstoća, modul na 100% Istezanje i tvrdoća su se povećavale sa porastom doza zračenja, kao i količina punila, ali vrednosti Istezanja se smanjuju sa povećanjem doze zračenja i sadržaj čađi.

FTIR spektri uzoraka potvrdili su formiranje raznih proizvoda oksidacije. Značajne promene u spektrima su izazvane Rascep lanac koji je registrovan u $1620\text{-}1450 \text{ cm}^{-1}$ regiona. Doza zračenja manja od 100 kG izaziva samo male promene u strukturi makromolekula gumeni. S druge strane, doze od 200, 300 i 400 kGy izazvaju ozbiljne hemijske modifikacija pripremljenih materijala.

Može se primetiti da je najbolja ostvarena kombinacija, pri merenju zatezne čvrstoće, nano-kompozitna smeša sa 50 phr udela čađi, povećanjem doze zračenja i do 100 kGy, daje dobre rezultate. Ovi podaci jasno ukazuju da su čestice čađi efikasno delovale na povećanje vrednosti TS pri povećanju doze zračenja elastomerne smeše NBR/CSM, posebno za stepen ojačanja 50 phr.

NBR i CSM su kategorisani su elastomerni materijali kod kojih se umrežavanje povećava sa dozom zračenja do 200 kGy, što se pozitivno odražava i na povećanje TS. Za doze veće od

200 kGy, može doći do degradacije umesto ojačanja. TS merenja su sprovedena za relativno veliko izduženje, tako da bi bilo očekivati da su čestice čađi dobro dispergovane po itavoj masi elastomerne matrice. Naglasak treba staviti na dejstvo čestica punila i elastomerne matrice, na granici površina, jer različite vrste grupa koje postoje na površini elastomerne matrice: karboksilne, fenoli, hidroksidi, aldehidi i ketoni, bi onda učestvovali u fizičkom, i hemijskom stvaranju veze u pri dejstvu zračenja

Rezultati su pokazali da nano čestice SiO_2 i čađi sa NBR/CSM polimernom matricom daju jaku traku od SiO–C na 1079 cm^{-1} . To ukazuje na veću termičku stabilnost, bolju disperziju, sjajniju površinu bez naprslina i veću.

6. LITERATURA

1. J. Budinski-Simendić, M. Špirkova, K. Dušek, T. Dikić, R. Radičević, S. Prendzov, I. Krakovsky, M. Ilavsky, The properties of dangling chain networks prepared by cyclotrimerization of telechelic diisocyanates, *Material Science Forum*, 518, 2006, 399-404.
2. E. Haberstroh, K. Opdenwinkel, Physical Foaming of EPDM and NBR in the Injection Moulding Process, *Kautschuk Gummi Kunststoffe*, 61(5) (2008) 254-258
3. T.T. Kudas, M.J. Hampden-Smith, *Aerosol Processing of Materials*, Wiley-VCH, 1999
4. R.W. Siegel, Hu and E., M.C. Roco, *Nanostructure Science and Technology: World Technology Evaluation Center WTEC) Panel Report on R&D Status and Trends in Nanoparticles, Nanostructured Materials and Nanodevices*, Kluwer, Dordrecht, 1999
5. N. P. Mahalik, *Micromanufacturing and Nanotechnology*, ISBN 3540253777, Springer (2006)
- 6) S. K. Sahoo, S. Parveen, J. J. Panda, The present and future of nanotechnology in human health care, *Nanomedicine: Nanotechnology, Biology and Medicine*, 3(2007) 20
7. H. Liu, T. J. Webster, Nanomedicine for implants: A review of studies and necessary experimental tools, *Biomaterials*, 28 (2007) 354
8. M. Alexandre, P. Dubois, Polymer-layered silicate nanocomposites: preparation, properties and uses of a new class of materials. *Mater Sci Eng: R: Rep* 2000;28:1–63.
9. N. Herron, D.L. Thorn, Nanoparticles: uses and relationships to molecular clusters. *Adv Mater* 1998;10:1173–84.
10. A. V. Kabanov, H. E. Gendelman, Nanomedicine in the diagnosis and therapy of neurodegenerative disorders, *Progress in Polymer Science*, (2007)(doi:10.1016/j.progpolymsci.2007.05.014)
11. S. M. Moghimi, A. C. Hunter, J. C. Murray, Nanomedicine: current status and future prospects, *The FASEB Journal*, 19 (2005) 311
12. V. J. Mohanraj, Y. Chen, Nanoparticles-A Review, *Tropical Journal of Pharmaceutical Research*, 5 1 (2006) 561.
13. Z. H. Israel, A. J. Domb, Polymers in gene therapy: antisense delivery systems, *Polymers for Advanced Technologies*, 9 (10-11) (1998) 799

14. F. Besenbache, D. S. Sutherland, M. B. Hovgaard, From nanoscience to nanotechnology: Utilising the nanoscale, *Toxicology Letters*, 172 (1) (2007) S34
15. F. X. Gu, R. Karnik, A. Z. Wang, F. Alexis, E. Levy-Nissenbaum, S. Hong, R. S. Langer, Targeted nanoparticles for cancer therapy, *Nano Today*, 2(3) (2007) 14
16. S. Slomkowski, S. Sosnowski, M. Gadzinowski, "Polyesters from lactide and ϵ -caprolactone. Dispersion polymerisation versus polymerisation in solutions", *Polymer Degradation and Stability*, 59, (1998), 153-160
17. N. Ignjatovic, E. Suljovrujic, J. Biudinski-Simendic, et al. „Evaluation of hot-presses hydroxyapatite/poly-L-lactide composite biomaterial characteristics“, *J. Biomed. Mater. Res. Appl. Biomater*, 71B, (2004), 284–94
18. I. Popović, L. Katsikas, S. Đurović, B. Čosić, Lj. Čerović, *Hemijska industrija* 56:1111, 478-482, Association of Chemical Engineers, 1/2002.
19. G. Lagaly, *Appl. Clay Sci.* 15 (1999) 1-9
20. A. Strachota, I. Kroutilova, J. Kovarova, L. Matejka, „Epoxy Networks Reinforced with Polyhedral Oligomeric Silsesquioxanes (POSS). Thermomechanical Properties“, *Macromolecules* 37, (2004), 9457-9464
21. T.T. Kodas, M.J. Hampden-Smith, *Aerosol Processing of Materials*, Wiley-VCH, 1999
22. R.A. Vaia, H.D. Wagner, *Framework for nanocomposites. Mater Today* 2004;7:32–7.
23. H.W. Kroto, D.R.M. Walton, *The Fullerenes, New Horizons for the Chemistry, Physics and Astrophysics of Carbon*, Cambridge University Press, New York, 1997.
24. M.S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, P.C. Eklund, *Science of Fullerenes and Carbon Nanotubes*, Academic, New York, 1996.
25. S. Komarneni, *Nanocomposites. J Mater Chem* 1992;2: 1219–30.
26. E.P. Giannelis, *Polymer layered silicate nanocomposites. Adv Mater* 1996;8:29–35.
27. T.J. Pinnavaia, T. Lan, *Nanolayer reinforcement in polymer– clay nanocomposites*. In: Johnson WS, editor. *Proceedings of the American Society for Composites*, 11th technical conference. Atlanta: American Society for Composites, 1996. p. 558–65.
28. R. Krishnamoorti, R.A. Vaia, *Polymer nanocomposites: synthesis, characterization, and modeling*. Washington, DC: American Chemical Society; 2001.

29. R.A. Vaia, E.P. Giannelis, Polymer melt intercalation in organically-modified layered silicates: model predictions and experiment. *Macromolecules* 1997;30:8000–9.
30. R.A. Vaia, E.P. Giannelis, Lattice model of polymer melt intercalation in organically-modified layered silicates. *Macromolecules* 1997;30:7990–9.
31. A.C. Balazs, C. Singh, E. Zhulina, Modeling the interactions between polymers and clay surfaces through self-consistent field theory. *Macromolecules* 1998;31:8370–81.
32. G. Tanaka, L.A. Goettler, Predicting the binding energy for nylon 6,6/ claynanocomposites by molecular modeling. *Polymer* 2002;43:541–53.
33. J. Groenewold, G.H. Fredrickson, Elastic interactions and stability of clay-filled lamellar phases. *Eur Phys J E* 2001;5:171–82.
34. A.R.C. Baljon, J.Y. Lee, R.F. Loring, Molecular view of polymer flow into a strongly attractive slit. *J Chem Phys* 1999;111:9068–72.
35. A.C. Balazs, V.V. Ginzburg, F. Qiu, G.W. Peng, D. Jasnow, Multi-scale model for binary mixtures containing nanoscopic particles. *J Phys Chem B* 2000;104:3411–22.
36. V.V. Ginzburg, G. Peng, F. Qiu, D. Jasnow, A.C. Balazs, Kinetic model of phase separation in binary mixtures with hard mobile impurities. *Phys Rev E* 1999;60: 4352–9.
37. T.J. Pinnavaia, G.W. Beall, *Polymer–clay nanocomposites*. London: Wiley; 2000.
38. F.W. Starr, T.B. Schroder, S.C. Glotzer, Molecular dynamics simulation of a polymer melt with a nanoscopic particle. *Macromolecules* 2002;35:4481–92.
39. G.M. Odegard, T.C. Clancy, T.S. Gates, Modeling of the mechanical properties of nanoparticle/polymer composites. *Polymer* 2005;46:553–62.
40. E. Hackett, E. Manias, E.P. Giannelis, Computer simulation studies of PEO/layer silicate nanocomposites. *ChemMater* 2000;12:2161–7.
41. Crosby AJ, Lee JY. Polymer nanocomposites: the “nano” effect on mechanical properties. *Polym Rev* 2007;47: 217–29.
42. R.G. de Villoria, A. Miravete, Mechanical model to evaluate the effect of the dispersion in nanocomposites. *Acta Mater* 2007;55:3025–31.
43. J.H. Zhou, R.X. Zhu, J.M. Zhou, M.B. Chen, Molecular dynamics simulation of diffusion of gases in pure and silica-filled poly(1-trimethylsilyl-1-propyne) [PTMSP]. *Polymer* 2006;47:5206–12.

44. F. Dalmas, R. Dendievel, L. Chazeau, J.Y. Cavaille, C. Gauthier, Carbon nanotube-filled polymer of electrical conductivity in composites. Numerical simulation three-dimensional entangled fibrous networks. *Acta Mater* 2006;54: 2923–31.
45. S. Asakura, F. Oosawa, On interaction between 2 bodies immersed in a solution of macromolecules. *J Chem Phys* 1954;22:1255–6.
46. M. Dijkstra, R. vanRoij, Entropy-drive demixing in binary hard-core mixtures: from hard spherocylinders towards hard spheres. *Phys Rev E* 1997;56:5594–602.
47. Y. Lyatskaya, A.C. Balazs, Modeling the phase behavior of polymer–clay composites. *Macromolecules* 1998;31:6676–80.
48. V.V. Ginzburg, A.C. Balazs, Calculating phase diagrams of polymer–platelet mixtures using density functional theory: implications for polymer/clay composites. *Macromolecules* 1999;32:5681–8.
49. A. Maiti, J. Wescott, P. Kung, Nanotube–polymer composites: insights from Flory–Huggins theory and mesoscale simulations. *Mol Simul* 2005;31:143–9.
50. P.P. Soo, B.Y. Huang, Y.I. Jang, Y.M. Chiang, D.R. Sadoway, A.M. Mayes, Rubbery block copolymer electrolytes for solid- state rechargeable lithium batteries. *J Electrochem Soc* 1999;146:32–7.
51. B.H. Lin, T.L. Morkved, M. Meron, Z.Q. Huang, P.J. Viccaro, H.M. Jaeger, et al. X-ray studies of polymer/gold nanocomposites. *J Appl Phys* 1999;85:3180–4.
52. T. Cagin, J. Che, Y. Qi, Y. Zhou, E. Demiralp, G. Gao, et al., Computational materials chemistry at the nanoscale. *J Nanopart Res* 1999;1:51–69.
53. W.A. Goddard III, T. Cagin, M. Blanco, N. Vaidehi, S. Dasgupta, W. Floriano, et al. Strategies for multiscale modeling and simulation of organic materials: polymers and biopolymers. *Comput Theor Polym Sci* 2001;11:329–43.
54. M. Muller. Mesoscopic and continuum models. In: Moore JH, Spencer ND, editors. *Encyclopedia of physical chemistry and chemical physics*. Bristol: Institute of Physics; 2001. p. 2087–110.
55. K. Kremer, F. Muller-Plathe, Multiscale problems in polymer science: simulation approaches. *MRS Bull* 2001;26:205–10.
56. A. Nakano, M.E. Bachlechner, R.K. Kalia, E. Lidorikis, P. Vashishta, G.Z. Voyiadjis, et al. Multiscale simulation of nanosystems. *Comput Sci Eng* 2001;3:56–66.

57. W.A. Curtin, R.E. Miller, Atomistic/continuum coupling in computational materials science. *Modell Simul Mater Sci Eng* 2003;11:R33–68.
58. B. Andričić, *Prirodni polimerni materijali*, Split 2008
59. D. Stoiljković, *Tehnologija polimerizacionih proizvoda*, Tehnološki fakultet Novi Sad.
60. M. Jevtić, *Magistarska teza- Sonohemijska sinteza i karakterizacija hidroksiapatita i poli(D,L-laktid-ko-glikolid)/hidroksiapatit kompozita*, Beograd 2008.
61. I. Ristić, *Diplomski rad, Sinteza i karakterizacija poli(D,L-laktida)*, Leskovac, 2007
62. M. Rujnić, *Istine i zablude o bioplastici*, 2007
63. D. Mangaraj, 'Elastomer Blends', *Rubber Chemistry and Tehnology* (2002) vol 75, 365-427
64. Walter H. Wandell, Julie H. Khur, Robert R. Poulter, 'Evaluation of isobutylene-based elastomers in a model winter tire tread', *Rubber Chemistry and Tehnology* (2003) vol 76, 348-364
65. A.K. Akinlabi, F.E. Okieimen, F. Egharevba, D. Malomo, 'Investigation of the effect of mixing schemes on reological and physioco-mechanical properties of modified natural rubber blends', *Materials and Design* (2005)
66. Pham Thi Hao, Hanafi Ismail, Azanam S. Hashim, 'Study of two types of styrene butadiene rubber in tire tread compounds', *Polymer Testing* (2001) vol 20, 539-544
67. Chifei Wu, Saburo Akiyama, 'Dynamic Mechanical and Adhesive Properties of Acrylate Rubber/Chlorinated Polypropylene Blends Compatibilized with Hindered Phenol Compound', *Polymer Journal*, vol. 33, No 12, 955-958 (2001)
68. M. Plavšić, R. Popović, R. Popović, *Elastomerni materijali (kaučuk, guma i kompoziti)*, Naučna knjiga, Beograd, 1995.
69. M. Plavšić, *Polimerni materijali (Nauka i inženjerstvo)*, Naučna knjiga, Beograd, 1996.
70. Zoran Petrović, *Praktikum iz fizičke hemije makromolekula*, (1992) Tehnološki fakultet, Univerzitet u Novom Sadu
71. K. Menard, *Dynamic Mechanical Analysis: A Practical Introduction*, CRC Press, Boca Raton (1999)
72. D. J. Kohls and G. Beaucage, *Current Opinion in Solid State and Materials Science* Volume 6, Issue 3, 2002, Pages 183-194

73. D. J. Kohls and G. Beaucage, *Current Opinion in Solid State and Materials Science* 6(3) (2002), 183-194
74. G. Kraus, *Reinforcement of elastomers*, Ed, Interscience, New York, 1965
75. S. Futamura, *Tire Science & Tech*, 18, 2 (1990)
76. N.L. Lazić, J. Budinski-Simendić, Z.S. Petrović, M.B. Plavšić, *Modification of Dynamic Properties of the SBR Rubber Composites with Silica Fillers*, Vol 518, 2006, p. 417-422
77. J. Budinski-Simendić, M.B. Plavšić, *Nelinearna viskoelastičnost elastomernih materijala*, Zbornik radova Naučno-stručnog savetovanja Pneumatici 2004, oktobar, Beograd str 133-140
78. G. Markovic, M. Marinovic-Cincovic, H. Valentova, M. Ilavsky, B. Radovanovic, J. Budinski-Simendic, *Curing characteristics and dynamic mechanical behavior of reinforced acrylonitrile-butadiene /chlorosulphonated polyethylene rubber blends*, *Materials Science Forum*, Vol. 494, 474-479 (2005)
79. G. Markovic, B. Radovanovic, J. Budinski-Simendic and M. Marinovic-Cincovic: *Thermostability and surface morphology of nano- and micro-filled NBR/CSM rubber blends*, *J.Serb.Chem.Soc.* 69(2)85–92 (2004)
80. M. Plavšić, J. Budinski-Simendić, N. Lazić, *Inženjersvo elastomernih materijala – teorija i praksa*, Zbornik radova III Naučnog savetovanja "Svet polimera", str. 15-23, Beograd, 22-23 septembar 1997.
81. S. S. Sternstein, Ai-Jun Zhu, *Macromolecules* 2002, 35, 7262-7273
82. J. S. Kaufman, W. P. Slichter, D. D. Davis, *Journal of Polymer Science*, 2003, Part A-2: *Polymer Physics* Volume 9, 5, 829-839
83. G. Vinogradov, A. Malkin, *Rheology of Polymers*, Mir, Moskva,
84. D. Kohls, G. Beaucage, *Rational design of reinforced rubber*, *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, 6 (2002) 183–194.
85. Y. Lipatov, *Kompozicionnye polumernie materialy*, Naukova Dumka, Kiev (1975)75,
86. M. Satoshi, *Reactive processing of silica-reinforced tire rubber: new insight into the time- and temperature-dependence of silica rubber interaction*, thesis, Twente University (2009).
87. M. Zaborski, J. Donnet, *Activity of fillers in elastomer networks of different structure*, *Macromolecular Symposia*, 194 (2003) 87-100

88. J. Cai, R. Salovey, Chemorheology of model filled rubber compounds during curing, *Polymer Engineering and Science*, 41 (2001) 1853-1858.
89. G. Marković, M. Marinović-Cincović, H. Valentova, M. Ilavsky, B. Radovanović, J. Budinski-Simendić, Curing characteristics and dynamic mechanical behaviour of reinforced acrylonitrile-butadiene/chlorosulfonated polyethylene rubber blends, *Materials Science Forum* 494 (2005) 475-480.
90. E. Haberstroh, K. Opdenwinkel, Physical Foaming of EPDM and NBR in the Injection Moulding Process, *Kautschuk und Gummi Kunststoffe*, 61(5) (2008) 254-258
91. M. Tiwari., J. Noordermeer, W. Dierkes, W. van Ooij, *Rubber Chemistry and Technology*, 81(2), (2008) 276-296
92. S. Alariqi, A. Kumar, B. Rao, A. Tevtia, R. Singh, Stabilization of sterilized biomedical polyolefins by synergistic mixtures of oligomeric stabilizers. *Polymer Degradation & Stability* 91 (2006) 2451–2464
93. J. Malo, C. Kronke, Polymer stabilization: present status and possible future trends. *Comptes Rendes Chimie*, 9(2006) 1330–1337.
94. F. Gugumus, Advances in the stabilization of polyolefins. *Polymer Degradation & Stability* 24 (1989) 289–301.
95. J. Rabek, B. Ranby, Role of singlet oxygen in photo-oxidative degradation and photostabilization of polymers. *Polym. Eng. Sci.*, 15 (2004) 40–43.
96. Radhakrishnan C.K; Rosamma A.; Unnikrishnan G.; *Polymer Degradation and Stability*, 2008, 91, 902-910.
97. Celina M.; Gillen K.T.; Wise J.; Clough R.L.; *Radiation Physics and Chemistry*, 1996, 48, 613–26.
98. Thomas S.; Gupta B.; De S.K.; *Polymer Degradation and Stability*, 1987, 18, 189-195.
99. Rivaton A.; Cambon S.; Gardette J.L.; *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, 2005, 227, 357–368.
100. Celette N.; Stevenson I.; David L.; Vigier G.; Seytre G.; *Polymer International*, 2004, 53, 495–505.
101. Assink R.A.; Gillen K.T.; Sanderson B.; *Polymer*, 2002, 43, 1349–55.

102. Skowronski T.; Rabek J. K.; Ranby B.; *Polymer Engineering Science*, 1984, 24, 278.
103. Thomas S.; B. Gupta R.; De S. K.; Thomas K. T.; *Radiation Physical Chemistry*, 1986, 28, 283- 291.
104. Ivchenko G. S.; Shaposhnikova T. K.; S. N Ilien.; Vanyuskin, B. M.; Kankov, V. G.; *International Polymer Science And Technology*, 1981, 8(7), 78, 11.
105. Marković G.; Marinović-Cincović M.; Valentova H.; Ilavsky M.; Radovanović B.; Budinski-Simendić J.; *Materials Science Forum*, 2005, 494, 475-480.
106. Marković G.; Marinović-Cincović M.; Vodnik V.; Radovanović B.; Budinski-Simendić J.; Veljković O.; *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2009, 97(3), 999-1006.
107. Marković G.; Marinović-Cincović M.; Radovanović B.; Budinski-Simendić J.; Veljković O.; *Kautch. Gummi Kunststoffe*, 2008, 7-8, 363-367.
108. Jovanović V.; Budinski-Simendić J.; Samaržija-Jovanović S.; Marković G.; Marinović-Cincović M.; *Chemical Industry and Chemical Engineering Quarterly*, 2009, 15(4), 283-289.
109. Grest G.S.; Kremer K.; *Macromolecules*, 1990, 23, 4994–5000.
110. Marković G.; Marinović-Cincović M.; Jovanović V.; Samaržija-Jovanović S.; Budinski-Simendić J.; *Chemical Industry and Chemical Engineering Quarterly*, 2009, 15(4), 291-298.
111. Charlesby A.; *Proceedings of the Royal Society of London* 1954, A222, 542–57.
112. Rottach D.R.; Curro J.G.; Grest G.S.; Thompson A.P.; *Macromolecules*, 2004, 37, 5468–5473.
113. M. Ionescu, *Chemistry and technology of polyols for polyurethanes*, Rapra Technology, 2005.
114. Y. Ikada, H. Tsuji, *Biodegradable polyesters for medical and ecological applications*, *Macromol. Rapid Commun.* 21 (2000) 117-132.
115. H.D. Kim, E.H. Bae, I.C. Kwon, R.R. Pal, J.D. Nam, D.S. Lee, *Effect of PEG–PLLA diblock copolymer on Macroporous PLLA scaffolds by thermally induced phase separation*, *Biomaterials* 25 (2004) 2319-2329.

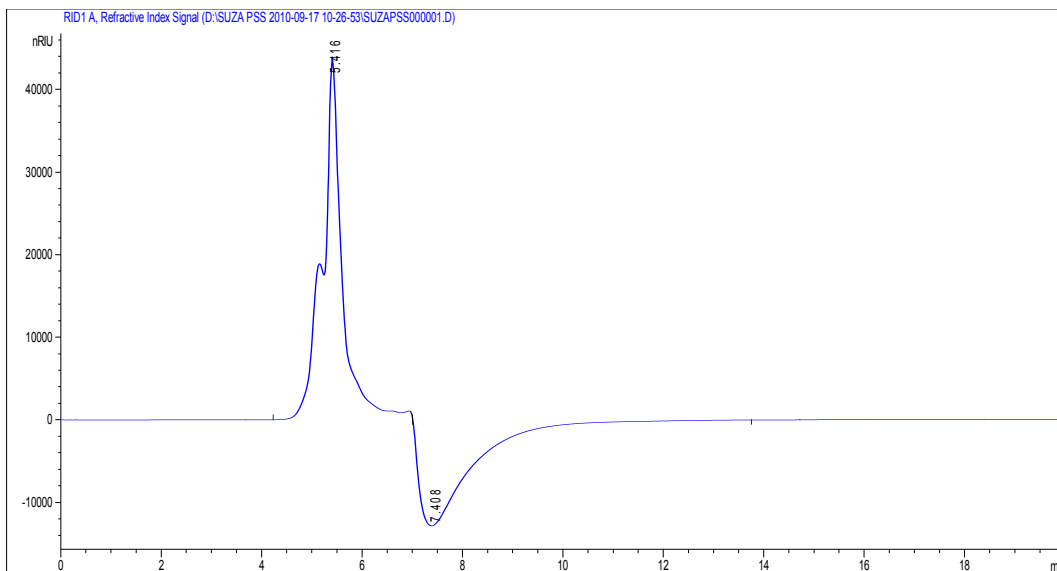
116. A. Södergård, M. Stolt, Properties of lactic acid based polymers and their correlation with composition, *Prog. Polym. Sci.* 27 (2002) 1123-1163.
117. I.Ristic, M.Ionescu, Z.Petrovic, *New Thermoplastic Biobased Elastomers*, Kansas Polymer Research Center, 2009.
118. B. Šećerov, M. Marinović-Cincović, S. Popović, Z. Nedić, Z. Kačarević-Popović, Characterization of Gamma Irradiated Ethylene-Norbornene Copolymer using FTIR, UV-Vis and DSC Techniques, *Polym Bulletin* 2008; 60: 313.
119. J. Pandey, K. Reddy, A. Kumar, R. Singh, An overview on the degradability of polymer nanocomposites, *Polymer Degradation & Stability* 88 (2005) 234-250.
120. Sarasua JR, Zuza E, Imaz N, Meaurio E (2008) *Macromol Symp* 272:81
121. Fan Y, Nishida H, Mori T, Shirai Y, Endo T (2004) *Polymer* 45:1197
122. Aoyagi Y, Yamashita K, Doi Y (2002) *Polym Degrad Stab* 76:53
123. Babanalbandi A, Hill DJT, Hunter DS, Kettle L (1999) *Poly Int* 48:980
124. Zoran Petrović, *Praktikum iz fizičke hemije makromolekula*, (1992) Tehnološki fakultet, Univerzitet u Novom Sadu
125. A.U. Daniels, M.K.O. Chang, K.P. Andriano, J. Heller, Mechanical properties of biodegradable polymers and composites proposed for internal fixation of bone, *J. Appl. Biomater.* 1 (1990) 57-78.
126. J. Eitenmuller, G. Muhr, K.L. Gerlach, T. Schmickal, *New Semi-Rigid and Absorbable Osteosynthesis Devices with a High Molecular Weight Polylactide (An Experimental Investigation)*, *J. Bioact. Compat. Polym.* 4 (1989) 215-241
127. H. Tsuji, A. Mizuno, Y. Ikada, Properties and morphology of poly(L-lactide). III. Effects of initial crystallinity on long-term in vitro hydrolysis of high molecular weight poly(L-lactide) film in phosphate-buffered solution, *J. Appl. Polym. Sci.* 77 (2000) 1452-1464.
128. M.C.-H. Ferrer, *Development and Characterisation of Completely Degradable Composite Tissue Engineering Scaffolds Dissertation*, Barcelona, 2007.
129. D. Milicevic, S. Trifunovic, S. Galovic, E. Suljovrujic, Thermal and crystallization behaviour of gamma irradiated PLLA, *Radiat. Phys. Chem.* 76 (2007) 1376-1380.

130. J.F. Mano, J.L.G. Ribelles, N.M. Alves, M.S. Sanchez, Glass transition dynamics and structural relaxation of PLLA studied by DSC: Influence of crystallinity, *Polymer* 46 (2005) 8258-8265
131. C.T. Moynihan, A.J. Easteal, J. Wilder, J. Tucker, Dependence of the glass transition temperature on heating and cooling rate, *J. Phys. Chem.* 78 (1974) 2673-2677.
132. M.E. Godard, J.M. Saiter, Fragility and non-linearity in polymethyl(a-n-alkyl) acrylates, *J. Non-Cryst. Solids* 235-237 (1998) 635-639.
133. S.D. Sciucca, M. Penco, L. Sartore, Effect of Molecular Weight on Enthalpy Relaxation in Syndiotactic Poly(Methyl-Methacrylate), *Macromol. Symp.* 247 (2007) 35-42.
134. S.N. Kolesov, *Strukturnaya elektrofizika polimernih dielektrikov*, Tashkent Izdatel'stvo, Uzbekistan, 1975.
135. T.G. Fox, P.J. Flory, Second-order transition temperatures and related properties of polystyrene. I. Influence of molecular weight, *J. Appl. Phys.* 21 (1950) 581-591.
136. K. Jamshidi, S.H. Hyon, Y. Ikada, Thermal characterization of polylactides, *Polymer* 29 (1988) 2229-2234.
137. Y.Gao, L.Kong, L. Zhang, Y. Gong, G. Chen, N. Zhao, X.Zhang, Improvement of mechanical properties of poly (D,L- lactide) films by blending of poly (3-hydroxybutyrate -co-3-hydroxyhexanoate), *European Polymer Journal* 42 (2006) 764-775.
138. G. Marković, S. Dević, M. Marinović- Cincović, J. Budinski-Simendić, Influence of Carbon Black on Reinforcement and Gamma- Radiation Resistance of EPDM/CSM CR/CSM Rubber Blends, *Kautch. Gummi Kunst.*, 2009; 6: 299.
139. H. Hassander, B. Törnell, Methods for testing morphology-property relationships in rubber blends, *Polymer Testing* 1985; 5 (1): 11.
140. J. Pavlicevic, J. Budinski-Simendic, R. Radicevic, L. Katsikas I. Popovic, K. Mesaros-Secenji, M. Spirkova, Preparation and Thermal Stability of Elastomers Based on Irregular Poly(urethane-isocyanurate) Networks, *Materials and manufacturing processes*, 24 (10-11) (2009), 1217-1223.
141. D. Pearsons, W. Graessley, The structure of rubber networks with multifunctional junctions, *Rubber Chemistry and Technology* 52 (1979) 304-318.
142. K. Boonsong, M. Seadan, N. Lopattananon, Compatibilization of natural rubber (NR) and chlorosulfonated polyethylene (CSM) blends with zinc salts of sulfonated natural rubber, *Songklanakarin J. Sci. Technol.* 2008; 30 (4): 491.

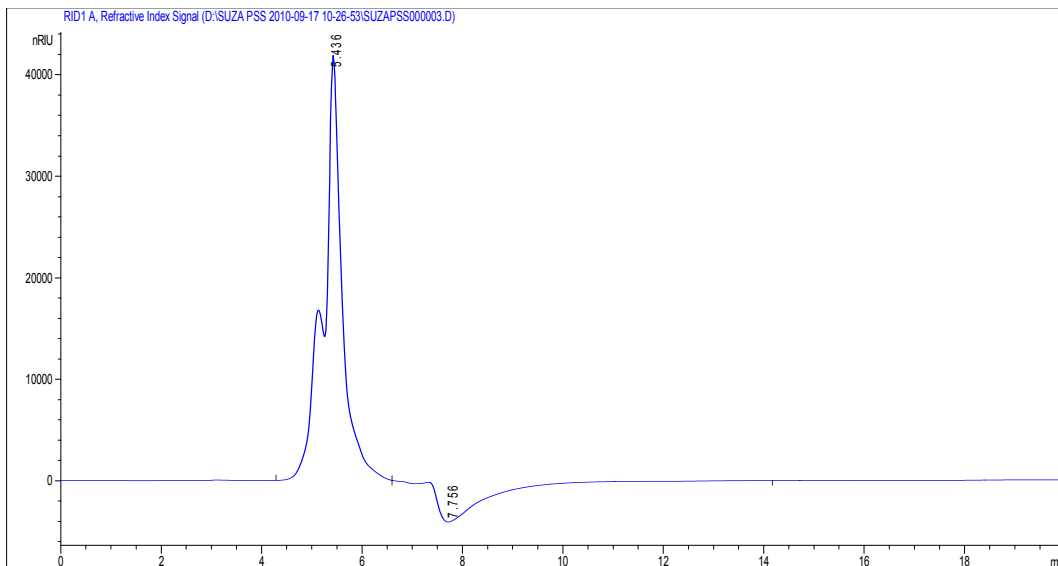
143. M. Kotani, H. Dohi, H. Kimura, K. Muraoka, H. Kaji, Characterization of Carbon Filler Distribution Ratio in Polyisoprene / Polybutadiene Rubber Blends by High-Resolution Solid-State ¹³C NMR, *Macromolecules*, 2007; 40 (26): 9451.
144. M. Madani, Influence of gamma-radiation on the electrical conductance of NR/IIR conductive blend during swelling in kerosene, *Polym. Comp.*, 2004; 12(3): 243.
145. P. Budrugaec, D. Fatu, Changes in the thermal behaviour of NBR due to accelerated gamma radiation induced ageing, *J. Therm. Anal. Cal.* 2001; 63: 901.
146. S. Lučić-Blagojević, Polimerni nanokompoziti, *Zavod za inženjerstvo površina polimernih materijala, Zagreb, 2006.*
147. G. Marković, B. Radovanović, J. Budinski Simendić and M. Marinović-Cincović, Thermostability and surface morphology of nano- and micro-filled NBR/CSM and CR/CSM rubber blends, *J.Serb.Chem.Soc.* 69(2)167–173(2004)
148. S.D. Razumovskii, G.E. Zaikov, in *Developments in Polymer Stabilization-6*, G. Scott, Ed., Applied Science Publishers, London, 1982.
149. G. Ungar, *J. Mater. Sci.* 16 (1981) 2635–2656.
150. G. Bohm, *J. Treckrem, Rubber Chem. Technol.* 55 (1982)575–589.
151. A.T. Koshy, B. Kuriakose, S. Thomas, *Polym. Deg. Stab.*36 (1992) 137–143.
152. S. Thomas, B.R. Gupta, S.K. De, K.T. Thomas, *Radiat. Phys. Chem.* 28 (1986) 283–294.
153. G.S. Ivchenko, T.K. Shaposhnikova, S.N. Ilien, B.M. Vanyuskin, V.G. Kankov, *Int. Polym. Sci. Technol.* 8 (7)(1981) 7811–7828.
154. J.E. O'Connor, *Rubber Chem. Technol.* 50 (1977) 945–958.
155. G. Marković, B. Radovanović, M. Marinović-Cincović, J. Budinski-Simendić, *Mater. Manufact. Proc.* 24 (2009)1224–1228.
156. Rottach D.R.; Curro J.G.; Budzien J.; Grest G.S.; Svaneborg C.; Everaers R.; *Macromolecules*, 2006, 39, 5521–5530.
157. Samaržija-Jovanović S.; Jovanović V., Konstantinović S., Marković G.; Marinović-Cincović M.; *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, DOI 10.1007/s10973-010-1143-8
158. Rottach D.R.; Curro J.G.; Budzien J.; Grest G.S.; Svaneborg C.; Everaers R.; *Macromolecules*, 2007, 40, 131–139.

159. Vallat M. F.; Ruch F, David M.O.; *European Polymer Journal* 2004, 40, 1575–86.
160. Orza R.A.; Magusin P.C.; Litvinov V.M.; van Duin M.; Michels M.; *Macromolecules*, 2007, 40, 8999–9008.
161. Flory P.J.; Rehner J.; *Journal of Chemical Physics*, 1943, 11, 521–526
162. A.Y. Coran, P. Hamed, L.A. Goettler, *Rubber Chem. Technol.* 49 (1976) 1167–1181.
163. J.L. Leblanc, *Practical rheology of rubber compounds*, Rubber World 2001
164. J. Salamone, *Polymeric Materials Encyclopedia*, CRC Press, (1996) 938
165. V. Litvinov, V. Vasilev, *Vysokomolek. Soed. A* 11 (1990) 2330.
166. H. Ismail, P. Pooria, M.N.F. Ahmad, A.A. Bakar, *Polym. Test.* 27 (2008) 841–850.
167. P. Pakpum, S. Pongdhorn, S. Chakrit, *Polym. Test.* 27 (2008) 873–880.
168. Y. Hong, B.L. Ke, S. Tongch, W. Xin, Z. Qin, F. Qiang, D.Xia, C.H. Charles, *Europ. Polym. J.* 44 (2008) 113–123.
169. S.K. Chakraborty, D.K. Setua, S.K. De, *Rubber. Chem. Technol.* 55 (1982) 1286.
170. V. Jovanović, *Doktorska disertacija, Uticaj nanočestica punila na svojstva elastomernih materijala dobijenih odrazličitih prekursora mreža*, Novi Sad, 2010.
171. N. Arumugam, K. Tamareselvy, R.K. Venkata, *J. Appl. Polym. Sci.* 37 (1989) 2645–2659.
172. G. Scott, Vol. 2, *Photo-degradation and photostabilisation*. In: G. Scott, editor. *Atmospheric oxidation and antioxidants*. 2nd ed. Amsterdam, The Netherlands: Elsevier; (2000).
173. Y. Mikheev, G. Zaikov, V. Zaikov, *Heterogenous features of auto-oxidation of hydrocarbon polymers*, *Polymer Degradation & Stability*, 72 (2001) 1–21.
174. N. Fuse, S. Fujita, N. Hirai, T. Tanaka, M. Kozako, *Partial discharge degradation of several biodegradable polymers*. *IEEE J Trans Fund Mater* 27(2007) 459–66.
175. A. Kumar, D. Depan, N. Tomer, R. Singh, *Nanoscale particles for polymer degradation and stabilization - Trends and future perspectives*, *Progress in Polymer Sci.* 34 (2009) 479–515.

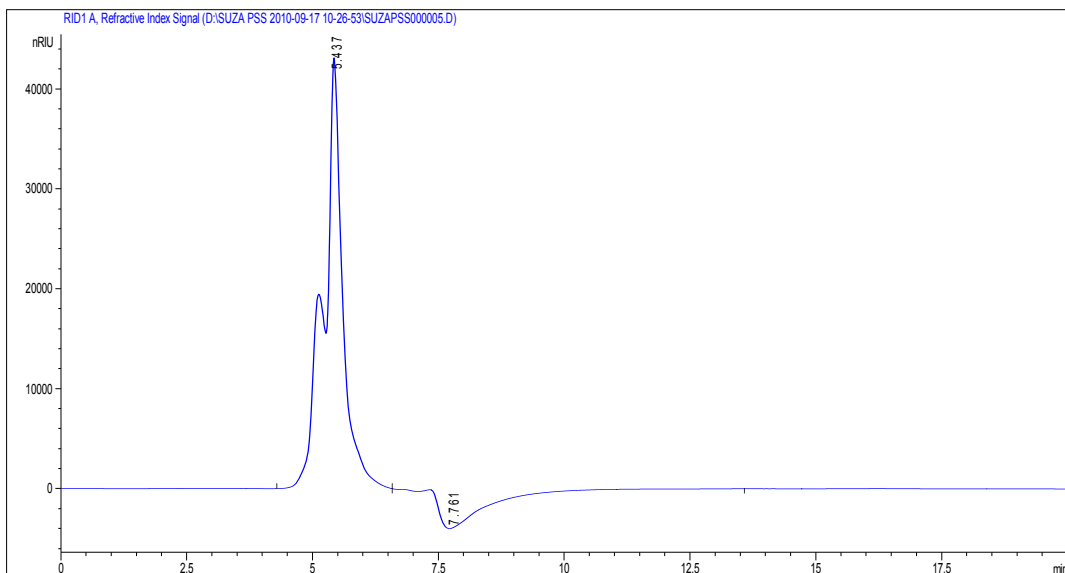
7. PRILOZI



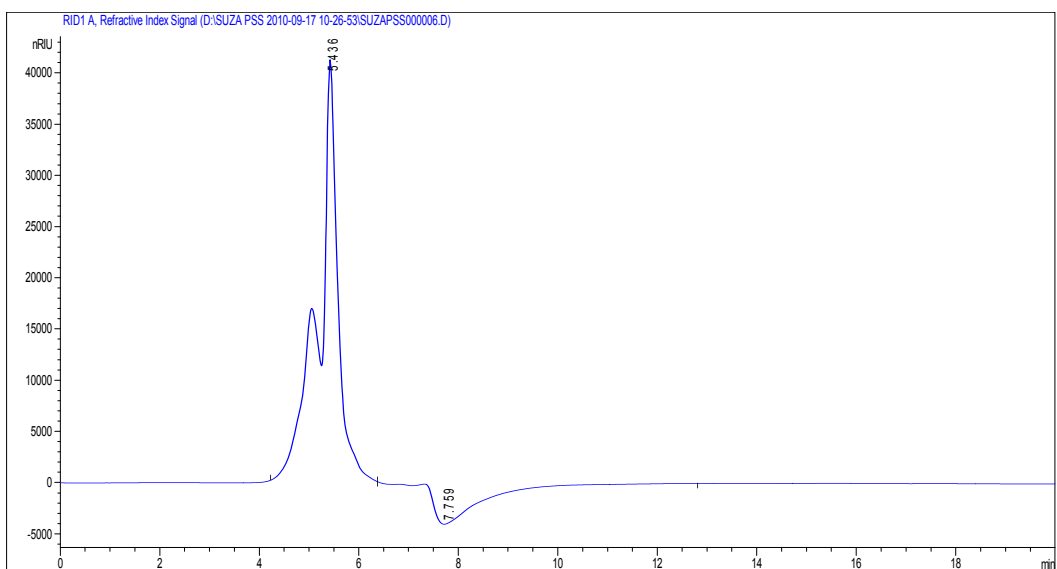
Prilog 1. GPC dijagram polimera PLLA, pri odnosu monomera i inicijatora 9/1 mas (PSS-3000), pri protoku rastvarača 1 cm³/min



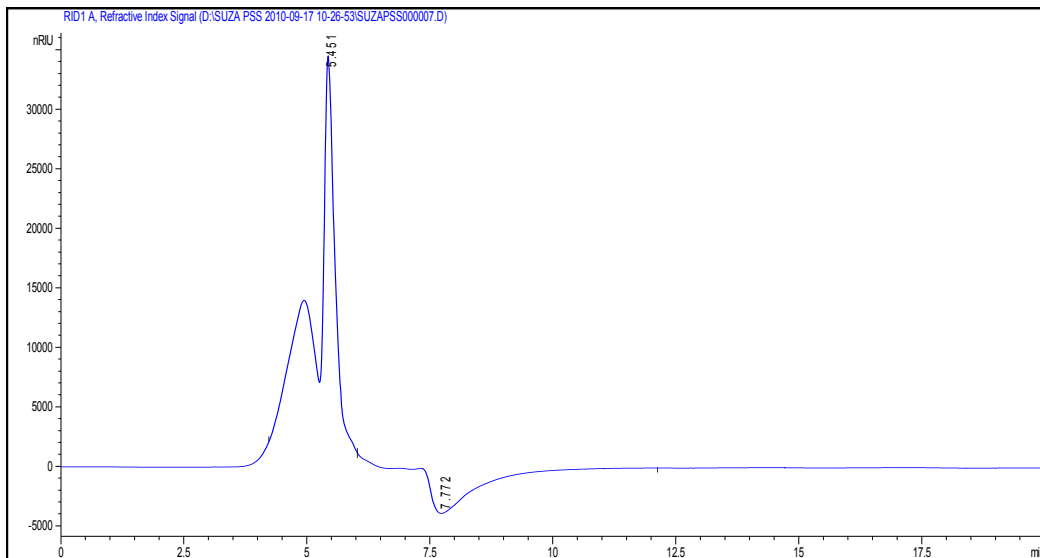
Prilog 2. GPC dijagram polimera PLLA, pri odnosu monomera i inicijatora 12,7/0,9 mas (PSS-4000a), pri protoku rastvarača 1 cm³/min



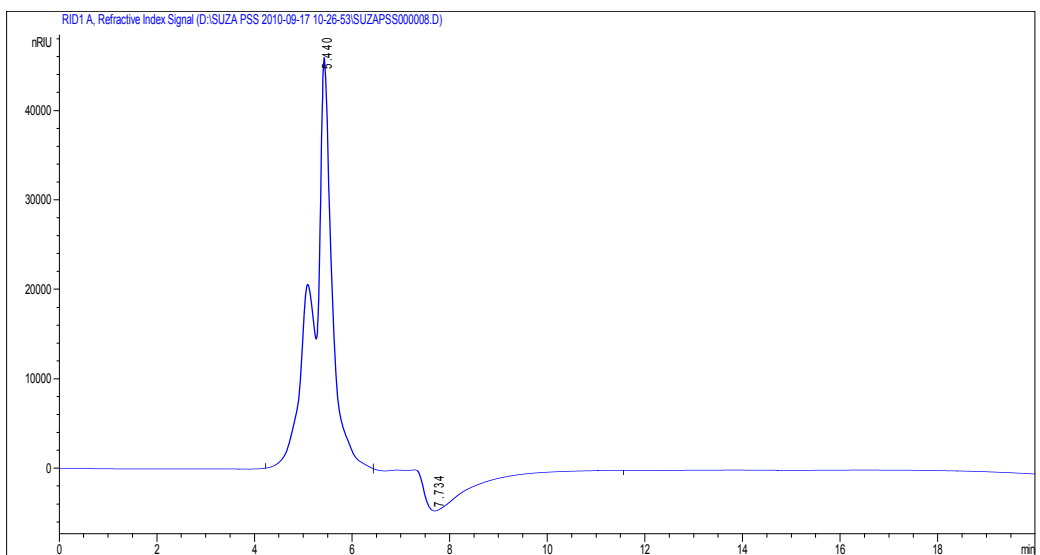
Prilog 3. . GPC dijagram polimera PLLA, pri odnosu monomera i inicijatora 15,7/0,7 mas (PSS-5000), pri protoku rastvarača 1 cm³/min



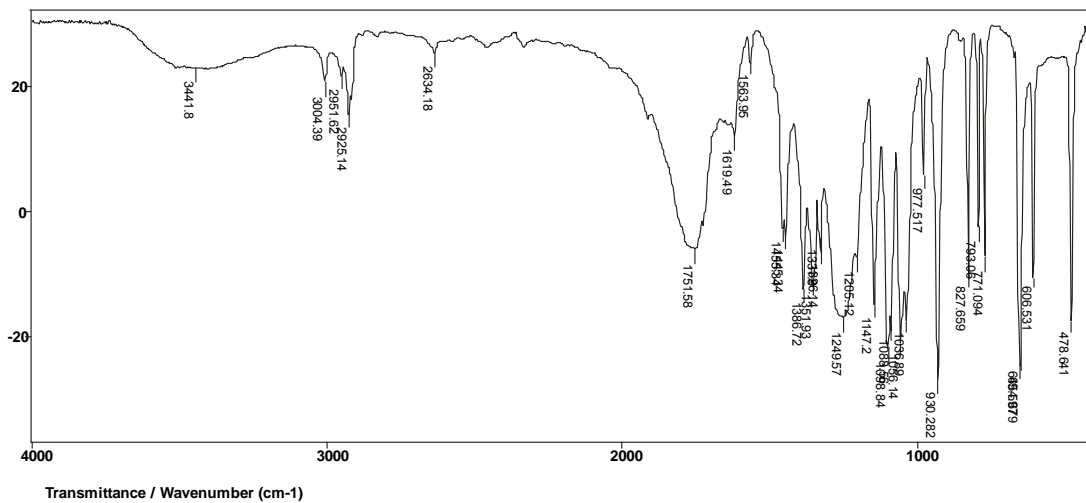
Prilog 4. GPC dijagram polimera PLLA, pri odnosu monomera i inicijatora 15,7/0,5 mas (PSS-5000a), pri protoku rastvarača 1 cm³/min



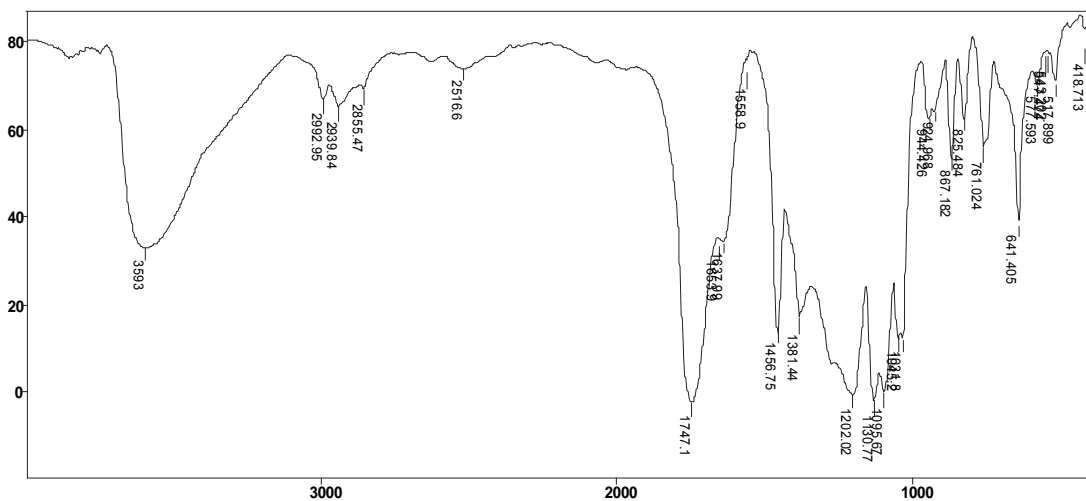
Prilog 5. GPC dijagram polimera PLLA, pri odnosu monomera i inicijatora 15,7/0,7 mas (PSS-5000M), pri protoku rastvarača 1 cm³/min, ispran u metanolu



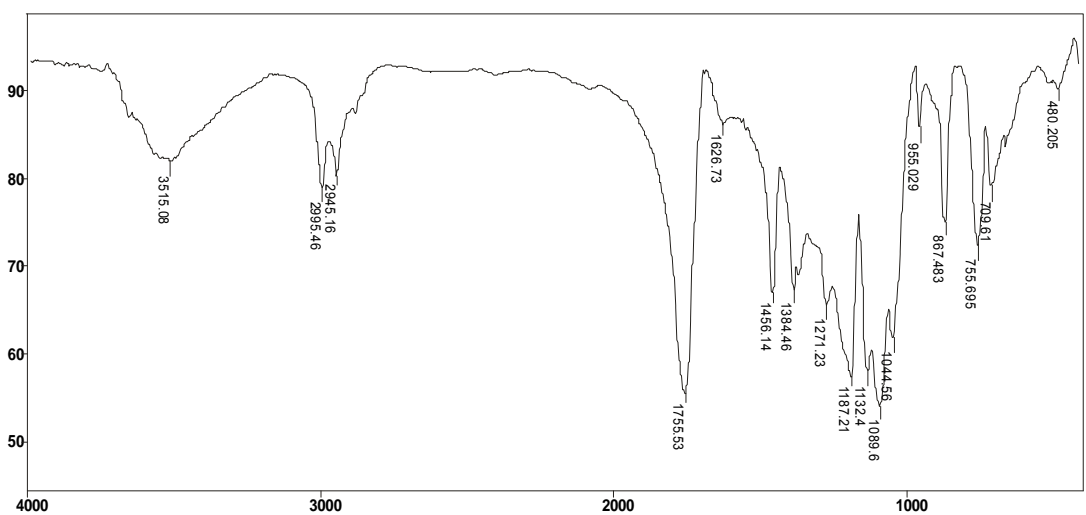
Prilog 6. GPC dijagram polimera PLLA, pri odnosu monomera i inicijatora 19,0/0,46 mas (PSS-6000), pri protoku rastvarača 1 cm³/min



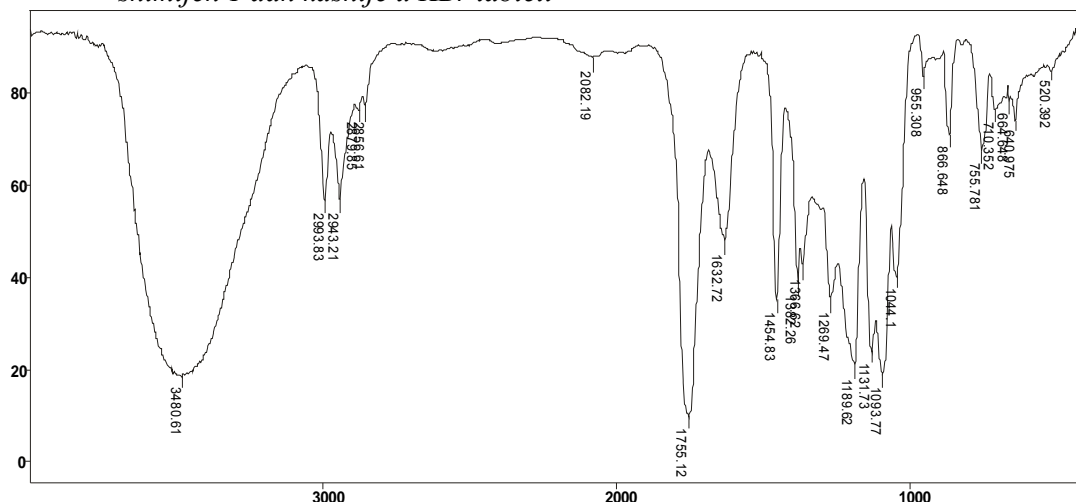
Prilog 7. FTIR dijagram monomera L-laktida za talasne brojeve od 400 do 4000 cm⁻¹



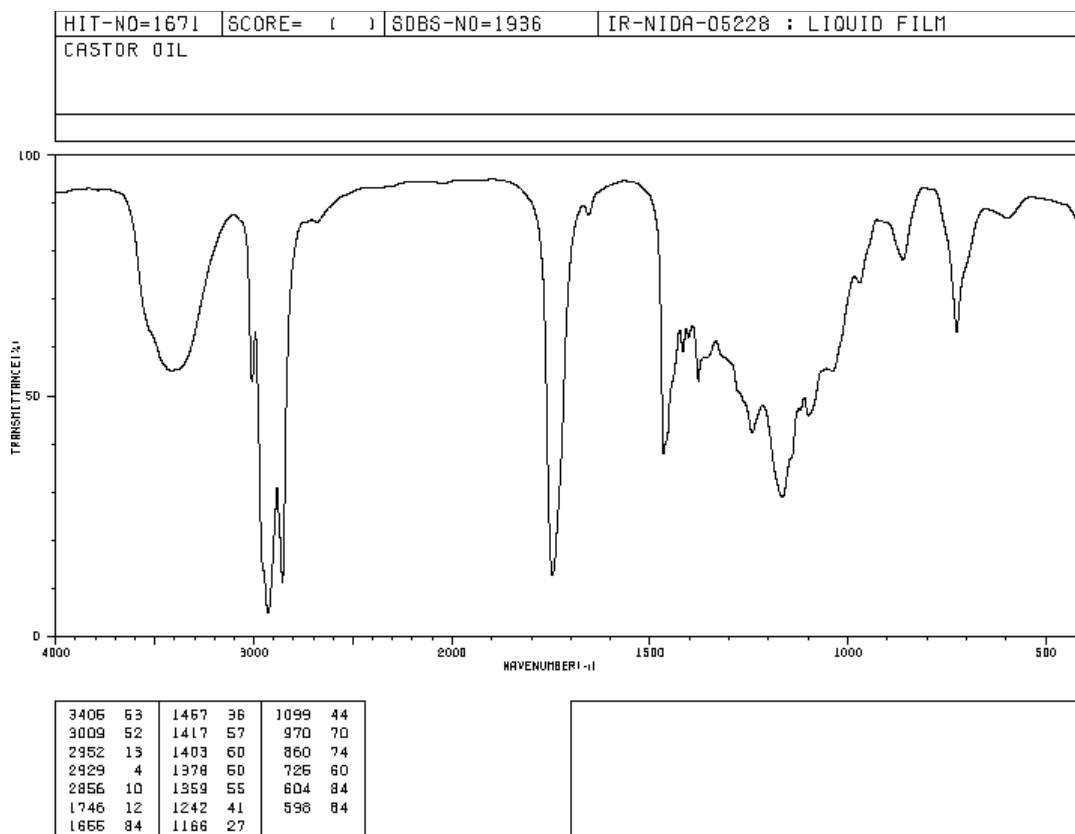
Prilog 8. FTIR dijagram neprečišćenog poliestra za talasne brojeve od 400 do 4000 cm⁻¹



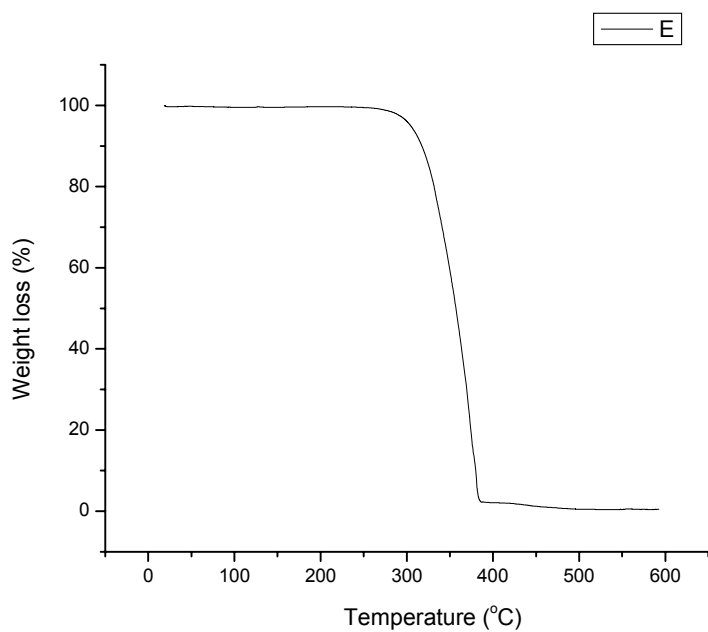
Prilog 9. FTIR dijagram prečišćenog poliestra za talasne brojeve od 400 do 4000 cm^{-1} snimljen 1 dan kasnije u KBr tableti



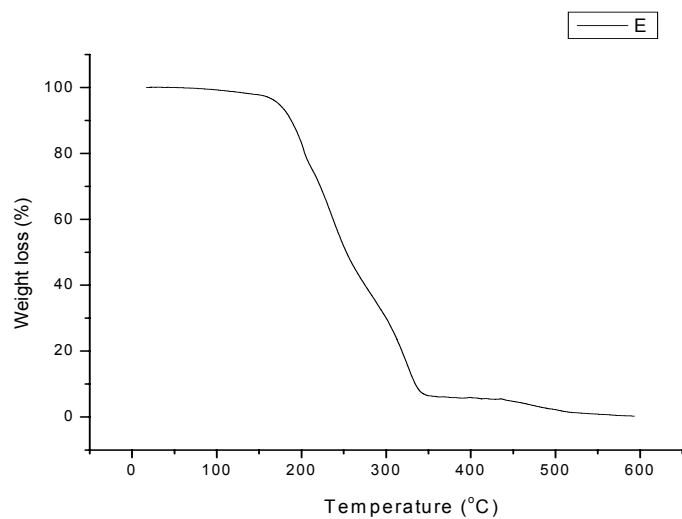
Prilog 10. FTIR dijagram prečišćenog poliestra za talasne brojeve od 400 do 4000 cm^{-1} snimljen 2 dan kasnije u KBr tableti



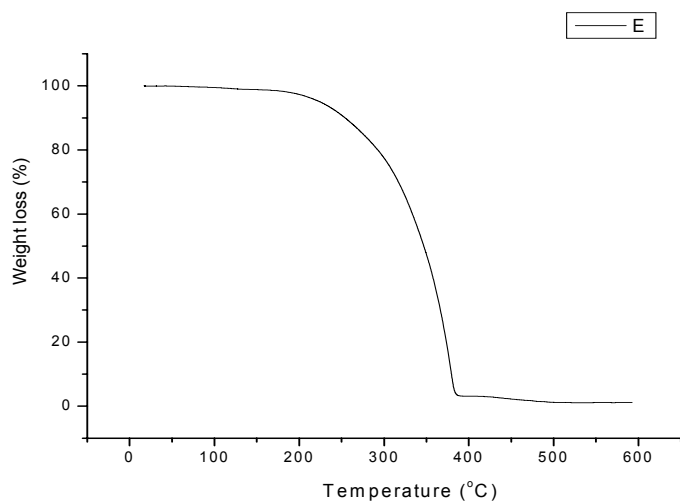
Prilog 11. FTIR dijagram Ricinusovog ulja za talasne brojeve od 400 do 4000 cm^{-1} snimljen 1 dan kasnije u KBr tableti



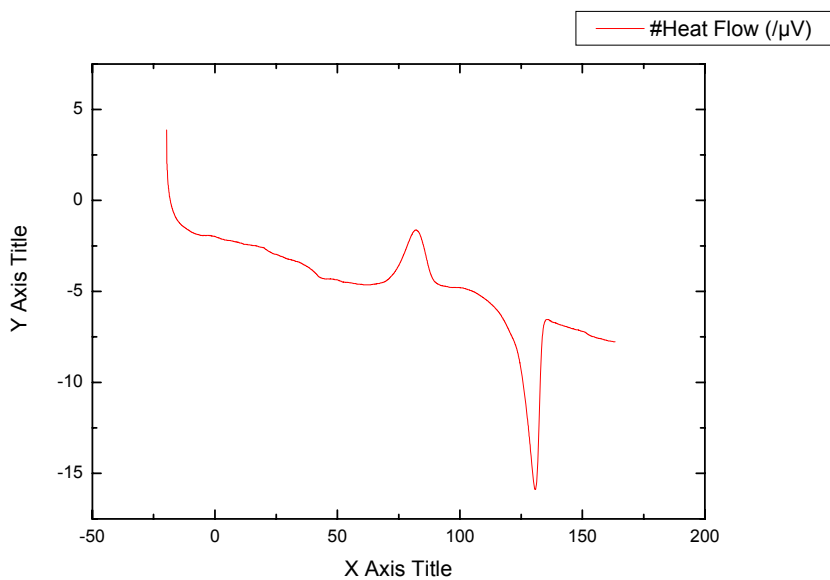
Prilog 12. TGA kriva polimera PLLA, pri odnosu monomera i inicijatora 15,7/0,5 mas (PSS-5000a),



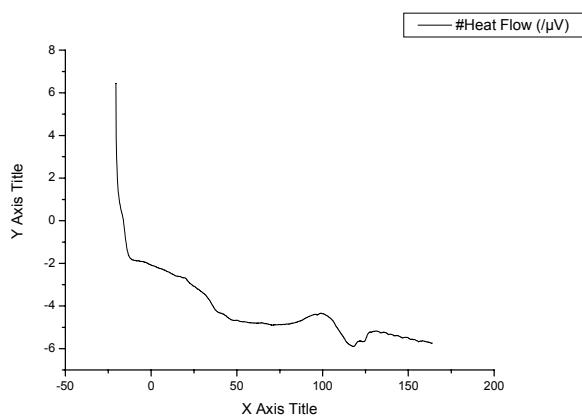
Prilog 13. TGA kriva polimera PLLA, pri odnosu monomera i inicijatora 15,7/0,7 mas (PSS-5000),



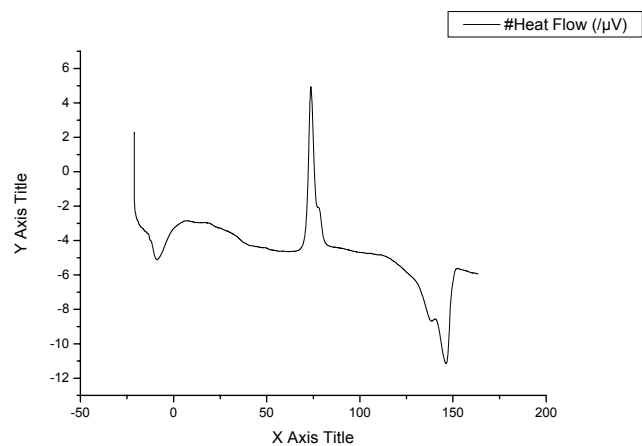
Prilog 14. TGA kriva za uzorak polimera PLLA, pri odnosu monomera i inicijatora 19,/0,46 mas(PSS-6000),



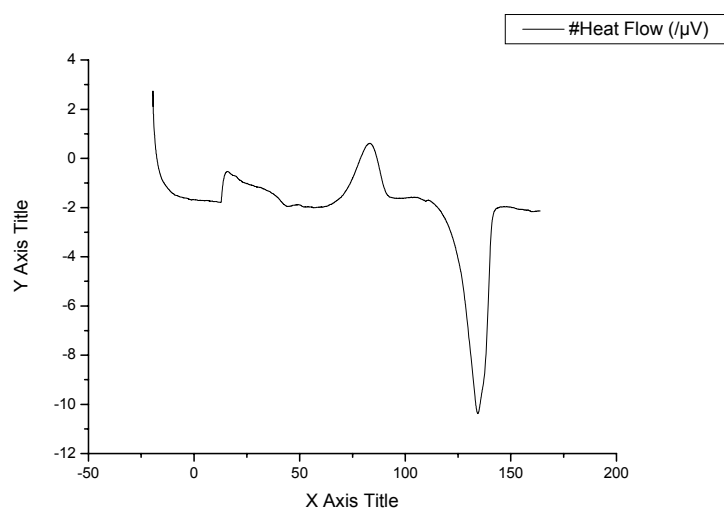
Prilog 15. DSC termogram sintetisanog uzorka PLLA, pri odnosu monomera i inicijatora 12/0,8mas(PSS-4000),



Prilog 16. DSC termogram sintetisanog uzorka PLLA, pri odnosu monomera i inicijatora 12,7/0,9 mas(PSS-4000a),



Prilog 17. DSC termogram sintetisanog uzorka PLLA, pri odnosu monomera i inicijatora 12/0,8mas(PSS-4000M),prečišćen metanolom



Prilog 18. DSC termogram sintetisanog uzorka PLLA, pri odnosu monomera i inicijatora 19/0,46mas(PSS-6000M),prečišćen metanolom