

UNIVERZITET U BEOGRADU
TEHNOLOŠKO-METALURŠKI FAKULTET

Ivana M. Radović

**HIBRIDNI NANOKOMPOZITNI
MATERIJALI SA EFEKTOM
SAMOZALEČENJA**

doktorska disertacija

Beograd, 2017

UNIVERSITY OF BELGRADE
FACULTY OF TECHNOLOGY AND METALLURGY

Ivana M. Radović

**SELF-HEALING HYBRID
NANOCOMPOSITE MATERIALS**

Doctoral Disertation

Belgrade, 2017

Mentor:

Dr Vesna Radojević, red. prof.

Univerziteta u Beogradu, Tehnološko-metalurški fakultet

Članovi komisije:

Dr Petar Uskoković, red. prof.

Univerziteta u Beogradu, Tehnološko-metalurški fakultet

Dr Radmila Jančić-Hajneman, red. prof.

Univerziteta u Beogradu, Tehnološko-metalurški fakultet

Dr Dušica Stojanović, viši naučni saradnik,

Univerziteta u Beogradu, Tehnološko-metalurški fakultet

Dr Jelena Lamovec, viši naučni saradnik,

Univerziteta u Beogradu, Institut za hemiju, tehnologiju i metalurgiju

Datum odbrane:

Zahvalnica

Želela bih da zahvalim pokojnom Dr Radoslavu Aleksiću, redovnom profesoru Katedre za konstrukcione i specijalne materijale, na tome što me je uveo u fascinantan svet samozalečivih materijala.

Zahvaljujem svojoj mentorki, Dr Vesni Radojević, redovnom profesoru Katedre za konstrukcione i specijalne materijale, na majčinskom odnosu i savetima tokom dosadašnje karijere, kao i na podršci i pomoći pri izradi doktorske disertacije.

Zahvaljujem predsedniku komisije za ocenu doktorske disertacije i predsedniku komisije za odbranu doktorske disertacije, Dr Petru Uskokoviću redovnom profesoru Katedre za grafičko inženjerstvo, na mudrim savetima i pomoći pri izradi doktorske disertacije.

Zahvalnost dugujem članu komisije, Dr Radmili Jančić-Heinemann, redovnom profesoru Katedre za konstrukcione i specijalne materijale, zbog toga što mi je, pored stručnih saveta, pružila pomoć kao prijatelju u najtežim životnim trenucima.

Zahvaljujem na savetima i pomoći ostalim članovima komisije, Dr Dušici Stojanović, višem naučnom saradniku Katedre za konstrukcione i specijalne materijale Tehnološko-metalurškog fakulteta i Dr Jeleni Lamovec, višem naučnom saradniku Centra za mikroelektronske tehnologije, Instituta za hemiju, tehnologiju i metalurgiju, Univerziteta u Beogradu.

Zahvaljujem prijateljici i koleginici dipl. inž. tehn. Anđeli Radisavljević, istraživaču pripravniku Inovacionog centra Tehnološko-metalurškog fakulteta, Univerziteta u Beogradu, na svesrdnoj pomoći pri pisanju doktorske disertacije.

Takođe, zahvaljujem koleginici Dr Mariji Vuksanović, naučnom saradniku Inovacionog centra Tehnološko-metalurškog fakulteta, Univerziteta u Beogradu na pomoći pri obradi rezultata.

Neizmernu zahvalnost dugujem svojim roditeljima, Ani i Miloradu, na pruženoj ljubavi i podršci u svemu, a najviše na tome što su me naučili da u životu prepoznam i cenim prave vrednosti.

Svojoj prijateljici Milici i svom bratu Mirku dugujem najveću zahvalnost za pruženu ljubav i podršku u trenucima kada nisam mogla sama da se borim sa životnim okolnostima.

Neizmerno zahvaljujem dipl. ing. tehn. Aleksandru Stajčiću, istraživaču saradniku Centra za materijale i metalurgiju, Instituta za hemiju, tehnologiju i metalurgiju, Univerziteta u Beogradu, kao kolegi, na pomoći pri izradi doktorske disertacije, a najviše kao partneru i prijatelju, jer i najoblačniji dan čini vedrim i u meni budi ono najbolje.

Filipu zahvaljujem na divnim trenucima koje mi je pružio tokom svog života.

Hibridni nanokompozitni materijali sa efektom samozalečenja

REZIME

Fokus ove doktorske disertacije je na pripremi i karakterizaciji hibridnih nanokompozitnih materijala sa inkorporiranim staklenim kapilarama u kojima se nalaze agensi samozalečenja, kao i na procesiranju i karakterizaciji hibridnih nanokompozitnih materijala sa elektropredenim vlaknima poli(stiren)a (PS), u kojima se nalaze Grabsovi katalizatori prve i druge generacije zasebno. Netkani mat elektropredenih PS vlakna ima ulogu polimerna mreže – nosača katalizatora, čineći ga dostupnim u svim delovima kompozita. Elektropredena PS vlakna štite Grabsov katalizator od deaktivacije prouzrokovane dejstvom amina koji se koristi kao umreživač epoksidnog prekursora, reakcijom sa epoksidnim prekursorom i atmosferskim uslovima tokom procesiranja kompozitnog materijala. Ispitivan je uticaj koncentracije monomera i katalizatora na efikasnost samozalečenja. Takođe, s obzirom na to da su kompozitni materijali često izloženi različitim spoljašnjim uticajima, izvršena su ispitivanja uticaja promene temperature na efikasnost samozalečenja. Ispitivanje efikasnosti je vršeno poređenjem apsorbiranih energija pri udaru pre i posle zalečenja materijala. Sa ciljem identifikacije nastalog polimera kojim se materijal zalećuje, izvršene su različite analize, kao što su skenirajuća elektronska mikroskopija (FESEM), infracrvena spektroskopija sa Furijevom transformacijom (FTIR) i termička degradacija. Navedene analize su pokazale da je sistem sa elektropredenim PS vlaknima u ulozi nosača Grabsovog katalizatora veoma uspešan i da nudi veliki potencijal na polju hibridnih nanokompozitnih materijala sa efektom samozalečenja. Na osnovu dosadašnjih saznanja, ova mogućnost nije bila predmet ranijih istraživanja.

Ključne reči: samozalečenje, Grabsov katalizator, elektropredenje, ponašanje pri udaru, termičko tretiranje, polimerni kompozit

Naučna oblast: Tehnološko inženjerstvo

Uža naučna oblast: Inženjerstvo materijala

UDK broj: 66.017:678.686

Self-healing hybrid nanocomposite materials

ABSTRACT

The focus of this doctoral dissertation is the preparation and characterization of self-healing hybrid nanocomposite materials incorporating glass capillaries containing self-healing agents, as well as the processing and characterization of hybrid nanocomposite materials with electrospun poly(styrene) (PS) fibers containing the first and the second generation Grubbs' catalysts, separately. Non-woven mat of electrospun PS polymer fibers has a role of a network - the catalyst carrier, making it accessible in all parts of the composite. Electrospun PS fibers protect Grubbs' catalyst from deactivation caused by the influence of an amine used as a hardener for the epoxy precursor, reacting with an epoxy precursor and the atmospheric conditions during processing of the composite material. The effect of the concentration of monomer and catalyst on the healing efficiency was investigated. Also, due to the fact that the composite materials are often exposed to various external conditions, influence of temperature changes on the efficiency was also investigated. Testing was conducted by comparing the absorbed impact energy before and after the healing. With the aim of identifying the resulting polymer that heals the material, different analyzes have been carried out, such as scanning electron microscopy (SEM), Fourier transformed infrared spectroscopy (FTIR) and thermal degradation. Those analyzes showed that the system with electrospun PS fibers in the role of a Grubbs' catalyst carrier is successful and it offers great potential in the field of self-healing hybrid nanocomposite materials. Based on our current knowledge, this possibility has not been the subject of earlier research.

Keywords: self-healing, Grubbs' catalyst, electrospinning, impact behavior, heat treatment, polymer composite

Scientific field: Technological Engineering

Field of Academic Expertise: Material Engineering

UDC Number: 66.017:678.686

Sadržaj

1. UVOD.....	1
2. TEORIJSKI DEO	4
2.1 Definicija i podela kompozitnih materijala	5
2.1.1 Podela kompozitnih materijala prema povezanosti strukturnih elemenata	6
2.1.2 Podela kompozitnih materijala prema uređenosti strukturnih elemenata.....	6
2.1.3 Podela kompozitnih materijala prema veličini i obliku strukturnih elemenata ...	6
2.1.3.1 Kompoziti ojačani česticama.....	7
2.1.3.2 Kompoziti ojačani vlaknima.....	7
2.1.3.3 Konstrukcioni kompoziti	9
2.1.4 Podela kompozitnih materijala prema poreklu i vrsti matrice.....	10
2.1.4.1 Kompoziti sa keramičkom matricom	10
2.1.4.2 Kompoziti sa metalnom matricom	10
2.1.4.3 Kompoziti sa polimernom matricom.....	10
2.1.4.4 Ugljenični kompoziti	13
2.2 Hibridni nanokompozitni materijali	14
2.3 Oštećenje i lom kompozitnih materijala.....	16
2.4 Kompoziti sa efektom samozalečenja	19
2.4.1 Intrinzični materijali sa efektom samozalečenja	21
2.4.2 Ekstrinzični materijali sa efektom samozalečenja.....	24
2.4.2.1 Sistemi sa mikrokapsulama	24
2.4.2.2 Sistemi sa šupljim vlaknima	31
2.4.2.3 Sistemi sa mikrovaskulama	33
2.4.2.4 Sistemi sa elektropredenim koaksijalnim vlaknima	36
2.4.3 Metode procesiranja kompozita sa efektom samozalečenja.....	48

2.4.3.1 Kompoziti sa mikrokapsulama	48
2.4.3.2 Kompoziti sa šupljim vlaknima	49
2.4.3.3 Kompoziti sa mikrovaskulama	49
2.4.4 Metode karakterizacije za evaluaciju efikasnosti samozalečenja.....	50
2.4.4.1 Infracrvena spektroskopija sa Furijeovom transformacijom (FTIR).....	50
2.4.4.2 Skenirajuća elektronska mikroskopija (SEM).....	51
2.4.4.3 Termogravimetrijska analiza	52
2.4.4.4 Mehanička ispitivanja.....	53
2.4.5 Razvojni pravci u oblasti materijala sa efektom samozalečenja	55
3. EKSPERIMENTALNI DEO	57
3.1 Polazni materijali	58
3.2 Punjenje staklenih kapilara monomerom i katalizatorom	63
3.3 Sinteza PUF mikrokapsula	64
3.4 Procesiranje vlakana tehnikom elektrospredanja	65
3.5 Procesiranje nanokompozita sa efektom samozalečenja	66
3.5.1 Osnovna matrica sa ojačanjem	66
3.5.2 Kompoziti sa staklenim kapilarama	66
3.5.3 Kompoziti sa elektrospredanim vlaknima i punjenim mikrokapsulama.....	67
3.6 Metode karakterizacije polaznih komponenata i dobijenih hibridnih nanokompozita	69
3.6.1 Skenirajuća elektronska mikroskopija.....	69
3.6.2 Infracrvena spektroskopija sa Furijeovom transformacijom	69
3.6.3 Termogravimetrijska analiza	69
3.6.4 Udar kontrolisanom energijom.....	70
4. REZULTATI I DISKUSIJA.....	74
4.1. Hibridni nanokompoziti sa staklenim kapilarama	75

4.1.1 Efikasnost samozalečenja nakon udara kontrolisanom energijom hibridnih nanokompozita sa rastvorima G1/DCM i DCPD/DMF u staklenim kapilarama	76
4.1.1.1 Analiza digitalnih fotografija oštećenja.....	76
4.1.1.2 FESEM analiza preloma.....	78
4.1.1.3 FTIR analiza	79
4.1.1.4 Analiza krivih dobijenih ispitivanjem udarom kontrolisane energije	83
4.1.2 Efikasnost samozalečenja nakon udara kontrolisanom energijom hibridnih nanokompozita sa rastvorima G1/toluen i DCPD/DMF u staklenim kapilarama	87
4.1.2.1 Analiza digitalnih fotografija oštećenja.....	87
4.1.2.2 FESEM analiza preloma.....	89
4.1.2.3 FTIR analiza	90
4.1.2.4 Analiza krivih dobijenih ispitivanjem udarom kontrolisane energije	92
4.2 Kompoziti sa elektroprednim vlaknima i mikrokapsulama.....	94
4.2.1 DCPD-PUF jezgro-omotač mikrokapsule	95
4.2.1.1 FESEM analiza	95
4.2.1.2 FTIR analiza	97
4.2.2 Elektropredena PS vlakna sa katalizatorima	98
4.2.2.1 Elektropredena PSG1 vlakna.....	98
4.2.2.2 Elektropredena PSG2 vlakna.....	106
4.2.3 Efikasnost samozalečenja hibridnih nanokompozita sa PSG1 vlaknima nakon udara kontrolisanom energijom	115
4.2.3.1 Analiza digitalnih fotografija oštećenja.....	115
4.2.3.2 FESEM analiza preloma.....	117
4.2.3.3 FTIR analiza preloma	118
4.2.3.4 Termogravimetrijska analiza preloma kompozita	119
4.2.3.5 Analiza krivih dobijenih ispitivanjem udarom kontrolisane energije	121

4.2.4 Efikasnost samozalečenja hibridnih nanokompozita sa PSG2 vlaknima nakon udara kontrolisanom energijom	125
4.2.4.1 Analiza digitalnih fotografija oštećenja.....	125
4.2.4.2 FESEM analiza preloma	127
4.2.4.3 FTIR analiza preloma	128
4.2.4.4 Termogravimetrijska analiza preloma kompozita	131
4.2.4.5 Analiza krivih dobijenih ispitivanjem udarom kontrolisane energije	132
4.2.5 Efikasnost samozalečenja pri različitim temperaturnim režimima.....	134
5. ZAKLJUČAK.....	140
Literatura:	143

1. UVOD

U proteklom veku, upotreba strukturnih polimera i kompozita sa polimernom matricom se proširila na takav nivo, da je danas nemoguće zamisliti život bez ovih materijala. S obzirom na to da poseduju dobra mehanička svojstva i konkurentnu cenu, u različitim oblastima, materijali bazirani na polimerima uspešno su zamenili metale i keramiku. Ojačavanje polimerne matrice vlaknima otvorilo je nove horizonte za strukturne primene polimernih kompozita. Vlakna imaju visoku specifičnu čvrstoću, krutost i module elastičnosti i služe kao nosači opterećenja u kompozitu. Iako vlaknima ojačani kompoziti imaju izuzetna svojstva, pod uticajem opterećenja, podložna su stvaranju prslina, razdvajanju i raslojavanju vlakna od matrice. Razdvajanje onemogućava prenos opterećenja sa vlakna na matricu izazivajući degradaciju mehaničkih svojstava. Takođe, polimeri i polimerni kompoziti pokazuju pogoršanje mehaničkih svojstava sa vremenom, takozvano *starenje*. Poseban problem kod materijala na bazi polimera predstavlja stvaranje mikroprrslina koje vremenom dovode do pucanja materijala, pa je neophodno modifikovanje u cilju povećanja njihovog veka trajanja. Navedena oštećenja se formiraju duboko u strukturi praveći poteškoće u otkrivanju i popravljanju. Kako se ove deformacije formiraju duboko unutar strukture, materijal zahteva nemanualne metode popravke. Autonomni materijali sa efektom samozalečenja imaju sposobnost da se poprave bez ikakve spoljašnje intervencije – mehaničko oštećenje je samo po sebi okidač za proces zalečenja. Idealan materijal bi posedovao unutrašnju (intrinzičnu) sposobnost autonomnog zalečenja, slično biološkim sistemima u prirodi. Međutim, sintetički intrinzični materijali sa efektom samozalečenja zahtevaju spoljašnje stimulanse koji iniciraju samozalečenje, te su stoga neautonomni. Materijali sa spoljašnjim efektom samozalečenja (ekstrinzični materijali) poseduju sistem koji im omogućava zalečenje i najčešće su autonomni. Do sada su predloženi i istraženi različiti pravci u razvoju ekstrinzičnih materijala sa efektom samozalečenja, uglavnom fokusirani na materijale koji se koriste u automobilskoj i avio industriji. Mehanizam samozalečenja kod ekstrinzičnih materijala se uglavnom zasniva na polimerizaciji agenasa za samozalečenje, koji su smešteni u šupljim vlaknima, mikrokapsulama ili vaskularnim mrežama. Sistem u kome se koristi Grabsov (Grubbs') katalizator prve

generacije u kombinaciji sa monomerom smeštenim u mikrokapsulama dobija najveću pažnju istraživača, a naročito za zalečenje materijala na bazi epoksida [1-3]. Vremenom su istraživači vršili različite hemijske modifikacije Grabsovog katalizatora prve generacije u cilju poboljšanja stabilnosti i aktivnosti. Kao rezultat toga, nastale su nove generacije katalizatora, neke su efikasnije, neke selektivnije, ali je svaka generacija znatno skuplja od prve i onemogućava komercijalizovanje materijala sa efektom samozalečenja baziranih na ovoj vrsti reakcija. Pored hemijskih modifikacija katalizatora, predloženi su i različiti oblici zaštite katalizatora od spoljnih uticaja, kao i poboljšanja disperzije katalizatora u kompozitu sa ciljem smanjenja potrebne količine katalizatora za uspešno zalečenje. Korišćenjem elektropredenih kontinualnih polimernih vlakana kao nosača Grabsovog katalizatora može se obezbediti očuvanje njegove katalitičke aktivnosti tokom procesiranja i obezbediti optimalna disperzija u kompozitu. Tehnika elektropredenja je ekonomski isplativa i jednostavna, a kao proizvod procesiranja nastaju kontinualna polimerna vlakna.

Fokus ove doktorske disertacije je na pripremi i karakterizaciji hibridnih nanokompozitnih materijala sa inkorporiranim staklenim kapilarama u kojima se nalaze agensi samozalečenja, kao i na procesiranju i karakterizaciji materijala sa elektropredenim vlaknima poli(stiren)a (PS), u kojima se nalaze Grabsovi katalizatori prve i druge generacije zasebno. Netkani mat elektropredenih PS vlakana ima ulogu polimerne mreže – nosača katalizatora, čineći ga dostupnim u svim delovima kompozita. Elektropredena PS vlakna štite Grabsov katalizator od deaktivacije prouzrokovane dejstvom amina koji se koristi kao umreživač epoksidnog prekursora, reakcijom sa epoksidnim prekursorom i atmosferskim uslovima tokom procesiranja kompozitnog materijala. Pored toga, monomer koji se nalazi u mikrokapsulama, diciklopentadien, rastvara PS, što znači da će katalizator biti dostupan monomeru nakon pucanja mikrokapsula. Epoksidne smole ojačane staklenim vlaknima i jezgro-omotač DCPD-poli(urea-formaldehid) (DCPD-PUF) mikrokapsulama, izabrane su za pripremu hibridnog materijala radi lakšeg poređenja efikasnosti zalečenja sa drugim uobičajenim sistemima samozalečenja. Epoksidni laminati sa staklenim vlaknima se koriste u brodskoj industriji, nudeći bolja mehanička svojstva, bolje prijanjanje i otpor vodi od poliestra i vinilestarskih smola. S obzirom na visoku cenu laminata i popravki, autonomni laminati sa efektom samozalečenja bili bi korisni za proizvodnju brodova.

Takođe, koriste se za proizvodnju propelera za vetrenjače. Robustni, skupi i teško nedostupni delovi su izloženi vremenskim uslovima u kojima se mogu formirati mikroprrsline usled temperaturnih promena između dana i noći. Sistem sa elektropredenim PS vlaknima može biti integrisan u laminat sa ciljem produženja radnog veka materijala. Na osnovu dosadašnjih saznanja, ova mogućnost nije bila predmet ranijih istraživanja.

U eksperimentalnom delu doktorske disertacije će biti predstavljeni polazni materijali korišćeni tokom procesiranja hibridnih nanokompozita sa efektom samozalečenja koji su predmet istraživanja ove doktorske disertacije. Biće opisan postupak pripreme rastvora polimera, dispergovanja katalizatora, postupak elektropredenja polimernih vlakana, sinteza mikrokapsula i procesiranje hibridnih nanokompozita sa efektom samozalečenja. Takođe, biće dat uvid u optimizaciju procesnih parametara za dobijanje elektropredenih vlakana sa ciljem postizanja uniformne disperzije katalizatora u nanokompozitima sa efektom samozalečenja, metode i uslovi karakterizacije polaznih materijala i dobijenih hibridnih nanokompozita sa efektom samozalečenja.

Odeljak rezultati i diskusija će biti podeljen u dva poglavlja. Prvo poglavlje će obuhvatiti analizu eksperimentalnih rezultata vezanih za procesiranje i karakterizaciju ekstrinzičnih hibridnih nanokompozita sa efektom samozalečenja čije se zalečenje bazira na sistemu sa staklenim kapilarama-cevčicama punjenim rastvorima Grabsovog katalizatora prve generacije i monomera DCPD. U drugom poglavlju će biti predstavljeni ekstrinzični hibridni nanokompoziti sa efektom samozalečenja čije se zalečenje bazira na sistemu sa monomerom DCPD u PUF mikrokapsulama i Grabšovim katalizatorima prve i druge generacije odvojeno u elektropredenim vlaknima. Monomer DCPD se u ovim sistemima nalazi u sintetisanim jezgro-omotač DCPD-PUF mikrokapsulama.

U zaključku će biti izvršeno poređenje efikasnosti navedenih sistema za samozalečenje, uz navođenje prednosti i mana svakog od njih.

2. TEORIJSKI DEO

2.1 Definicija i podela kompozitnih materijala

Reč kompozit potiče od latinskog izraza *compositus*, čiji bi bukvalan prevod bio ‘stavljani zajedno’. Izraz je usvojen u vazduhoplovnoj industriji, jer su tamo, zbog sve većih zahteva za boljim materijalima za letelice, vršili iscrpna istraživanja u oblasti inženjerstva materijala [4]. Sjedinjavanjem dva ili više raznolika materijala može nastati novi materijal drugačijih svojstava u odnosu na polazne komponente – kompozitni materijal [5-8]. Konstruisanje kompozita vrši se u cilju poboljšanja strukturnih, termičkih, hemijskih i drugih karakteristika polaznih komponenata. Svi kompoziti poseduju neke od sledećih odlika koje ih izdvajaju od ostalih materijala: velika čvrstoća i krutost, mala gustina i masa, otpornost na koroziju i visoke temperature, hemijska inertnost, mogućnost obrade i oblikovanja u raznovrsne oblike, izdržljivost i postojanost. Poslednjih decenija napravljeni su razni kompoziti na bazi polimernih, metalnih i keramičkih materijala.

Sa gledišta strukture, kompozitni materijali predstavljaju višekomponentne višefazne materijale, različitih fizičko-mehaničkih svojstava po fazama. Faze su odvojene vidljivom međufaznom granicom. Svaki strukturni element kompozitnog materijala zadržava fizička i hemijska svojstva koja je posedovao pre sjedinjavanja u kompozit. Strukturu kompozita čini kontinualna faza, koja se naziva matrica, sa ugrađenom jednom ili više diskontinualnih faza [9,10]. Diskontinualna faza može služiti kao ojačavač, ali takođe može modifikovati i neka druga svojstva kompozita, kao što su toplotna, akustična, električna, magnetna i optička. Odgovarajućim izborom komponenata i njihovim relativnim masenim odnosom u strukturi kompozitnog materijala mogu se dobiti materijali željene gustine, čvrstoće, tvrdoće, krutosti, otpornosti na koroziju i habanje, sposobnosti termičke i akustične izolacije i dr. Klasifikaciju kompozita moguće je vršiti na osnovu sledeća četiri kriterijuma [11]:

- 1) povezanost strukturnih elemenata,
- 2) raspored strukturnih elemenata,
- 3) veličina i oblik strukturnih elemenata,
- 4) poreklo i vrsta matrice.

2.1.1 Podela kompozitnih materijala prema povezanosti strukturnih elemenata

Na osnovu ovog kriterijuma, kompoziti se dele na tri grupe: a) matrične, gde dominantna komponenta formira uniformnu celinu (matricu), dok su preostale komponentne izolovane jedne od drugih (izolovane inkluzije), b) interpenetrirajuće, kod kojih su sve komponente celine za sebe i povezane su međusobno i c) prelazne, čije komponente nisu ni izolovane ni interpenetrirajuće. Ideja o povezanosti strukturnih elemenata i podela prema tom kriterijumu od velike je važnosti za razumevanje elektromehaničkog ponašanja komponenta kompozitnog materijala, povezivanjem mikrostrukture sa svojstvima kompozita [12,13]. Poznavanje povezanosti komponenta važno je pri proučavanju raspodele unutrašnjeg električnog i mehaničkog polja i pri tumačenju eksperimentalnih podataka.

2.1.2 Podela kompozitnih materijala prema uredenosti strukturnih elemenata

Regularnost strukture kompozita može bitno uticati na njegova mehanička, toplotna i električna svojstva. Iz ovog ugla, kompoziti se mogu podeliti na uređene (determinisane) i neuređene (stohastičke) [11]. Uređene kompozite čine strukturni elementi definisanog oblika i pravilnog rasporeda. Za razliku od njih, kako samo ime nagoveštava, neuređeni kompoziti sačinjeni su od nasumično raspoređenih strukturnih elemenata nedefinisanog oblika. Kod ove podele, važnu ulogu ima orijentacija. Elementi kompozita mogu biti orijentisani u jednom, dva i tri pravca. Kompozit je izotropan ukoliko sadrži nasumično orijentisane strukturne elemente različitih dimenzija (npr. kratka vlakna). Ukoliko je sačinjen od elemenata iste orijentacije, kompozit pokazuje anizotropna svojstva.

2.1.3 Podela kompozitnih materijala prema veličini i obliku strukturnih elemenata

Kompoziti se mogu klasifikovati prema zajedničkom mehanizmu ojačavanja, koji zavisi od geometrije ojačanja [10]. Oblik dispergovane faze može biti različit i može se aproksimirati sferom (čestice), cilindrom (vlakna, štapići), pločastim slojem (laminat), nepravilnim pločicama (ljuspice) ili nepravilnim česticama (punilac).

2.1.3.1 Kompoziti ojačani česticama

Bitnu karakteristiku polimernog kompozitnog materijala ojačanog česticama predstavlja činjenica da su čestice po svojoj prirodi nevlaknaste, odnosno, ekvialsijalne su. One mogu biti sferične, kubne, tetragonalne, pločaste ili nepravilnog oblika. Kompoziti ojačani česticama dele se na kompozite ojačane grubim česticama i kompozite ojačane finim česticama [14]. Pod grubim česticama podrazumevamo one znatno veće od 1 μm . U kompozitima sa grubim česticama zapreminski udeo dispergovane faze (čestica) je veliki. Fine čestice su one koje su veličine od 10 do 100 nm. U poslednjih desetak godina evidentna je ekspanzija tzv. nanokompozita, odnosno kompozita kod koga je čestično ojačanje reda veličine do 100 nm. Ovi kompoziti sa malim masenim udelima ojačanja postižu enormno velike vrednosti čvrstoće i žilavosti. Bitna karakteristika im je i da imaju veliku vrednost specifične površine. Interakcija čestica/matrica koja vodi ka ojačavanju dešava se na atomskom ili molekulskom nivou. U ovom slučaju matrica nosi glavni deo primenjenog opterećenja, ali mali dispergovani delovi sprečavaju i ometaju kretanje dislokacija. Kao posledica toga, plastična deformacija je ograničena, što rezultuje višim vrednostima napona tečenja, zatezne čvrstoće i tvrdoće. Takođe, procesiranjem čestičnih kompozitnih materijala moguće je poboljšati i električna svojstva polimera.

2.1.3.2 Kompoziti ojačani vlaknima

Vlakno je definisano kao materijal kod koga je odnos dužina/prečnik veći od 10. S obzirom na to da imaju ulogu nosioca opterećenja u kompozitu, vlakna za ojačavanje moraju posedovati visoki modul elastičnosti, visoku i uniformnu zateznu čvrstoću, zadovoljavajuću termičku postojanost kao i izraženo elastično ponašanje prilikom operećivanja [15,16]. Matrica ima ulogu prenosnika opterećenja između vlakana, kao i zaštite vlakana od spoljašnjih uticaja. Pored toga što služe kao ojačanje, vlakna mogu doprineti funkcionalnim svojstvima kompozita. Svojstva kompozitnih materijala ojačanih vlaknima zavise od prirode, prečnika, dužine, orijentacije ili uređenosti pri pakovanju vlakana.

Struktura vlakana za ojačavanje može biti amorfna (staklo, poli(metilmetakrilat)), kristalinična (poli(etilentereftalat)), monokristalna, polikristalna ili višefazna (polimer-čestica).

U najvažnije faktore koji utiču na konstruktivne vrednosti vlaknastih kompozita spadaju orijentacija, dužina, oblik i prečnik vlakana.

Orijentacija vlakana određuje mehanička, termička i električna svojstva kompozita, kao i smer u kome će svojstva biti najbolja. Postoje tri tipa orijentacije vlakana: jedno-, dvo- i trodimenziona. Dok će kod jednodimenziono orijentisanih vlakana postojati velika razlika u udarnoj i zateznoj čvrstoći, toplotnom koeficijentu širenja i provodljivosti u zavisnosti od ugla merenja, kod dvo- i trodimenziono orijentisanih će navedena svojstva biti izbalansirana.

Vlakna mogu biti kontinualna ili kratka. Kontinualna vlakna mogu preneti primljeno opterećenje ili pritisak od tačke delovanja samog opterećenja, pa celom dužinom, kontinualnom stazom napona. Kompozitni materijali napravljeni od kraćih vlakana, koja su pri tome pravilno orijentisana, mogli bi imati značajno veću čvrstoću od materijala napravljenih od kontinualnih vlakana. Kontinualna vlakna se mogu koristiti i u obliku netkanog mata, bez definisane orijentacije, što može biti prednost ukoliko se vlakna koriste kao nosači aktivnih komponenata jer se omogućava dispergovanje po čitavoj matrici.

Veličina prečnika poprečnog preseka vlakana varira od milimetarskih do nanometarskih dimenzija. Uopšteno govoreći, što je manji prečnik vlakana to je veća čvrstoća materijala, verovatno zbog činjenice da se sa smanjenjem prečnika eliminišu površinske prsline na vlaknu [17]. Takođe, vlakna malih poprečnih preseka poseduju visok odnos zapremina/prečnik, što znači da im kontaktna površina raste. Poslednje decenije, uspešno su dobijena nanovlakna, prečnika od nekoliko stotina do nekoliko desetina nanometara, koja poseduju izuzetno visoke vrednosti specifičnog modula elastičnosti.

Smanjenjem prečnika vlakana na nanometarski nivo (10-100 nm), nastaje veliki odnos kontaktna površina/zapremina, do 100 puta veći nego kod mikrovlakana [18]. Kao posledica, javljaju se odlična mehanička svojstva, kao što su visoka zatezna čvrstoća i krutost, koje su veće od svih poznatih oblika materijala [19]. Zahvaljujući

ovoj činjenici, raste njihova upotreba i potreba za daljim istraživanjima u oblasti njihovog dobijanja, procesiranja i korišćenja.

Tokom godina, razvijene su mnoge tehnike dobijanja vlakana, neke od njih su izvlačenje vlakana, matrična sinteza, samo-udruživanje, separacija faza i elektropredenje. Tehnikom izvlačenja moguće je dobiti veoma dugačka pojedinačna vlakna, ali samo kod materijala koji mogu da istrpe velika naprezanja nastala tokom izvlačenja, a da pritom pokazuju i veliku sposobnost deformisanja. Ovo je moguće samo kod viskoelastičnih materijala, odnosno, kod polimernih materijala. Kod matrične sinteze, za dobijanje punih (fibrile) i šupljih (cevčice) nanovlakana koristi se nanoporozna membrana kao matrica. Pomoću ove metode nije moguće dobiti kontinualna nanovlakna. Samo-udruživanje predstavlja proces u kome postojeće komponente formiraju određene oblike. Separacija faza sastoji se od smanjenja rastvorljivosti, geliranja, ekstrakcije pomoću drugog rastvarača, zamrzavanja i sušenja, gde kao krajnji rezultat nastaje porozna pena nanodimenzija. Mana poslednja dva procesa je dugo vreme potrebno za dobijanje kontinualnih nanovlakana. Elektropredenje (eng, electrospinning) predstavlja najpogodniju metodu za dobijanje kontinualnih nanovlakana.

Termin elektropredenje nastao je devedesetih godina prošlog veka od engleskih reči *electrostatic spinning*, i predstavlja jednostavnu metodu za dobijanje keramičkih, polimernih ili kompozitnih vlakana [20-22]. O ovoj tehnici će biti više reči u poglavlju 2.4.

2.1.3.3 Konstrukcioni kompoziti

Konstrukcioni kompozitni materijali mogu biti slojeviti ili sendvič građe. Slojeviti kompoziti ili laminati sadrže više slojeva ojačanja položenih u matricu. Svaki sloj (lamina) poseduje određenu orijentaciju ojačanja i pri spajanju u laminat, orijentacija se može razlikovati od sloja do sloja [5]. Laminati su, osim u vrlo specifičnim slučajevima, anizotropni, ali razlika između svojstava za različite smerove nije toliko značajna kao kod kompozita s jednosmernim vlaknima. Na temelju ovog pristupa razvijaju se laminati s tako orijentisanim slojevima koji osiguravaju najbolja svojstva u smeru delovanja opterećenja. Time se ostvaruje ušteda na materijalu i prema tome na težini što je neretko činjenica od primarne važnosti u industriji i u nauci.

2.1.4 Podela kompozitnih materijala prema poreklu i vrsti matrice

U zavisnosti od porekla matrice, kompozitni materijali se mogu podeliti na sintetičke kompozite, u koje spadaju keramički, polimerni, ugljeni i metalni ili prirodne kompozite sa matricom od lignina, celuloze, kolagena [23].

2.1.4.1 Kompoziti sa keramičkom matricom

Keramika je opšte poznata kao materijal otporan na puzanje koji zadržava dobru mehaničku otpornost pri visokim temperaturama, dok je njen osnovni nedostatak sklonost ka krtom lomu zbog izrazito niske lomne žilavosti u odnosu na metale, što se nastoji savladati razvojem savremenih keramičkih kompozita. Ugradnjom čestica ili viskera jednog keramičkog materijala u matricu od druge vrste keramike, lomna žilavost se može povećati i do 10 puta. Pored toga, tako ojačani keramički kompoziti izuzetno su otporni na pojavu puzanja i termičke šokove uzrokovane naglim promenama temperature.

2.1.4.2 Kompoziti sa metalnom matricom

Poboljšanje koje pokazuje kompozit sa metalnom matricom ogleda se u povećanju radne temperature u odnosu na čistu matricu. Takođe, može doći do porasta čvrstoće, otpornosti na puzanje, termičke provodljivosti itd. Pored brojnih prednosti, kompoziti sa metalnom matricom znatno su skuplji od kompozita sa polimernom matricom, pa se stoga ređe koriste.

2.1.4.3 Kompoziti sa polimernom matricom

U daljem tekstu fokus će biti na trećoj grupi kompozita, sa polimernom matricom. Oni se najviše koriste, zahvaljujući brojnim mehaničkim poboljšanjima koja donose i, uglavnom, niskoj ceni. Imaju malu gustinu, mnogi od njih su otporni na hemikalije, dobri su izolatori. Nedostaci polimernih matrica su niske radne temperature, osetljivost na vlagu i niska otpornost na puzanje. Poznato je da struktura i svojstva matrice određuju hemijsku i termičku otpornost kompozitnih materijala, a isto tako

utiču i na neka mehanička i fizička svojstva. Zavisno od karaktera promena koje se u njima odigravaju u toku prerade, razlikuju se termoplastične i termoumrežavajuće (termoreaktivne) polimerne matrice [24,25].

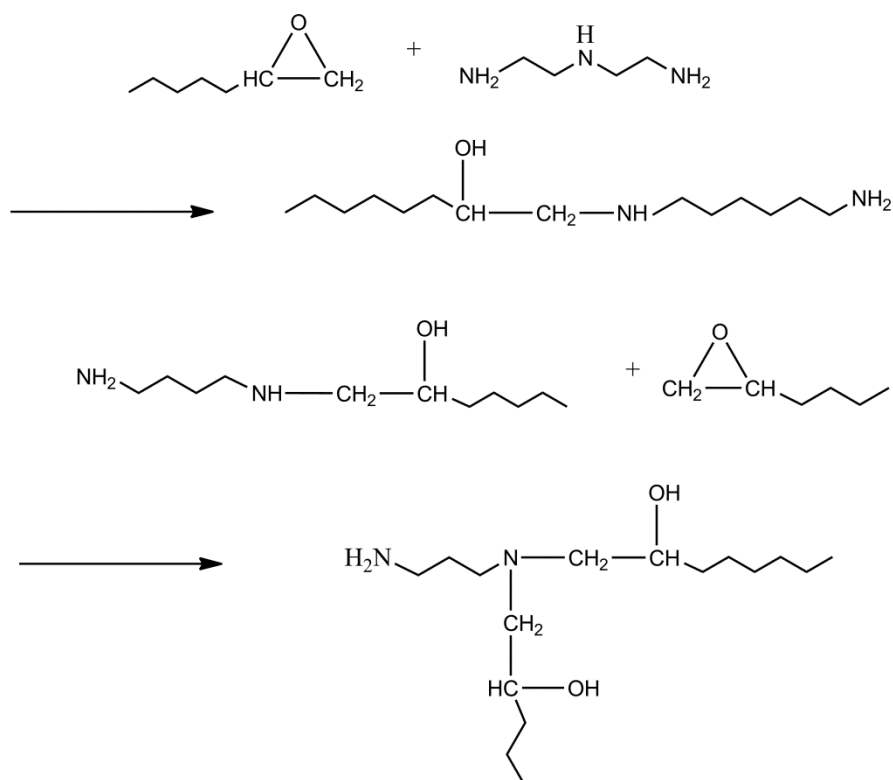
Polimeri čija je struktura u obliku linearnih ili razgranatih makromolekula najčešće su termoplastični polimeri. Među njima vladaju slabe, sekundarne veze kao što su vodonične veze, ili intermolekulske sile, kao što su van der Waalove (van der Waals). Oni mogu biti potpuno nekristalni ili delimično kristalni (kristalinični). Usled velike dužine i fleksibilnosti lanaca, teže se raspoređuju u kristalne strukture, tako da su većim delom amorfni. Najčešća struktura polimera sastoji se od isprepletanih makromolekula. Dejstvom toplote (povišene temperature), moguće je sekundarne veze u čvrstim termoplastičnim polimerima privremeno prekinuti. Makromolekuli postaju pokretljivi jedni u odnosu na druge, sposobni da preuzmu oblik koji im se zada pritiskom. Postoje dve jedinstvene osobine polimernih materijala koje nisu primećene kod metala pod uobičajenim uslovima, naime, njihova mehanička svojstva dosta zavise kako od sobne temperature, tako i od stope opterećenja. Blizu temperature ostakljivanja (T_g), polimerni materijali se menjaju od čvrstih, ponekad krutih materijala (slično staklenim), do mekih, žilavih materijala (sličnih koži). U temperaturnom opsegu oko T_g , njihovi moduli se smanjuju čak pet redova veličine. Kako se približava ovoj temperaturi, materijal postaje visoko viskoelastičan. Stoga, kada se primenjuju eksterna opterećenja, oni daju trenutne elastične deformacije praćene sporom viskoznom deformacijom. Sa daljim porastom temperature, polimer poprima gumolika svojstva, pri čemu je sposoban da se podvrgne elastičnim deformacijama pod dejstvom spoljnih opterećenja. Kako se temperatura dalje povećava, i amorfni i kristalinični termoplastični polimeri postižu izuzetno viskozna tečna stanja, koja dalje pokazuju oštar prelaz na kristaliničnoj tački topljenja, označenoj kao T_m . Tokom hlađenja, uspostavljaju se ponovo sekundarne veze među molekulima, polimer očvršćava dajući novi oblik. Ovaj proces moguće je ponavljati neograničeni broj puta. U termoplastične polimere spadaju: poliakrilati, polietilen, polipropilen, polivinilhlorid, polistiren, poliamidi, polikarbonati i dr.

Za razliku od termoplastičnih, molekuli termoumrežavajućih polimera povezani su kovalentnim vezama, gradeći krute trodimenzione mreže. Jednom kada se formiraju kovalentne veze tokom procesa polimerizacije, pod dejstvom povišenih temperatura termoumrežavajući materijali postaju netopivi. Temperatura prelaska u staklasto stanje

kod termoumrežavajućih polimera se može kontrolisati variranjem stepena umrežavanja između molekula. Moguće ih je omekšati samo ukoliko je broj tačaka umreženja nizak. Kod visoko umreženih polimera, ne može se posmatrati prelazak u staklasto stanje, kao ni omekšavanje. Za izradu kompozita od termoumrežavajućih matrica najčešće se koriste fenolformaldehidne, poliestarske i epoksidne smole.

Epoksidne smole predstavljaju oligomere sa dve ili više završnih epoksidnih grupa po molekulu, dok se unutar molekula nalazi više hidroksilnih grupa. Nastaju reakcijama polikondenzacije. Preko 90% svetske proizvodnje epoksidnih smola bazira se na bisfenolu A i epihlorhidrinu. Reakcija se izvodi u prisustvu stehiometrijske količine NaOH i bisfenola A, radi formiranja Na soli bisfenola A. Reakcija polikondenzacije se izvodi na temperaturama od 50 °C do 90 °C. Molarna masa se kontroliše molskim odnosom difunkcionalnih monomera. Epoksidne smole oligomernih dimenzija su tečne i predstavljaju smešu trimera (1 bisfenol i 2 epoksi ostatka) i viših oligomera [26,27]. Ukoliko je broj osnovnih motiva u opsegu od 3 do 30, smole su čvrste. Umrežavanje epoksidnih smola na sobnoj temperaturi vrši se višefunkcionalnim aminima, a na povišenim anhidridima dikarboksilnih kiselina. Reakcije između oksiranskog (epoksi) prstena i amina predstavljaju adiciju amina na oksiranski prsten i njegovo otvaranje (slika 2.1). Zatim sledi reakcija hidroksilne grupe i epoksidnog prstena, koja predstavlja reakciju međumolekulskog umrežavanja. Za umrežavanje epoksidnih smola koriste se primarni i sekundarni amini. U reakciji sa epoksidnim prstenom učestvuju protoni vezani za azot, tako da se mogu koristiti jedinjenja različite funkcionalnosti, kao što su dietilen triamin ($f=5$), 4,4'-diamino-difenilmetan ($f=4$), trietilen tetraamin ($f=6$).

Epoksidne smole poseduju izuzetnu hemijsku otpornost, dobra mehanička svojstva kao što su fleksibilnost i žilavost, takođe i izuzetnu adhezivnost prema određenim supstratima. Našle su primenu u proizvodnji premaza, lepila, kao i matrica za kompozite ojačane vlaknima [28-34]. Na tržištu se nalaze pod komercijalnim nazivima *Araldite* (Ciba-Geigy), *Epon* (Shell Chemical) i *Bakelite*, *E.R.L.* (Union Carbide).



Slika 2.1 Šematski prikaz reakcije umrežavanja epoksida

2.1.4.4 Ugljenični kompoziti

Ugljenični kompoziti imaju ugljenik i kao matricu i kao ojačanje [5]. Mogu da se koriste na visokim radnim temperaturama, pokazuju malo puzanje, imaju malu gustinu a visoku zateznu i pritisnu čvrstoću, dobro podnose zamaranje, odlični su provodnici toplote, itd. Ipak, pored svih navedenih prednosti, ugljenični kompoziti imaju i bitnih nedostataka, kao što su visoka cena, oksiduju na visokim temperaturama i pokazuju malu smicajnu čvrstoću.

Do sada je sintetisan veliki broj kompozita raznih kombinacija matrica i ojačanja velikog raspona dimenzija i oblika; širom sveta, kompoziti su i dalje privlačni za istraživanje i dobijanje novih, poboljšanih materijala u cilju zadovoljavanja rastućih potreba tehnologije.

2.2 Hibridni nanokompozitni materijali

Vremenom se izdvojila posebna grupa materijala, nazvana hibridni kompozitni materijali [34]. Izraz hibridni materijal obuhvata široki spektar materijala, od uređenih koordinacionih polimera, preko amornih sol-gel jedinjenja, do kombinacije organskih i neorganskih jedinjenja sa i bez interakcija između njih [35-37]. U njima se interakcije između strukturnih elemenata odvijaju na molekulskom nivou. Obično je jedna komponenta neorganskog, a druga organskog porekla. Prednosti hibridnih materijala nastalih od neorganskih i organskih jedinjenja je kombinovanje njihovih različitih svojstava u jednom materijalu. Veliki broj mogućih kombinacija učinio je ovo polje izuzetno širokim i atraktivnim jer je procesiranjem hibridnih materijala moguće proširiti primenu materijala u oblastima u kojima se ranije nisu koristili. Takođe, hibridni materijali mogu obezbediti multifunkcionalnost [38-40]. Prema jačini interakcija između dve faze, hibridni materijali se mogu podeliti na dve klase [34]:

I klasa – između faza vladaju slabe interakcije, kao što su van der Valsove sile, vodonične veze ili elektrostatičke interakcije,

II klasa – između faza vladaju jake hemijske interakcije, kao što su jonska ili kovalentna.

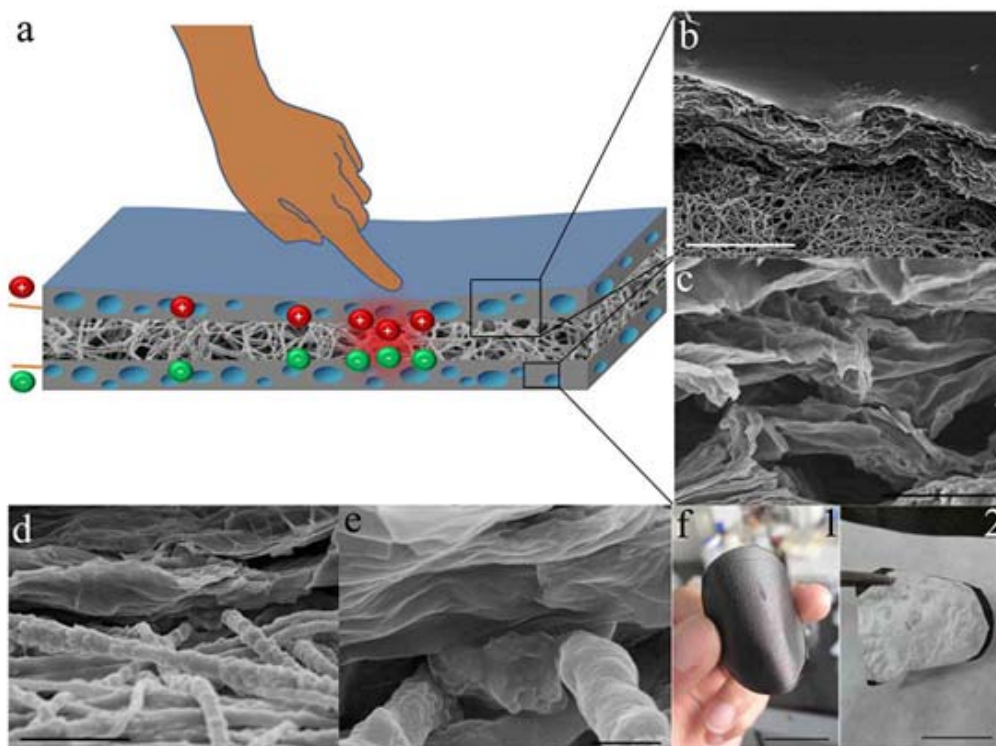
Modifikacijom jedne faze dodavanjem funkcionalnih grupa koje mogu da se vežu za drugu fazu, moguće je materijal prevesti iz prve klase u drugu.

U slučaju slabih interakcija baziranih na van der Valsovim silama, formiraju se blende neorganskih i organskih komponenata, kao što je slučaj kod čestičnih nanokompozita [42]. U slučaju kovalentnog vezivanja komponenata, kao što je slučaj kod II klase hibridnih materijala, komponente se sjedinjavaju *in situ* polimerizacijom ili modifikacijom. Iz svega navedenog, zaključuje se da ne postoji jasna granica između nanokompozitnih i hibridnih materijala jer se u oba slučaja interakcije odvijaju na nanometarskom nivou.

Hibridni kompoziti se najčešće dobijaju ubacivanjem neorganskih nanočestica određenih optičkih, električnih ili magnetnih svojstava u polimernu matricu. Na ovaj način je moguće zameniti keramičke ili metalne materijale visoke gustine lakim polimerima, u slučajevima kada je neophodno smanjiti težinu komponente koja ima neku od funkcija u kojima se zahtevaju navedena svojstva materijala. Pored gustine,

kombinovanjem polimera i neogranskih ili organometalnih jedinjenja, smanjuje se i cena komponente jer su tržišne cene polimera znatno niže u poređenju sa metalima i keramikom. Navedeni primeri ukazuju na to da se od jednostavnih komponenata mogu napraviti kompleksni materijali koji poseduju svojstva polaznih materijala.

Poslednjih decenija, kao akademski i industrijski predmeti izučavanja nameću se struktura i svojstva *pametnih* materijala (inteligentnih funkcionalnih materijala) [11]. Radi se o multidisciplinarnom polju koje okupira pažnju istraživača iz oblasti nauke o materijalima, fizike čvrstog stanja, mehanike, hemije, kristalografije i sl. Pametni materijali imaju sposobnost prilagođavanja spoljašnjim parametrima slično biološkim sistemima. Na inteligentan način adaptiraju svoju funkcionalnost, pa nalaze primenu od aeronautike do komercijalnih proizvoda. Glavni pravac u istraživanjima pametnih materijala vezan je za njihovu primenu u mernim pretvaračima, gde se koriste kao senzori i aktuatori [43]. Oni se vezuju za osetne uređaje ili se ubacuju u njih u cilju praćenja ultrazvučnih talasa. Oštećenje u strukturi može se identifikovati promenom odzivnog signala ovih sonde. Samo-posmatrajući materijali čine strukturnu klasu materijala, koji su sami po sebi pametni jer mogu detektovati problem pre nego što se javi potpuni kvar. Takođe, pametni materijali se koriste u ultrazvučnim motorima, za ultrazvučno biomedicinsko slikanje, u zvučnicima, rezonatorima, akcelerometrima, mikropozicionerima, a u najnovijim istraživanjima i za dobijanje takozvane *elektronske kože*, koja kombinovanjem elektromehaničkih i hemijskih svojstava različitih materijala oponaša kožu ljudskog tela. U tu svrhu korišćeni su piezoelektrični materijali čiji naziv nagoveštava njegovu funkcionalnost. Prefiks (*piezo*) potiče od grčke reči *piezein* koja znači pritisak, odnosno, mehanička sila [13]. Mehaničkim dejstvom na piezoelektrični materijal dolazi do promene u jačini dipola i stvaranja električne struje po površini materijala [44-47]. S obzirom na to da piezoelektricitet predstavlja interakciju između elastičnih i električnih promenljivih, on može biti jačeg ili slabijeg intenziteta kod homogenih piezoelektričnih materijala. Svođenjem interakcija na nanometarski nivo, nastaju hibridni nanokompoziti sa piezoelektričnim efektom [48]. Korišćenjem kombinacije hibridnog provodnog materijala napravljenog od poli(vinilalkohol)a i grafena i polimera koji dejstvom električne struje umrežava napravljen je pomak ka dobijanju elektronske kože [49]. Na slici 2.2 prikazana je šema elektronske kože sa mikrografima dobijenim skenirajućom elektronskom mikroskopijom.



Slika 2.2 Šematski prikaz elektronske kože [49]

Stvaranjem pametnih hibridnih materijala pored poboljšane funkcionalnosti, povećava se i njihova radna stabilnost jer je interakcijama na molekulskom nivou redukovano razdvajanje faza pri opterećenju.

Iz navedenog primera se naslućuje da pametni hibridni materijali nalaze primenu u relativno mladoj oblasti koja izučava sposobnost samozalečenja materijala nakon mehaničkog oštećenja. Sa razvojem nanotehnologije, materijali sa efektom samozalečenja su vremenom prerasli od kompozitnih ka hibridnim nanokompozitnim materijalima, znatno poboljšanih mehaničkih svojstava i efikasnosti samozalečenja, o čemu će biti reči u poglavlju 2.4.

2.3 Oštećenje i lom kompozitnih materijala

S obzirom na to da metali predstavljaju glavnu klasu konstrukcionih materijala, svojstva kompozita se obično porede sa svojstvima metala [15,16]. Metali imaju veliku gustinu, čvrstoću, dobro provode elektricitet i toplotu, izotropni su i jeftini. Navedena

svojstva su dugo održavala metale na vrhu lestvice konstrukcionih materijala. Međutim, kompoziti ojačani vlaknima poseduju mehaničku čvrstoću i module uporedive sa metalima, ali su znatno superiorniji zbog svoje niske gustine, koja omogućava znatno veće specifične vrednosti ovih svojstava. Takođe, mnogi kompoziti pokazuju veću toleranciju na zamor od metala [9]. Stoga kompoziti zamenjuju metale na mestima gde je potrebno smanjiti težinu, najčešće u automobilskoj i avio industriji. U tabeli 1 navedene su neke od prednosti i nedostataka naprednih kompozitnih materijala.

Tabela 1 Prednosti/nedostaci naprednih kompozita

Prednosti	Nedostaci
Smanjenje mase; Visoka čvrstoća i modul po jedinici mase	Cena sirovog materijala i procesiranje
Mogućnost dizajniranja svojstava	Poprečne (dijagonalne) osobine mogu biti slabe
Prenos opterećenja (od vlakna do vlakna)	Matrica je slaba, niska žilavost
Duži vek trajanja (nema korozije)	Ponovno korišćenje i odlaganje može biti otežano
Niži troškovi proizvodnje	Teže za sjedinjavanje
Povećana ili smanjena toplotna ili električna provodljivost	Matrica degradira pod uticajem spoljašnje sredine

Pored navedenih prednosti, kompoziti često pokazuju krto ponašanje. Nedostatak plastičnih deformacija rezultuje stvaranjem mikroprslina koje nisu vidljive golim okom, ali prouzrokuju iznenadni lom. Njihova heterogena priroda na mikroskali se takođe ispoljava kao slabost. U slučaju kompozita ojačanih vlaknima, otpornost na udar je visoka samo u smeru orijentacije vlakana, u ostalim smerovima, materijal je podložan oštećenjima i pri slabom naprezanju. Iako postoje metode za predviđanje energije loma, ono je otežano jer se nastajanje i širenje prsline može odvijati na više načina, kao što su pucanje matrice, prekid vlakana, izvlačenje vlakana iz matrice ili raskidanje veza/raslojavanje između vlakana i matrice [50]. Polimerna vlakna popuštaju na visokim radnim temperaturama, ili oksidišu na atmosferskim uslovima. Voda može izazvati plastifikaciju termoumrežavajućih polimera, snižavajući T_g i time izazvati stvaranje mikroprslina, raslojavanje ili čak koroziju kod kompozita sa staklenim vlaknima. Kontaktna površina na kojoj dolazi do stvaranja veza ključnih za dobra svojstva kompozita često je osetljiva na vlagu, što se nekad može popraviti sušenjem, ali u nekim slučajevima to nije moguće. Sva navedena oštećenja formiraju se duboko u

strukturi praveći poteškoće u otkrivanju i popravljanju [51-53]. Jednom kada se formiraju prsline, mehanička svojstva i struktura kompozitnih materijala sistemski nepovratno degradiraju, što na kraju dovodi do nepredviđenog loma, ugrožavajući sigurnost korisnika materijala. Nakon udara kompozitnih materijala, odvija se serija fizičkih pojava: elastični odgovor, šok i plastična deformacija, prelom i proboj. Avio industrija se nakon suočavanja sa katastrofalnih ishodima usled oštećenja udarom okrenula povećanju napora u istraživanju materijala otpornih na udar.

Civilne i vojne aplikacije zahtevaju dizajniranje materijala i struktura visokih performansi koji mogu da apsorbuju veliku količinu energije. Postoje mnogi parametri koji utiču na inicijaciju i rast oštećenja usled udara [54,55]. Svojstva materijala utiču na ukupnu krutost strukture i značajno utiču na dinamički odgovor materijala. Vlakna, matrica i interakcija vlakno-matrica imaju važnu ulogu i kontrolišu inicijaciju i rast oštećenja pri udaru. Debljina laminata, veličina kompozita i granični uslovi su faktori koji utiču na dinamiku udara, jer oni određuju krutost kompozita. Karakteristike udarača, uključujući gustinu, elastična svojstva, oblik, početnu brzinu i udarni ugao predstavljaju još jedan skup parametara koje treba uzeti u obzir. Za udare pri kojima ne dolazi do potpunog prodora udarača u materijal, eksperimenti pokazuju da prilikom oštećenja dolazi do delaminacije, naprsnuća matrice i oštećenja vlakana. Pri malim brzinama udara oštećenja počinju stvaranjem prsline kroz matricu. Postoje dve vrste prsline matrice: a) zatezna prsline i b) smicajne prsline. Ukoliko je materijal fleksibilan stvara se zatezna prsline koja je obično normalna na ravan laminata. Kod debljih laminata, prsline se javljaju blizu vrha laminata i stvaraju kontakti napon. Ove prsline su poznatije kao smicajne prsline [6,8]. Naprsnuće matrice izaziva raslojavanje između susednih slojeva i pokreće dalja oštećenja ili odozdo naviše ili odozgo naniže. Delaminacija- raslojavanje susednih laminata značajno smanjuje mehaničku čvrstoću laminata. Pri velikim brzinama udara, oštećenje laminata u velikoj meri zavisi od oblika udarača, koji bitno utiče na energiju perforacije. U zavisnosti od krutosti kompozita, mase i brzine udarača, u nekim slučajevima se posmatra samo smicajno oštećenje.

Energija apsorbovana pri udaru izučava se u dve faze: energija apsorbovana tokom stvaranja prsline i energija širenja i razvoja prsline do potpunog loma. Početak stvaranja prsline odvija se do popuštanja materijala i u tom delu se javlja elastični otpor materijala kao i plastična deformacija. U trenutku kada je prsline formirana, materijal značajno

slabi i prslina samo raste do loma. Iz tog razloga je postignuto maksimalno opterećenje (F_{max}) u tački formiranja prsline. Energija apsorbirana od početka udara do loma naziva se ukupna apsorbirana energija (E_{tot}). Postoje četiri tipa loma, u zavisnosti od sposobnosti materijala da se plastično deformiše. Prvi tip je krto lom, tipičan za keramičke materijale. Karakteriše ga nedostatak plastičnih deformacija, što rezultuje brzim lomom. Drugi tip je krto-žilavi lom, gde postoji mala plastična deformacija nakon koje dolazi do loma. Treći tip je žilavo-krto lom, gde je plastična deformacija izraženija i dolazi do porasta apsorbirane energije širenja prsline. Četvrti tip je žilavi lom, koga karakterišu velike plastične deformacije. Kod polimera i polimernih kompozita je u velikoj meri izražena zavisnost tipa loma od temperature. Od niskih ka višim temperaturama, polimer može menjati tip loma od krto do žilavog, a fizički osnovi ovog fenomena objašnjeni su u poglavlju o polimerima. Iz tog razloga je veoma važno izučiti ponašanje kompozita na različitim radnim temperaturama.

2.4 Kompoziti sa efektom samozalečenja

Pucanje matrice i raslojavanje kompozita predstavlja značajan ekonomski problem zbog popravki i zamena materijala koje iziskuju velike troškove. Stoga se fokus u razvoju kompozita ojačanih vlaknima polako okreće dobijanju materijala koji ne zahtevaju ručne popravke. Kao odgovor na ovaj izazov, tehnike samozalečenja su razvijene da efikasno produže životni vek materijala na bazi polimera [56-59]. Samozalečenje je inspirisano biološkim fenomenima zarastanja rana na koži i prelomljenih kostiju. Slično biološkim sistemima, materijali sa efektom samozalečenja pokazuju sposobnost automatskog oporavka i adaptacije uslovima, za razliku od tradicionalnih kompozita. Na ovaj način, očekuje se da će bezbednost i pouzdanost materijala biti povećana, uz smanjenje troškova održavanja i popravki. S obzirom na atraktivnost ovih materijala, kako sa naučne, tako i sa industrijske strane, ova oblast se poslednje dve decenije ubrzano razvija, rezlutujući brojnim relevantnim istraživanjima i rezultatima [60].

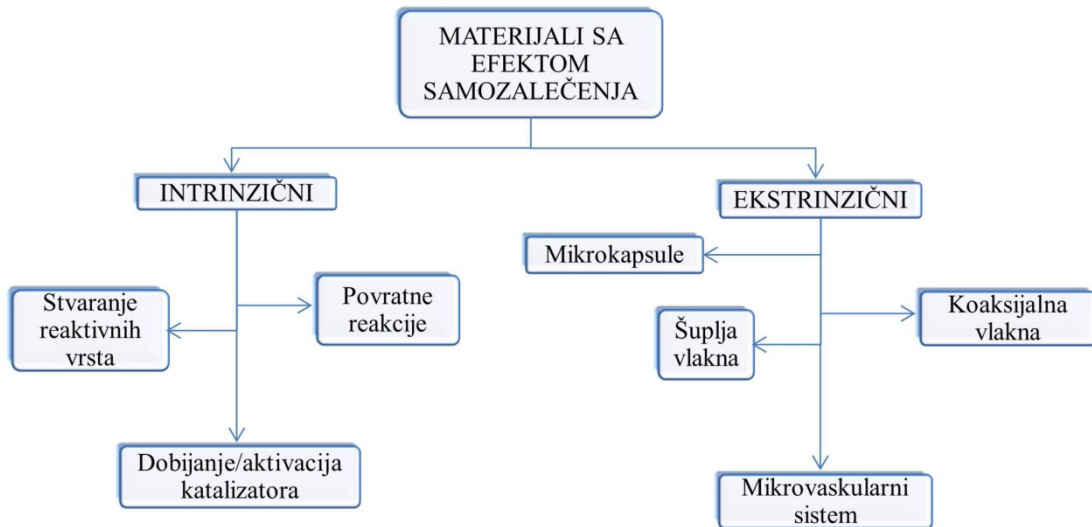
Do sada dobijeni i izučavani materijali sa efektom samozalečenja dele se na dva načina.

Prva podela se odnosi na samu prirodu strukture materijala [56]:

- unutrašnji (eng. *intrinsic*, dalje u tekstu intrinzični)

- spoljašnji (eng. *extrinsic*, dalje u tekstu ekstrinzični).

Šema podele materijala sa efektom samozalečenja prikazana je na slici 2.3. Intrinzični materijali imaju strukturu koja može sama da se regeneriše nakon oštećenja, dok je ekstrinzičnim materijalima ubačen sistem, obično na bazi monomera i katalizatora, koji katalizuje reakciju samozalečenja.



Slika 2.3 Podela materijala sa efektom samozlečenja

Efekat samozalečenja se ispituje kod svih vrsta polimera: termoplastičnih, termoumrežavajućih i elastomernih. Obično se porede vrednosti Jungovog modula elastičnosti početnog i zalečenog kompozita ili kritično opterećenje pri prelomu kompozita.

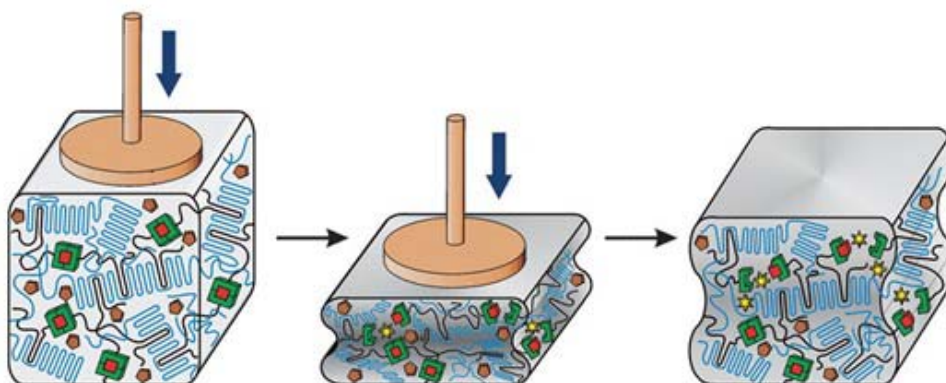
Prema sposobnosti samozalečenja, materijali se mogu podeliti u dve grupe:

- autonomni,
- neautonomni.

Autonomni materijali ne zahtevaju intervencije spolja, već u sebi poseduju mehanizam za samozalečenje, čiji je okidač mehaničko oštećenje. Sa druge strane, kod neautonomnih materijala, proces samozalečenja je potrebno inicirati spolja – pritiskom, temperaturom, električnom energijom, itd.

2.4.1 Intrinzični materijali sa efektom samozalečenja

Intrinzično samozalečenje se oslanja na hemijsku strukturu materijala koja omogućava ponovno povezivanje molekula nakon udara [59]. U biološkim sistemima postoji savršena kombinacija kovalentnih veza i slabih veza čiji je proces raskidanja reverzibilan. Primeri koji su inspirisali prva istraživanja u oblasti samozalečenja su zarastanje rana na koži i prelomljene kosti. Međutim, za dobijanje sintetičkih intrinzičnih materijala, potrebno je proučiti i predvideti sve moguće interakcije na molekulskom nivou u materijalu. Ukoliko je potrebno dovesti dodatnu energiju sistemu za raskidanje postojeće ili formiranje nove veze, onda je taj sistem neautonoman [61]. Većina intrinzičnih sistema zahteva neku vrstu intervencije, u vidu toplote, ultraljubičastih zraka ili električne energije.

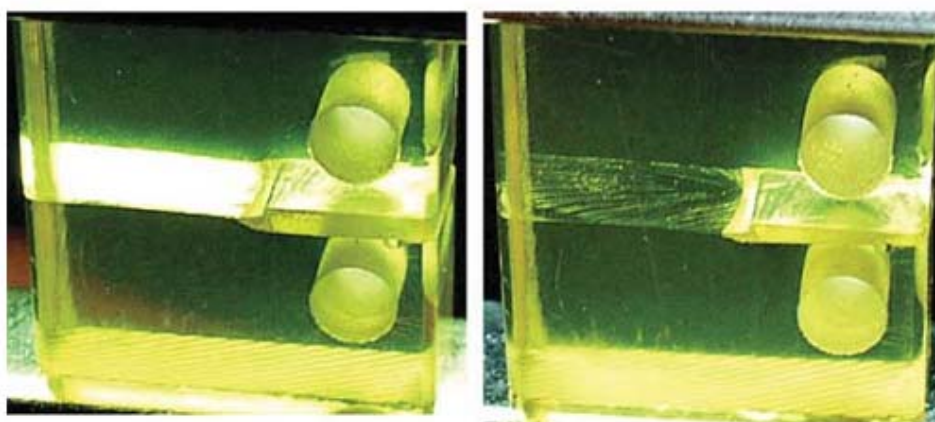


Slika 2.4 Ilustracija aktiviranja mehanohemijaskih samozalečivih materijala [73]

Jedan od pristupa pri sintezi intrinzičnih sistema za samozalečenje je dobijanje funkcionalnih grupa (mehanofore) koje aktiviraju hemijske veze apsorpcijom mehaničke energije (mehanohemija) [62-69]. Slika 2.4 ilustruje princip aktivacije mehanohemijaski samozalečivih materijala. Reaktivna vrsta koja nastane od funkcionalne grupe mora biti dovoljno stabilna dok ne nagradi novu vezu. Azo-, ciklobutanske i dihalociklopropanske mehanofore daju stabilne radikalske vrste. Najefikasnije su poslednje, kod kojih se oštećenje i samozalečenje odvijaju simultano. Jonomeri imaju sposobnost samozalečenja ukoliko se zagreju iznad T_g , jer lanci raspleteni pri mehaničkom oštećenju ponovo formiraju nekovalentne veze [70,71].

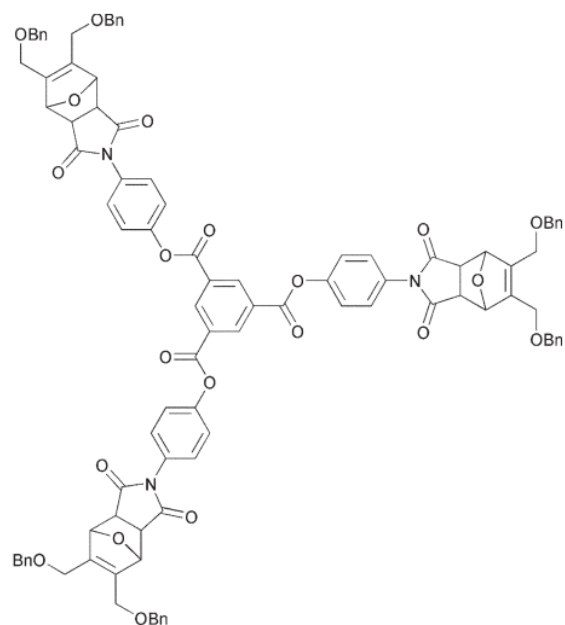
Grafen se aktivira u matrici dejstvom infracrvene svetlosti ili električnom energijom [72].

Drugi pristup se oslanja na dobijanje ili aktivaciji katalizatora na bazi rutenijum-benzilidena, paladijuma, srebra ili karbokatjona [73-76]. Osnovni nedostatak ovog pristupa je taj što katalizatori imaju polimerni rep koji otežava kretanje katalizatora kroz materijal. Treći pristup se bazira na povratnim reakcijama, od kojih su najpoznatije i najuspešnije Dils-Alderova (Diels-Alder) cikloadicija i retro Dils-Alderova reakcija [77-90].



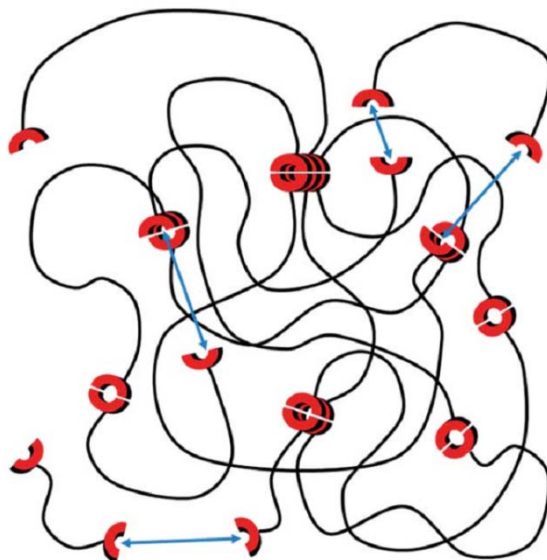
Slika 2.5 Intrinzični samozalečivi materijali bazirani na Dils-Alderovim reakcijama [77]

Na slici 2.5 prikazano je zalečenje materijala bazirano na Dils-Alderovim reakcijama, dok slika 2.6 prikazuje strukturu dendrimera koji je glavni učesnik u navedenim reakcijama. Ovom sistemu je neophodno dovođenje toplote za potpuno zalečenje. Grabsov katalizator u umreženom polibutadienu omogućava samozalečenje na sobnoj temperaturi, kao i metal-ligand kompleksi [91,92]. Materijali kod kojih nastaju vodonične veze tokom samozalečenja, obično imaju nizak modul elastičnosti i čvrstoću i važe za “meke” materijale [93-101]. Na slici 2.7 prikazan je materijal u kome dolazi do formiranja supramolekulskih struktura građenjem vodoničnih veza u poli(uretan)u.



Slika 2.6 Prvi sintetisani dendrimer [77]

Ovi sistemi tek treba da se razviju kod materijala visoke čvrstoće. Ukoliko se prevaziđe problem neautonomnosti intrinzičnih jakih materijala sa efektom samozalečenja, oni će u budućnosti predstavljati idealne materijale.



Slika 2.7 Supramolekulska struktura [95]

2.4.2 Ekstrinzični materijali sa efektom samozalečenja

Najveći izazov u oblasti materijala sa efektom samozalečenja je procesiranje autonomnih materijala sa efektom samozalečenja, bez ikakve spoljne intervencije, gde je samo mehaničko oštećenje okidač za proces zalečenja materijala [102,103]. Većina autonomnih materijala sa efektom samozalečenja je ekstrinzične prirode. Mnogi različiti pravci za ekstrinzično zalečenje su predloženi i istraženi, uglavnom fokusirani na obnavljanje termoumrežavajućih materijala koji se koriste u automobilske i avio industriji [104-106]. Mehanizam samozalečenja kod ekstrinzičnih sistema se uglavnom zasniva na polimerizaciji isceljujućih agenasa korišćenjem različitih katalizatora. Postoji nekoliko vrsta mehanizama dostave komponenata za zalečenje:

- mikrokapsulama,
- šupljim vlaknima,
- mikrovaskulama,
- koaksijalnim elektropredenim vlaknima.

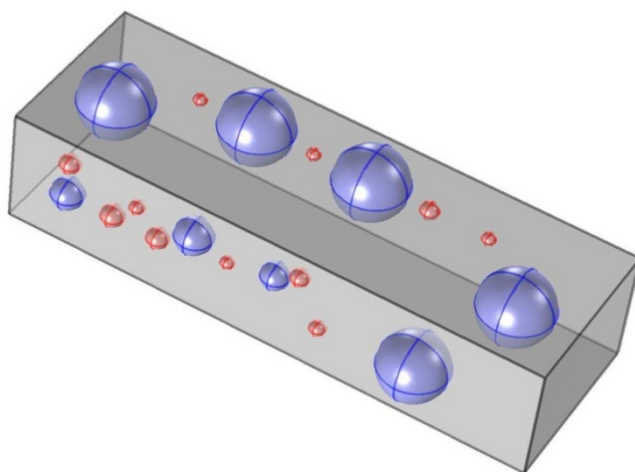
2.4.2.1 Sistemi sa mikrokapsulama

Mikroinkapsulacija je proces obuhvatanja čvrstih čestica, kapljica tečnosti ili gasova omotačem koji ih štiti od spoljašnje sredine [107-109]. Krajnji proizvod procesa mikroinkapsulacije naziva se jezgro-omotač mikrokapsula. One mogu biti sferne ili nepravilnog oblika. Raspon veličina je od nanometarskog do mikrometarskog reda veličine. Agensi zalečenja u vidu monomera ili katalizatora koje sadrže mikrokapsule, koriste se za dizajniranje polimernih kompozita sa efektom samozalečenja. U prvim istraživanjima korišćeni su mikroinkapsulirani agensi za samozalečenje u poliestarskoj matrici, ali su se pokazali neuspešnim u praktičnoj proizvodnji materijala sa efektom samozalečenja. Za razliku od njih, nekoliko sistema sa mikrokapsulama se pokazalo uspešnim. Najrasprostranjenije su mikrokapsule napravljene od poli(urea-formaldehid)a (PUF), poli(melamin-urea formaldehid)a (MUF) i poli(melamin formaldehid)a (PMF), zbog lakoće procesiranja i dobre termičke stabilnosti [110-120]. Kao monomeri se najčešće koriste diciklopentadien (DCPD), dvokomponentni epoksidi, 5-etiliden-2-norbornen (ENB) i ciklookten, koji se nalaze u unutrašnjosti mikrokapsula [121-126].

Najefikasnijim su se pokazale reakcije polimerizacije na bazi otvaranja prstena i metateze (eng. ring opening metathesis polymerization - ROMP), umrežavanje epoksida i reakcija polikondenzacije.

Reakcija polimerizacije na bazi otvaranja prstena i reakcije metateze

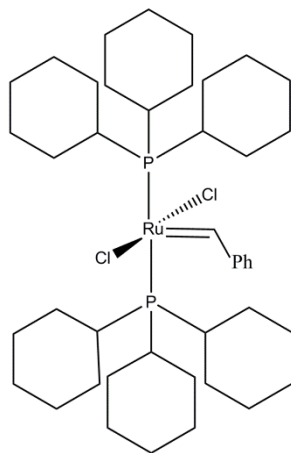
Prvu praktičnu demonstraciju materijala sa efektom samozalečenja izveo je 2001. godine prof. Skot Vajt (Scott White) sa svojim saradnicima, ostvarivši 75% početne čvrstoće materijala nakon 48 sati na sobnoj temperaturi [1]. Metoda je bila bazirana na korišćenju Grabsovog katalizatora prve generacije i DCPD smeštenog u PUF mikrokapsulama. Formirani poli(diciklopentadien) (PDCPD) poseduje dobra mehanička svojstva i otpornost prema spoljašnjim uslovima [127-129]. Na slici 2.8 prikazana je ilustracija sistema sa jezgro-omotač DCPD-PUF mikrokapsulama (ljubičaste sfere) i nezaštićenim Grabsovim katalizatorom (crvene sfere).



Slika 2.8 Ekstrinzični sistem sa mikrokapsulama

Varijacije ove metode, bazirane na istoj ili sličnim reakcijama, stekle su veliku popularnost tokom godina i posvećena im je najveća pažnja istraživača do sada [130-135]. Sistem koji se sastoji od DCPD u mikrokapsulama i Grabsovog katalizatora pokazao je veliku efikasnost u termoumrežavajućim polimerima. Mikrokapsule koje sadrže diciklopentadien pucaju prilikom udara i sredstvo za zalečenje ističe reagujući sa Grabsovim katalizatorom dispergovanim u matrici, polimerizuje i zaceljuje prslinu.

Slika 2.9 prikazuje Grabsov katalizator prve generacije. Polimerizacija se vrši reakcijama otvaranja prstena i reakcijama metateze, dajući PDCPD kao finalni proizvod.



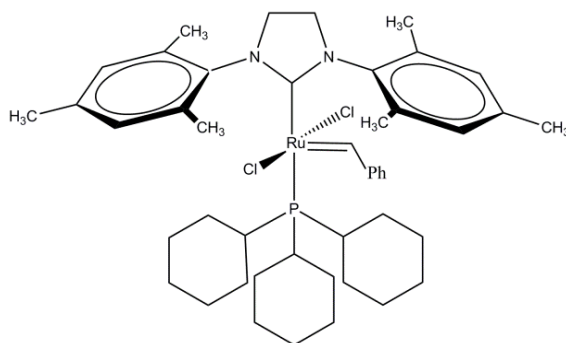
Slika 2.9 Grabsov katalizator prve generacije – G1

Ovaj sistem je uspešno primenjen na kompozitima ojačanim vlaknima, gde je primećen efekat zalečenja nakon delaminacije [136-140]. Takođe, kapsule su nanošene na sama vlakna za ojačavanje, u cilju zalečenja na međufaznoj površini između vlakana i matrice.

Iako G1 pokazuje dobru termičku stabilnost, visoku selektivnost, toleranciju prema različitim funkcionalnim grupama i u poređenju sa drugim katalizatorima ima najbolji odnos svojstava u odnosu na cenu, takođe je poznato da reaguje sa prekursorima epoksida i aminima koji se koriste kao učvršćivači, čime gubi sposobnost da katalizuje polimerizaciju tečnog monomera za samozalečenje [141,142]. Ispitivani su različiti vidovi zaštite katalizatora, ali do sada, nijedan od njih nije bio dovoljno efikasan. Katalizator se ne disperguje dobro u epoksidima, tako da je samo nekoliko relativno velikih čestica katalizatora izloženo naprsnuću kada se koriste male količine katalizatora. Ova slaba disperzija katalizatora dovodi do pucanja u oblasti gde nema katalizatora da polimerizuje diciklopentadien i zalečenje je nepotpuno. Takođe, učvršćivač za epoksid baziran na dietilentriaminu, destruktivno deluje na Grabsov katalizator smanjujući količinu katalizatora koji je dostupan za proces zalečenja. Voštane mikrosfere se mogu koristiti za zaštitu i dispergovanje G1 ravnomerno kroz celu epoksidnu matricu [3]. Međutim, da bi došlo do zalečenja kada se diciklopentadien

oslobodi iz mikrokapsule, on mora da rastvori vosak, otpusti katalizator i polimerizuje da zaleći pukotinu. Voštane mikrosfere koje sadrže G1 ne trpe visoke temperature procesiranja i eksploatacije kojima su izloženi epoksidi. Takođe, povećanje koncentracije voštanih sfera dovodi do pogoršanja mehaničkih svojstava kompozita. Drugi vid zaštite katalizatora je korišćenjem PS sfera [143,144]. Polimerom zaštićene čestice katalizatora mikronske veličine su napravljene uparavanjem rastvarača iz emulzije slično metodama koje se koriste za proizvodnju uređaja za dostavu lekova. Polimerne čestice napravljene korišćenjem ove metode su mikronskog reda veličine i manje, uz postizanje dobre disperzije. Pored toga, polimerne čestice su potencijalno stabilnije od voska na svim temperaturama dok se još rastvaraju u diciklopentadienu. Međutim, sfere polistirena ne obezbeđuju dovoljnu zaštitu kada su čestice izložene agensima zalečenja (dietilentriamina) u epoksidnom sistemu. Kada su inkorporirane u smolu, menjaju boju od ljubičaste do žute, što ukazuje na deaktivaciju dejstvom amina. Kombinacija PS i silike pruža dobru zaštitu od amina, ali su rezultati ispitivanja efikasnosti samozalečenja pokazali vrlo malo samozalečenje. Visoka cena katalizatora je još jedna mana ovih sistema.

Pored Grabsovog katalizatora prve generacije, koriste se i drugi katalizatori [145-155]: Grabsov katalizator druge generacije (G2) prikazan je na slici 2.10.



2.10 Grabsov katalizator druge generacije – G2

Nove generacije katalizatora pokazuju veću temperaturnu stabilnost, sa radnim temperaturama do 180 °C. Takođe, pokazuju i veću aktivnost u odnosu na G1. Velika aktivnost može predstavljati problem ukoliko se reakcija polimerizacije odvija previše brzo, ostavljajući deo monomera zarobljen u nastalom polimeru. G2 takođe pokazuje osetljivost na amine, gradeći komplekse neaktivne na sobnoj temperaturi. Iako su

efikasniji u poređenju sa G1, katalizatori novije generacije imaju manje šanse da budu komercijalizovani zbog izuzetno visokih cena. Najnovija istraživanja ukazuju na to da G2 nije stereospecifičan, dok G1 jeste, što je njegova prednost ukoliko se želi materijal kontrolisane konfiguracije.

Katalizatori na bazi volframa omogućuju rad na višim temperaturama (do 275 °C), kao i dobijanje termički stabilnijeg, linearnog PDCPD [156].

Kao zamena za DCPD upotrebljava se ENB, čija je prednost veća reaktivnost u prisustvu katalizatora [157,158]. I pored ove prednosti, DCPD je bolje rešenje kada je potrebno dobiti čvršći materijal jer je struktura umreženih lanaca dobijenih od ENB slabija od linearnih i umreženih PDCPD. Kao potencijalno rešenje, mogu se inkapsulirati smeše ova dva jedinjenja.

Izrada kompozita sa mikrokapsulama obuhvata dve faze: mikrokapsulaciju agenasa samozalečenja i implementaciju kapsula u matricu.

Poznate tehnike mikrokapsulacije daju stabilne mikrokapsule. Istraživaci tim sa Urbana Illinois Univerziteta, predvođen profesorom Skotom Vajtom, dao je najveći doprinos u svim segmentima oblasti samozalečenja, pa i u mikrokapsulaciji [1]. Oni su sintetisali mikrokapsule *in situ* polimerizacijom ulje-u-vodi, čiji su zidovi od PUF. U kapsule je ubačen monomer DCPD tokom polimerizacije. Ovaj metod su kasnije preuzeli mnogi istraživači. Na isti način napravljene su mikrokapsule od PUF čije jezgro čine ENB i oktaciklodien. MUF mikrokapsule se koriste za inkapsulaciju dvokomponentnih epoksida. Takođe, napravljene su i mikrokapsule od PMF. Kod *in situ* polimerizacije u emulziji ulje-u-vodi, brzina mešanja je kritični parametar za veličinu mikrokapsula. U cilju smanjenja veličine kapsula Blajzik (Blaiszik) i saradnici su koristili ultrasonikaciju [110]. Kao rezultat toga, nastale su kapsule nanometarskog reda veličine (220 nm). Vezivanjem nanočestica ili ugljeničnih nanocevi za zid omotača može omogućiti smanjenje prečnika i neravnina.

Druga faza izrade kompozita sa mikrokapsulama podrazumeva implementaciju mikrokapsula u matricu. U ovoj fazi je neophodno proveriti da li se omotač mikrokapsula urušava pri procesiranju. Testiranje mehaničke čvrstoće PUF mikrokapsula pokazalo je da su dovoljno jake za umešavanje u epoksidnu matricu [159]. Neophodno je obezbediti dobru kompatibilnost između zidova kapsula i matrice, tako da jake interakcije između njih omoguće pucanje kapsule pri mehaničkom

oštećenju. U suprotnom će se mikrokapsula odvojiti od matrice bez pucanja i monomer neće moći da isteče do prsline. Svi navedeni materijali za izradu mikrokapsula imaju jake interakcije sa epoksidnom matricom, te je omogućeno njihovo pucanje.

Uticao implementacije mikrokapsula na mehanička svojstva matrice je od velike važnosti i takođe je povezan sa interakcijama između zidova mikrokapsula i matrice. Utvrđeno je da zatezna čvrstoća i modul elastičnosti epoksidnog kompozita sa DCPD-PUF mikrokapsulama rastu u odnosu na čist epoksid [160].

Veličina kapsula ima uticaja na žilavost kompozita ojačanog vlaknima, utvrđeno je da međulaminatna žilavost kompozita raste sa smanjenjem veličine kapsula [161]. Što se tiče uticaja različitih vrsta kapsula i punjenja, pokazano je da sastav nema nekog uticaja na mehanička svojstva kompozita.

Efikasnost sistema sa mikrokapsulama uglavnom zavisi od vrste matrice koja se koristi i veličine prsline. Sistemi sa mikrokapsulama su uglavnom predviđeni za prsline malog promera. Takođe, u kompozitima sa mikrokapsulama nije omogućeno ponavljanje procesa samozalečenja. Materijali koji u sebi sadrže G1 pokazuju efikasnost samozalečenja od 75% pa do blizu 100%, u zavisnosti od koncentracije katalizatora prema monomeru. S obzirom na to da efikasnost znatno zavisi od količine upotrebljenog katalizatora, ovi sistemi iziskuju velike troškove. Takođe, kao što je napomenuto, G1 je potrebno zaštititi od spoljašnjih uticaja u cilju povećanja efikasnosti samozalečenja. Katalizatori novije generacije obezbeđuju veću efikasnost i kraće vreme potrebno za zalečenje. Hovejda-Grabs (Hoveyda-Grubbs) katalizator pokazuje visoku efikasnost kada se sistemu dovede toplota. Njegova stabilnost prema aminima je znatno veća od G1 [146]. Međutim, njegova cena je za red veličine veća od cene G1 pa je mala verovatnoća da će biti komercijalizovan.

Mehanizam samozalečenja ne daje u potpunosti uvid u efikasnost sistema za samozalečenje. Postoje različiti faktori koji utiču na efikasnost samozalečenja. Već je napomenuto da veličina mikrokapsula, debljina njihovih zidova i nepravilnost utiču na mogućnost samozalečenja. Veće kapsule obezbeđuju veću količinu agenasa za samozalečenje, a tanji zidovi mikrokapsula lakše pucanje. Disperzija mikrokapsula je bitan faktor jer diktira dostupnost agenasa na mestu stvaranja prsline. Na primeru sistema sa Grabsovim katalizatorom i DCPD pokazalo se da odnos agenasa utiče na efikasnost samozalečenja [1]. Mnogi sistemi ne pokazuju visoku efikasnost na sobnoj

temperaturi, ali na povišenim temperaturama mogu dostići efikasnost blizu 100%. Vreme potrebno za samozalečenje varira od 48 sati do nekoliko sekundi, u zavisnosti od prirode reakcija koje se odvijaju pri samozalečenju.

Dvokomponentni epoksidi

Pored sistema na bazi ROMP reakcije, sistemi bazirani na epoksidu i rastvaračima ili umreživačima pokazuju veliki potencijal zbog visoke efikasnosti samozalečenja i blagih uslova potrebnih za samozalečenje. U nekoliko nezavisnih studija, postignuta je efikasnost samozalečenja od preko 100% korišćenjem ovih sistema. Takođe, ovim sistemima može biti dovoljno nekoliko sekundi za postizanje potpunog zalečenja. Inkapsulacija umreživača i smole se pokazala uspešnom za dobijanje kompozita sa efektom samozalečenja, nudeći veću kompatibilnost sa matricom u poređenju sa cikličnim dienima [162-169]. Kombinovanjem rastvarača i smole u mikrokapsulama poboljšava se tečenje smole kroz matricu i ubrzava reakcija umrežavanja [170,171]. Poslednjih godina raste popularnost ovih sistema zbog niske cene komponenata. Mana ovih sistema je što u većem broju slučajeva zahtevaju zagrevanje u cilju dobijanja materijala optimalnih mehaničkih svojstava, odnosno, nisu autonomni. Juan (Yuan) i saradnici su u mikrokapsule stavljali epoksid i merkaptane i postignuti su odlični rezultati već pri manjim koncentracijama agensa za samozalečenje [172,173]. Da bi se ispunili kriterijumi visoke tečljivosti i brzog očvršćavanja u ovom sistemu, korišćena je epoksidna smola niske viskoznosti i visoke aktivnosti, dok su polimerizujuća komponenta i merkaptan zajedno sa katalizatorom aminom (benzil dimetilamin) niskotemperaturni sistem za učvršćivanje. Merkaptan je vrlo aktivan i nema mnogo polimera koji bi mogli da ga inkapsuliraju, stoga je odabran melamin-formaldehid kao materijal za omotač kapsule, jer je inertan prema merkaptanu. Za proizvodnju mikrokapsula sa merkaptanom i aminskim katalizatorom, primenjen je inovativni pristup infiltracije katalizatora u gotove mikrokapsule sa merkaptanom. Korišćene su dve vrste smola. Jedna je diglicidil estar bisfenola A, a druga diglicidil tetrahidro-*o*-ftalat. Takođe, korišćena su dva učvršćivača: dietilentriamin (DETA) i pentaeritritol tetrakis(3-merkaptopropionat) (PETMP). Napravljene su mikrokapsule sa smolom (diglicidil tetrahidro-*o*-ftalat) i mikrokapsule sa učvršćivačem (pentaeritritol tetrakis(3-merkaptopropionat)). Treba napomenuti da mikrokapsule mogu da formiraju vodonične

veze sa matricom usled postojanja polarnih grupa (amin i hidroksilna) na njihovim melamin-formaldehidnim ljuskama. Jake interakcije između mikrokapsula i matrice obezbeđuju prodiranje prsline kroz inkapsulirani agens zalečenja. Kumar i saradnici ubacili su u kapsule epoksid i $\text{CuBr}_2(2\text{-MeIm})_4$ u ulozu isceljujućeg agensa, ali ovaj sistem zahteva zagrevanje na $130\text{ }^\circ\text{C}$ da bi došlo do samozalečenja, što ga čini neautonomnim [56]. Jin (Yin) i saradnici koristili su bisfenol A epoksid ojačan pletenim staklenim vlaknima kao matricu sa dodatkom $\text{CuBr}_2(2\text{-MeIm})_4$, a u mikrokapsule od urea-formaldehida ubacili su epoksid i $\text{CuBr}_2(2\text{-MeIm})_4$ [174].

Reakcije polikondenzacije

Mehanizam na bazi funkcionalizovanih poli(dimetilsiloksan)a (HOPDMS) i poli(dietoksisiloksan)a (PDE) pokazuje potencijal u termoplastičnim elastomerima, iako je efekat samozalečenja niži u poređenju sa sistemom koji je baziran na ROMP reakcijama [175].

Proteklih godina je postignut veliki napredak u teorijskom izučavanju sistema sa mikrokapsulama, njihovom unapređenju i potencijalnom korišćenju za zalečenje prsline većih dimenzija. Razni pristupi su predloženi, kako za termoumrežavajuće, tako i za termoplastične polimerne matrice [176-193]. Sistemi sa mikrokapsulama su još uvek u fokusu istraživanja jer za sada nude najbolji odnos efikasnosti zalečenja i jednostavnosti procesiranja.

2.4.2.2 Sistemi sa šupljim vlaknima

Postupak samozalečenja na bazi mikrokapsula ima veliki nedostatak u postizanju potpunog i/ili višestrukog zalečenja kao što je ograničena količina komponenata za zalečenje. Višestruko zalečenje je moguće samo kada je posle prvog zalečenja komponenta za zalečenje dostupna u matrici u višku. Kerolin Draj (Carolyn Dry) je sa saradnicima pionir u razvoju šupljih vlakana punjenim agensima za samozalečenje, koja su pokazivala potencijal u rešavanju ovog problema [194,195]. Prva upotreba ovog sistema bila je u cementnim materijalima. Vlakna su služila za zalečenje prsline i sprečavanje korozije. Kasnije je upotreba ovog sistema proširena na polimerne materijale, ali su u tom segmentu postigli ograničen uspeh koristeći ovaj pristup.

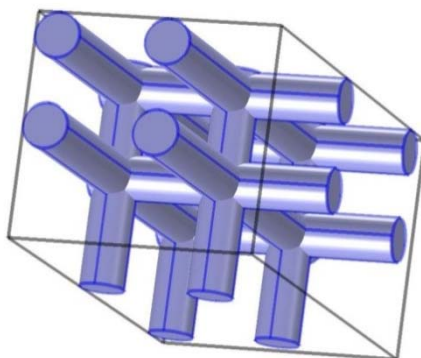
Mehanizam samozalečenja se bazira na isticanju monomera iz metalnih cevčica ili staklenih zrna do prsline i *in situ* polimerizaciji u prslini. Korišćene komponente samozalečenja su se uglavnom sastojale od cijanoakrilata ili dvokomponentnih epoksida. Motuku (Motuku) i saradnici su ugradili kapilare velikog prečnika u smolu. Kao agense samozalečenja koristili su vinil estre i epoksi prekursori bazirane na bisfenolu A i ispitivanja su vršili u vinilestraskoj ili epoksidnoj matrici ojačanoj staklenim vlaknima [196]. Komponente su se nalazile uglavnom u borosilikatnom staklu. Međutim, taj pokušaj je takođe bio neuspešan jer su kapilare velikog prečnika uticale na mikrostrukturu i ponašanje pri udaru kompozita, ponašajući se kao koncentratori napona. Blej (Bleay) i saradnici su koristili manja šuplja staklena vlakna (Hollex-ova vlakna) ispunjena cijanoakrilatima ili epoksidnom smolom [197]. Problem se pojavio već pri punjenju kapilara malog prečnika, čak i uz korišćenje vakuumske tehnike punjenja. Takođe, kompozitni sistemi bazirani na ovim ispunjenim staklenim vlaknima nisu imali mogućnost dostave smole u pukotinu zbog korišćenja visoko viskoznih epoksidnih smola, pa ni zalečenje nije bilo efikasno. Brzina reakcije umrežavanja je premašivala brzinu difuzije komponenata, prouzrokujući stvaranje zarobljenih neproreagovalih agenasa. Problem su pokušali da reše razređivanjem smole korišćenjem acetona, ali je to dovelo do zadržavanja acetona u uzorku nakon samozalečenja. Bond i saradnici su pokazali da kompozitni paneli pripremljeni primenom šupljih vlakana koja sadrže komponente za zalečenje mogu značajno povratiti početnu savojnu čvrstoću [198,199]. Pang (Pang) i saradnici su ređali slojeve epoksidne matrice sa staklenim vlaknima (E-staklo) i epoksidne matrice sa šupljim staklenim vlaknima u kojima se nalazio isceljujući agens [200]. Redosled ređanja je bio takav da je učvršćivač mogao da iscure u neumreženu matricu. Agens se sastojao od epoksidnog prekursora na bazi bisfenola A i acetona. Savojna čvrstoća se ovim efektom oporavlja ali je problem u trajanju jer smola vremenom degradira. Takođe, dodatak acetona menja strukturu makromolekula i inhibira umrežavanje. Ovaj sistem je dao zadovoljavajuće rezultate na niskim temperaturama.

Sistemi za samozalečenje bazirani na šupljim punjenim vlaknima nude mogućnost korišćenja različitih metoda aktivacije smole, veću količinu komponente za zalečenje oštećenja, kao i vizuelni pregled oštećene regije. Pored navedenih prednosti, ovaj pristup ima sledeće nedostatke: vlakna moraju da se prelome da bi se oslobodila

komponenta za zalečenje, mora da se koristi smola niske viskoznosti da bi se napunila vlakna i obezbedilo isticanje agenasa u prslinu.

2.4.2.3 Sistemi sa mikrovaskulama

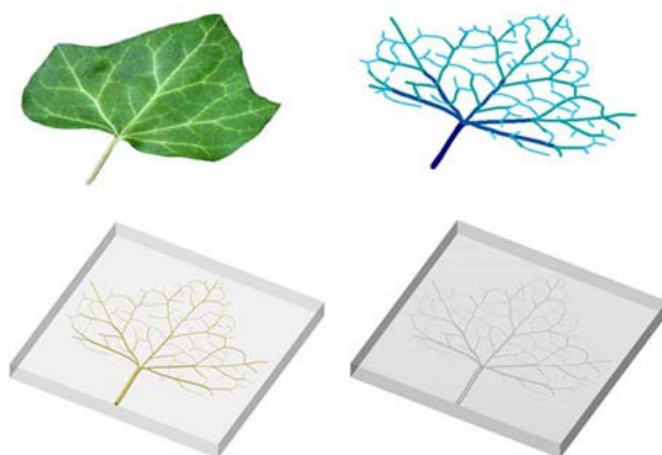
Da bi se prevazišle poteškoće u lošem snabdevanju komponente za zalečenje u mikrokapsulama na bazi koncepta samozalečenja, drugi pristup sličan biološkom vaskularnom sistemu mnogih biljaka i životinja istražio je Vajt sa saradnicima. U biološkim sistemima, samozalečenje je obezbeđeno putem vaskularnog sistema kojim na mesto povrede dotiču biološke komponente neophodne za zalečenje. Poslednjih godina su se pojavili pokušaji oponašanja ovog sistema, kreiranjem mikrovaskularnih mreža sa agensima za samozalečenje. Ovaj pristup se oslanja na centralizovanu mrežu (mikrovaskularna mreža) za kontinualnu distribuciju komponente za zalečenje u polimerne sisteme. Na slici 2.11 je prikazana šema mikrovaskularne mreže.



Slika 2.11 Pojednostavljena šema 3D mikrovaskularne mreže

Prvi sistemi koji su podsećali na vaskularni, zapravo su bili sistemi sa šupljim staklenim vlaknima u kojima su se nalazili monomeri ili dvokomponentni epoksidi [194]. Oni se danas posmatraju kao jednodimenzione (1D) vaskularne mreže. Prve trodimenzione mreže (3D) razvio je tim profesora Vajta [201-205]. Mehanizam samozalečenja je baziran na Grabsovom katalizatoru i monomeru DCPD i prvi je pokazao sposobnost zalečenja u više ponovljenih ciklusa oštećenja. Arhitektura mikrovaskularnog sistema je u obliku premaza na supstratu. Problem sa navedenim sistemom je očvršćavanje Grabsovog katalizatora nakon nekoliko ciklusa te on postaje neupotrebljiv. Iz tog

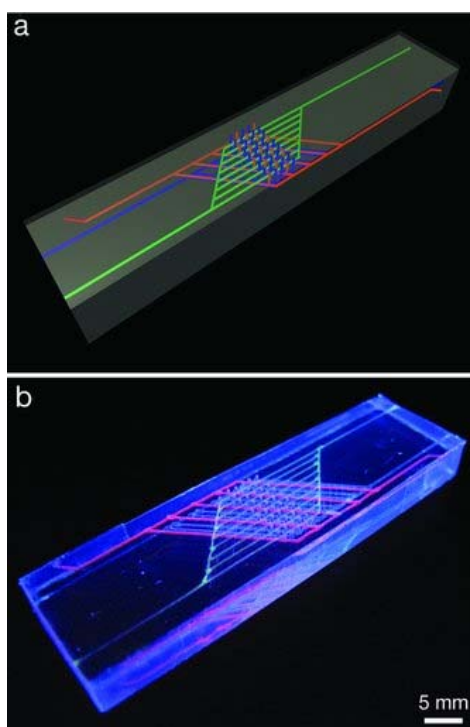
razloga su napravljeni sistemi sa dvokomponentnim epoksidima [202]. Prvobitno su napravljene dve nezavisne interpenetrirajuće 3D mreže sastavljene od PVC cevčica unutrašnjeg prečnika 1,5 mm. Međutim, ove mreže nisu dale zadovoljavajuće rezultate, jer je na određenim mestima dolazilo do isticanja samo jedne komponente a došlo je do raslojavanja u uzorcima [206]. Drugi pristup je stavljanjem žrtvenog kalupa u matricu dok ona ne očvrstne, a potom se kalup ukloni ostavljajući šupljine za agense samozalečenja. Koristi se takozvano “bežeće organsko mastilo”, sačinjeno od ugljovodonika niske i visoke molske mase. Tehnikom 3D štampanja se pravi kalup koji se smrzava na $-70\text{ }^{\circ}\text{C}$ pre uvođenja matrice. Kada se završi umrežavanje matrice, uzorak se zagreva i mastilo se odvodi vakuumom. Ovakvi sistemi su pokazali sposobnost samozalečenja u 10 do 30 ciklusa, dok efikasnost varira od 40% do blizu 100%. Nedostatak ovog pristupa je taj što mogu da se koriste samo epoksidi koji očvršćavaju na niskim temperaturama.



Slika 2.12 Šematski prikaz pravljenja mikrovaskularne mreže koja oponaša venski sistem lista [207]

Vili Vu (Willie Wu) je u svom radu predstavio mikrovaskularnu mrežu koja oponaša venski sistem lista (slika 2.12) [207]. Tuhi (Toohey) i saradnici su napravili mikrovaskularni sistem sa tri nezavisne interpenetrirajuće mreže, od kojih su dve sadržale komponente epoksida za samozalečenje, dok se u trećoj nalazio fluid za zagrevanje sa ciljem ubrzavanja reakcije umrežavanja između komponenata epoksida

[208]. Utvrđeno je da sa porastom temperature fluida, znatno raste brzina reakcije umrežavanja kao i efikasnost samozalečenja. Šema ovog sistema, prikazana je na slici 2.13. Takođe, korišćena je i polilaktidna kiselina umesto ugljovodonika kao “bežeće organsko mastilo”, jer može potpuno da depolimerizuje i ispari na visokim temperaturama (280 °C). Međutim, visokotemperaturni uslovi pod kojima se odvija proces isparavanja pogoršavaju svojstva materijala domaćina [209]. Dodavanjem katalizatora na bazi Sn polimeru pri 3D štampanju, ubrzava se depolimerizacija PLA i snižava neophodna temperatura za 100 °C [210].



Slika 2.13 Mikrovaskularni sistem sa tri nezavisne interpenetrirajuće mreže [208]

Nedavno su napravljene mreže u kojima se odigravaju reakcije u dva stupnja – prvi je želiranje sa ciljem ispunjavanja nastale prsline, a drugi očvršćavanje i povraćaj mehaničke čvrstoće materijala [211]. Treći pristup dobijanja žrtvenih vlakana je procesom elektropredenja, o kome će detaljnije biti reči u sledećem odeljku. Litografija se pokazala dobrom metodom za formiranje mikrovaskularnih mreža u matrici [212]. U nekim istraživanjima, korišćen je želatin kao žrtveni materijal za formiranje šestougaonih struktura u obliku košnice. Ova metoda počinje izgradnjom matrice vaskularne mreže, a potom se obrazac reprodukuje, korišćenjem supstrata napravljenog

od stakla ili pre-oksidovanog PDMS, formirajući “negativnu” verziju strukture supstrata. Šupljine u supstratu su napunjene želatinom. Nakon očvršćavanja, želatin je uklonjen i integrisan u hidrogel, koji se potom zagreva da bi se otopio integrisani želatin. Po uklanjanju želatina, u hidrogelu ostaje mikrovaskularna mreža. Prečnik kanala može biti i do 6 μm . Elektrostatičko pražnjenje je verovatno najbrži metod izgradnje mikrovaskularnih mreža sličnih onima u prirodi [213]. Zračenjem PMMA korišćenjem elektronskog snopa nagomilava se naelektrisanje u polimeru. Pri uzemljenju polimera dolazi do rapidnog pražnjenja i varničenja sličnog munji, koje rezultira stvaranjem mikrovaskularne mreže u polimeru. Iako je ovaj proces atraktivan, još uvek nije dovoljno istražen i ne pruža mogućnost kontrolisanja strukture nastale mreže, a može izazvati i oštećenja samog polimera.

Glavni motivi za dizajniranje mikrovaskularnih mreža leže u ponovljivosti samozalečenja i poboljšanju samozalečenja kod kompozita ojačanih vlaknima. Sama efikasnost ovih sistema još uvek nije dovoljno visoka. Nekoliko faktora utiče na efikasnost mikrovaskularnih sistema za samozalečenje. Veličina i hrapavost kanala mreže određuju efikasnost proticanja fluida kroz mrežu, dok struktura mreže treba da obezbedi dostupnost agenasa za samozalečenje po celoj zapremini. Temperatura i vreme samozalečenja treba da budu prilagođeni operativnim uslovima materijala. Pritisak unutar mreže diktira brzinu isticanja fluida iz nje prilikom mehaničkog oštećenja materijala, kao i na efikasnost mešanja agenasa na mestu zalečenja.

Proces izrade materijala sa mikrovaskularnim sistemom je kompleksan i veoma je teško dobiti sintetičke materijale za praktičnu upotrebu. Iako navedeni sistemi još uvek ne pokazuju svoj pun potencijal, definitivno otvaraju vrata ka snu o približavanju savršenim biološkim sistemima.

2.4.2.4 Sistemi sa elektropredenim koaksijalnim vlaknima

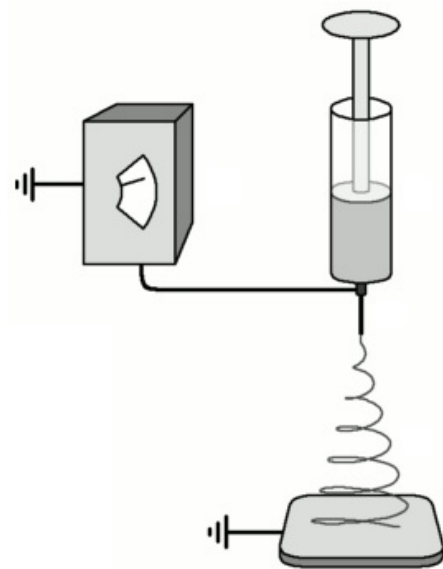
Tehnika elektropredenja

Elektropredenje predstavlja jednostavnu, ekonomski isplativu tehniku koja omogućava dobijanje kontinualnih vlakana, prečnika od mikrometarskog do nanometarskog reda veličine [214-218]. Submikronska vlakna dobijena ovim postupkom veoma je teško dobiti korišćenjem uobičajenih tehnika za izvlačenje vlakana. Takođe, vlakna dobijena

elektropredenjem imaju manje pore i veće površine u odnosu na regularna vlakna, i već su uspešno se implementirana na raznim poljima [219]. Elektropredenje se može vršiti iz rastopa ili rastvora i time omogućava korišćenje širokog spektra polimernih materijala za procesiranje [220]. Nanovlakna formirana elektropredenjem imaju izuzetno visok odnos površine naspram zapremine, uniformnu poroznost, rastegljivost koja omogućava dobijanje različitih oblika, kao i mogućnost kontrolisanja sastava nanovlakana sa ciljem postizanja željenih svojstava i funkcionalnosti.

Formiranje vlakana vrši se primenom elektrostatičke sile na polimerni rastvor ili rastop, pa tako proizvedena vlakna imaju manji prečnik i veću površinu u odnosu na vlakna dobijena korišćenjem uobičajenih procesa izvlačenja vlakana. Napon od nekoliko desetina kilovolta je neophodan da pokrene proces formiranja vlakana elektropredenjem. Većina polimera se rastvara u rastvaračima pre procesa elektropredenja dok ne formiraju homogeni rastvor. Polimerni fluid se zatim uvodi u kapilarnu cev za elektropredenje. Kod procesa elektropredenja, polimerni rastvor koji se održava pomoću sopstvenog površinskog napona na kraju kapilarne cevi podvrgnut je električnom polju, električno naelektrisanje je indukovano na površini tečnosti dejstvom električnog polja. Proces je baziran na principu odbojnih električnih sila koje moraju da nadjačaju slabije sile površinskog napona naelektrisanog polimernog rastvora. Kada primenjeno električno polje dostigne kritičnu vrednost, odbojne električne sile prevazilaze sile površinskog napona i naelektrisani mlaz rastvora biva izbačen iz vrha mlaznice, mlaza velikom brzinom putuje kroz prostor između kapilarnog vrha i kolektora što dovodi do isparavanja rastvarača, ostavljajući za sobom polimer na kolektoru.

Postoje dva standardna uređaja za elektropredenje, vertikalni i horizontalni. Na slici 2.14 prikazana je šema vertikalnog uređaja za elektropredenje.



Slika 2.14 Šema vertikalno postavljenog uređaja za elektropredenje

Elektropredenje se uglavnom izvodi na sobnoj temperaturi pod atmosferskim uslovima. Sistem za elektropredenje čine tri glavne komponente: izvor visokog napona, mlaznica (npr. vrh pipete, igle) i uzemljeni kolektor (metalni ekran, ploča ili rotirajući cilindar). Ovaj sistem koristi izvor visokog napona za ubacivanje naelektrisanja određene polarosti u polimerni rastvor ili rastop, koji je potom odvučen ka kolektoru suprotnog naelektrisanja.

Proces elektropredenja se odigrava pod uticajem nekoliko parametara - parametri rastvora, procesni parametri i ambijentalni parametri [221].

U najvažnije parametre rastvora spadaju:

- molekulska masa i viskoznost,
- površinski napon rastvora,
- provodljivost rastvora,
- dielektrični efekat rastvora.

Procesne parametre čine:

- primenjeni napon,
- protok rastvora,

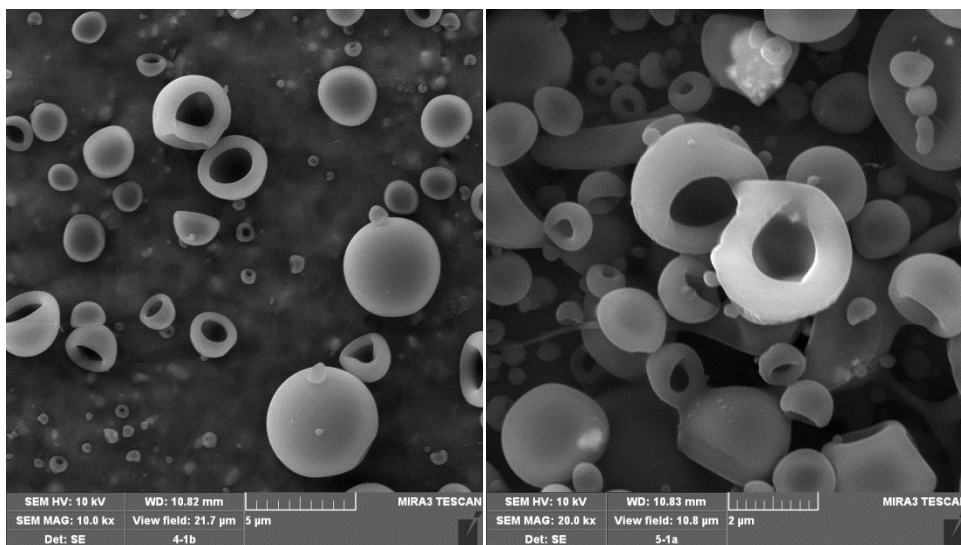
- vrsta kolektora,
- prečnik igle,
- rastojanje između vrha mlaznice i kolektora.

Svaki od ovih parametara značajno utiče na morfologiju vlakana dobijenih elektropredenjem i odgovarajućim podešavanjem ovih parametara dobijaju se nanovlakna željenih prečnika i morfologije [222]. Pored ovih promenljivih, ambijentalni parametri obuhvataju vlažnost i temperaturu okruženja, što igra važnu ulogu u određivanju morfologije i prečnika elektropredenih nanovlakana.

Parametri rastvora

- Molekulska masa i viskoznost

Najveći uticaj na rezultat procesa elektropredenja imaju parametri rastvora [223]. Da bi se formirala vlakna tokom elektropredenja, rastvoreni polimer mora imati dovoljnu molsku masu, a sam rastvor zadovoljavajuću viskoznost. Pri izletanju mlaza polimernog rastvora iz igle, polimerni lanci bivaju rastegnuti na putu do kolektora. Prepletaji polimernih lanaca sprečavaju raspadanje mlaza i obezbeđuju kontinualni tok. Broj prepletaja polimernih lanaca je uslovljen molekulskom masom polimera, a samim tim i viskoznost rastvora, jer ona direktno zavisi od količine prepletaja. Pored odabira polimera odgovarajuće molske mase, viskoznost rastvora se može povećati i povećanjem koncentracije polimera u rastvoru, koja će obezbediti dovoljan broj prepletaja lanaca [224]. U slučaju da nema dovoljno prepletaja, neće nastati vlakna, već zrna. Na slici 2.15 prikazana su zrna nastala korišćenjem rastvora PMMA niske koncentracije koja nije obezbedila dovoljno preplitanje lanaca. Rezultat su hemisferične šuplje strukture koje takođe mogu naći svoju primenu kao ojačanje ili nosači aktivnih komponenata. Kada je viskoznost dovoljno visoka, naelektrisanje mlaza može u potpunosti da rastegne rastvor, čime se obezbeđuje ravnomerna rasprostranjenost rastvarača po polimeru na samom mlazu. Interakcije između rastvora i naelektrisanja na mlazu određuju raspodelu prečnika vlakana [225].



Slika 2.15 Čist PMMA rastvoren u smeši DMF/THF (6 mas%) dobijen tehnikom elektropredenja korišćenjem protoka od 5 ml/h [224]

S obzirom na to da se za elektropredenje koriste homogeni rastvori, korisno je predviđanje rastvorljivosti i disperzije supstance u rastvoru. Konoli (Conolly) se prvi bavio analitičkim utvrđivanjem kontaktne površine između rastvorka i rastvarača [226]. Konolijeva površina predstavlja kontaktnu površinu sastavljenu od van der Valsovih sfera, po kojoj se kreće teorijski rastvarač radijusa $1,4 \text{ \AA}$. Površina dostupna rastvaraču predstavlja proširenu površinu van der Valsovih sfera i uzima u obzir stvarni prečnik korišćenog rastvarača.

- Površinski napon

Da bi došlo do stvaranja mlaza, neophodno je da električna sila nadvlada površinski napon rastvora. Kada mlaz krene ka kolektoru, površinski napon utiče na smanjenje kontaktne površine po jedinici mase rastvora. U slušaju visoke koncentracije rastvarača, oni će se pod uticajem površinskog napona skupljati u sferične aglomerate. Ovaj fenomen se može sprečiti povećanjem viskoznosti rastvora, gde se pojačava interakcija između polimera i rastvarača, dodatkom rastvarača sa niskim površinskim naponom ili dodatkom surfaktanata, koji obezbeđuju uniformnost vlakana [227].

- Provodljivost rastvora

Tokom procesa elektrospredanja rastvor se rasteže pod dejstvom odbojnih sila naelektrisanja na njegovoj površini. Kulonove sile na površini deluju nasuprot viskoelastičnih sila rastvora. Povećanjem provodljivosti rastvora omogućava se prenos veće količine naelektrisanja mlazom. Provodljivost rastvora je moguće povećati ubacivanjem jona soli ili polielektrolita. Dodatak male količine ovih jedinjenja će rezultovati formiranjem glatkih vlakana manjeg poprečnog preseka [228-230]. Povećanjem provodljivosti rastvora smanjuje se kritični napon neophodan za proces elektrospredanja. Još jedna posledica povećanja provodljivosti je nestabilnost i produžavanje putanje mlaza, koja rezultuje većom površinom depozicije vlakana i finijim vlaknima [231]. Trietilbenzil amonijum hlorid uspešno smanjuje površinski napon i prečnik vlakana [232].

- Dielektrični efekat rastvora

Dielektrična konstanta rastvora ima veliki uticaj na proces elektrospredanja. Rastvor veće vrednosti dielektrične konstante daje vlakna manjeg prečnika i sprečava formiranje zrna [231]. Rastvarači poput N,N-dimetilformamida (DMF) povećavaju dielektričnu konstantu i proces rezultuje finijom morfologijom vlakana [224,233].

Tabela 2. Dielektrične konstante odabranih rastvarača [218]

Rastvarač	Dielektrična konstanta
Aceton	20,7
Hloroform	4,8
Dihlormetan	8,93
N,N-dimetilformamid	36,71
Tetrahidrofuran	7,47
Toluen	2,44

Takođe, produžava se putanja rastvora do kolektora usled povećanja nestabilnosti mlaza, što kao rezultat daje vlakna manjeg prečnika. Tabela 2 prikazuje dielektrične konstante nekih rastvarača.

Procesni parametri

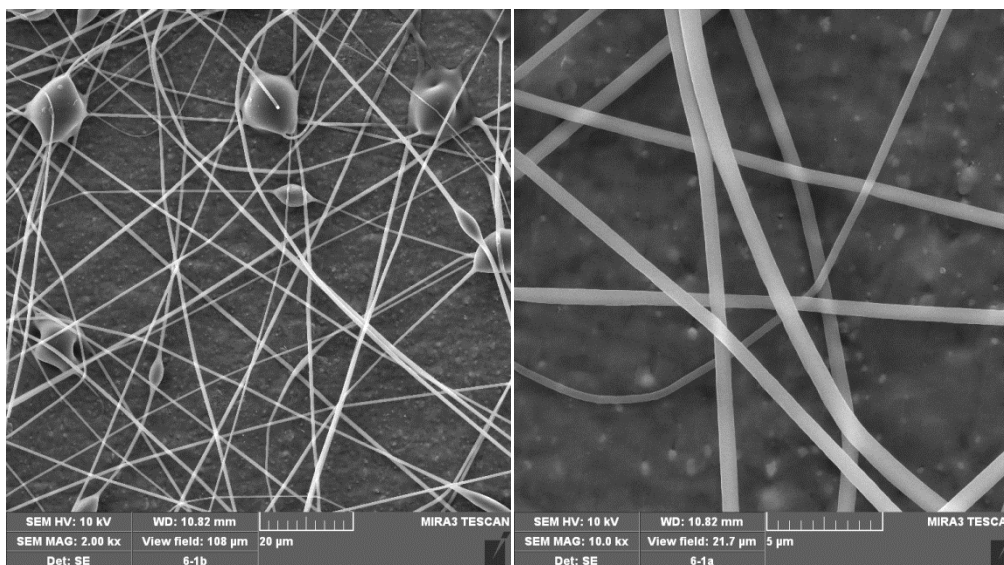
- Napon

Primena visokog napona na rastvor je ključni element procesa elektropredenja jer indukuje naelektrisanje u rastvoru koje će uz dejstvo električnog polja inicirati elektropredenje u trenutku kada elektrostatička sila prevaziđe površinski napon rastvora. Kada je napon dovoljno veliki, kapljica na vrhu igle se transformiše u Tejlorovu (Taylor) kupu koja označava početak elektropredenja [234]. Kada se formira stabilna kupa, Kulonove odbojne sile rastežu viskoelastični rastvor. Ukoliko je napon veliki, ubrzaće se tok mlaza i veća zapremina rastvora će biti povučena ka kolektoru, što destabilizuje Tejlorovu kupu i može prouzrokovati njeno uvlačenje u iglu, ukoliko je tok mlaza brži od zadatog protoka rastvora iz šprica. Visoki napon utiče i na morfologiju, prouzrokujući smanjenje prečnika vlakana i brže isparavanje rastvarača. Smanjenje napona može takođe uticati na prečnike vlakana jer se smanjuje brzina mlaza ka kolektoru i produžava njegovo putovanje, rezultujući finim vlaknima malog prečnika [235]. Napon može uticati i na kristaliničnost polimernog vlakna tako što električno polje izaziva orijentaciju i uređenje molekula polimera. Kontrolom napona moguće je manipulirati raznim svojstvima vlakana, od morfologije, preko uređenosti strukture, pa do samog načina slaganja vlakana.

- Protok rastvora

Za svaki odabrani napon postoji i odgovarajući protok rastvora koji obezbeđuje formiranje stabilne Tejlorove kupe. Sa porastom protoka, raste i prečnik nastalih vlakana i povećava se mogućnost stvaranja zrna jer se iz igle izvlači veća količina rastvora [236]. Međutim, kada raste protok, sa njim raste i napon koji prouzrokuje veće rastezanje mlaza i smanjenje prečnika. Ova dva efekta deluju jedan nasuprot drugom. Veliki protok podrazumeva da veća količina rastvarača izlazi iz igle, otežavajući sušenje vlakana. Krajnji ishod toga mogu biti spletna vlakna. Niži protok je povoljniji jer obezbeđuje dovoljno vremena za sušenje rastvarača. Na slici 2.16 prikazan je uticaj promene protoka sa 5 ml/h na 0,5 ml/h, rastvora PMMA u DMF, koncentracije 22 mas%. Vidi se da je pri protoku od 5 ml/h došlo do stvaranja zrna zarobljenog

rastvarača u polimeru, dok je protok od 0,5 ml/h omogućio formiranje finih, glatkih cilindričnih vlakana [224].



Slika 2.16 Elektropredena PMMA vlakna u DMF protokom od 5 ml/h (levo) i od 0,5 ml/h (desno) [224]

- Vrsta kolektora

Kolektorska ploča je obično napravljena od materijala koji provodi električnu struju u cilju formiranja polja između izvora napona i kolektora. Najčešće se koriste uzemljene aluminijske folije. Ukoliko se koriste neprovodne folije, nagomilava se naelektrisanje na mlazu i manje vlakana se taloži na kolektoru [237]. Nagomilavanje polimernih vlakana na provodnom kolektoru treba izbegavati jer su polimeri uglavnom neprovodni i prouzrokuju nagomilavanje zaostalog naelektrisanja na vlaknima, što stvara jame između vlakana na kolektoru.

- Prečnik igle

Manji unutrašnji prečnik igle može sprečiti zapušavanje i stvaranje zrna na elektropredenim vlaknima. Zapušavanje igle se sprečava jer je manja količina rastvora izložena atmosferskim uslovima. Smanjenjem unutrašnjeg poprečnog preseka igle moguće je smanjiti i prečnik nastalih vlakana jer raste površinski napon kapljice formirane na vrhu igle. Za isti napon, potrebna je jača Kulonova sila za formiranje

mlaza, usporava se mlaz i produžava vreme istezanja mlaza na putu do kolektora, što obezbeđuje male prečnike formiranih vlakana. Sa druge strane, ukoliko je prečnik igle previše mali, neće moći da se formira mlaz i proces elektropredenja će biti sprečen.

- Rastojanje između vrha mlaznice i kolektora

Kao što je napomenuto, vreme putovanja mlaza od mlaznice do kolektora utiče na morfologiju nastalih polimernih vlakana. Variranjem rastojanja vrha igle od kolektora moguće je manipulirati vremenom putovanja mlaza i jačinom primenjenog električnog polja. Ukoliko je rastojanje previše malo, polje će biti jako i ubrzavaće mlaz ka kolektoru, a istovremeno će putanja mlaza biti kraća. To može rezultovati slepljivanjem vlakana na spojevima i nastajanjem mreže. Ovakve strukture su našle primenu u medicini. Povećanjem rastojanja može doći do porasta prečnika vlakana usled slabljenja električnog polja.

Ambijentalni parametri

Elektropredenje je osetljiv i još uvek nepotpuno istražen proces. Svaki kontakt rastvora sa spoljašnjom sredinom može uticati na formiranje vlakana u određenoj meri.

- Vlažnost

Visoka vlažnost prouzrokuje kondenzaciju vode iz okolnog vazduha po površini vlakana i može uticati na njihovu morfologiju [218]. Niska vlažnost pospešuje isparavanje rastvarača i ukoliko je brzina isparavanja rastvarača veća od brzine protoka, doći će do zapušavanja mlaznice.

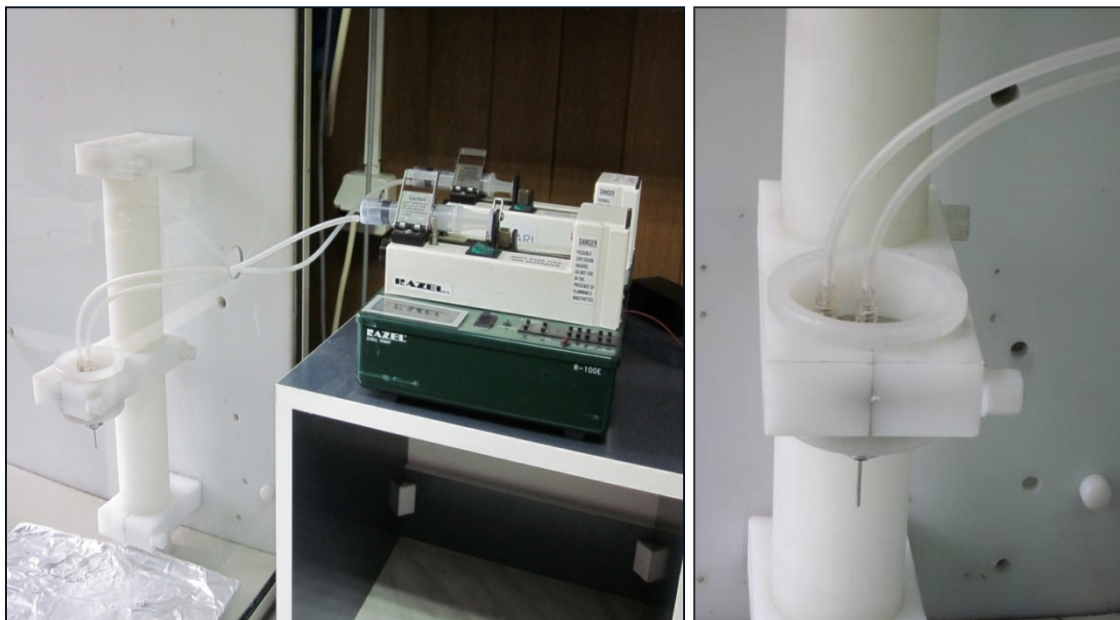
- Temperatura

Temperatura rastvora utiče na brzinu isparavanja rastvarača i viskoznost rastvora. Porastom temperature okoline i rastvora moguće je kontrolisati morfologiju formiranih vlakana. Smanjenje viskoznosti i povećanje rastvorljivosti polimera sa temperaturom rezultuje ujednačenim rastezanjem rastvora i formiranjem glatkih vlakana. Kulonove sile pojačavaju istezanje rastvora niže viskoznosti i veće pokretljivosti molekula usled veće temperature, smanjujući prečnike vlakana.

Primena elektropredenja u materijalima sa efektom samozalečenja

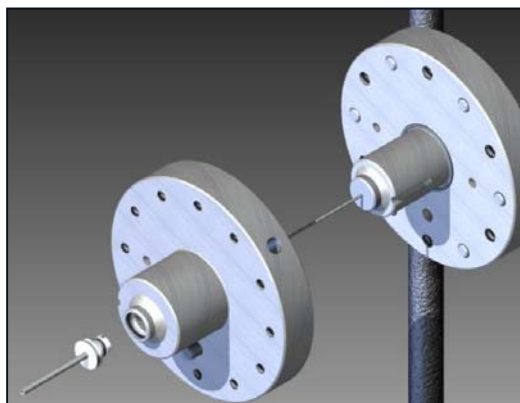
Poslednjih godina pojavila su se istraživanja u kojima je ispitivan potencijal koaksijalnih elektropredenih polimernih vlakana u materijalima sa efektom samozalečenja. Ideja je da se zamene sistemi sa mikrokapsulama i naprave sistemi koji podsećaju na mikrovaskularne ali su znatno jednostavniji za procesiranje. Prva istraživanja su se bavila elektropredjenjem dva rastvora. Omotač je dobijen elektropredjenjem PAN u DMF, a jezgro je činila tečna smeša DCPD i DMF [238,239]. Ovaj sistem je dao dobre rezultate samozalečenja, pa su istraživanja krenula u tom smeru. Napravljena su koaksijalna jezgro-omotač vlakna sa tečnim izoforon diizocijanatom. Neki sistemi su sadržali tečne komponente PMDS ili epoksida [240-243].

Autor ove doktorske disertacije je 2013. godine na konferencijama YUCOMAT i “Mladi istraživači“ predstavio rezultate rada na Katedri za konstrukcije i specijalne materijale Tehnološko-metalurškog fakulteta iz oblasti koaksijalnog elektropredenja [244,245]. Omotač elektropredenih koaksijalnih vlakana činio je PMMA sa Grabsovim katalizatorom prve generacije (PMMAGr), dok je u jezgru bila smeša DCPD i DMF.



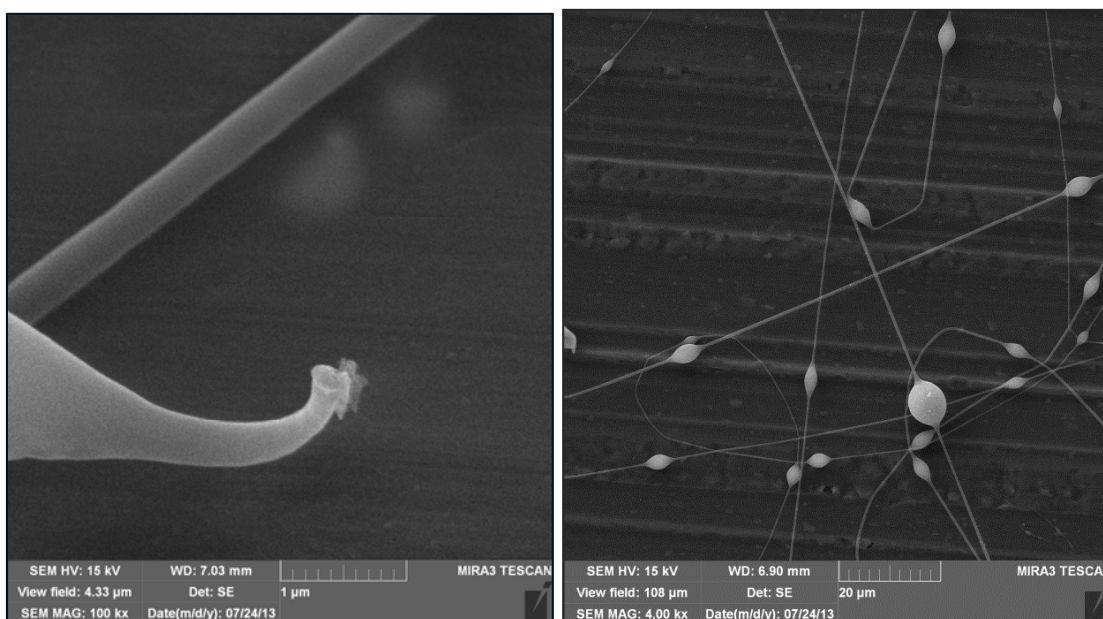
Slika 2.17 Postavka vertikalnog uređaja za koaksijano elektropredjenje

Slika postavke uređaja za elektropredenje sa Katedre za konstrukcije i specijalne materijale prikazana je na slici 2.17. Šema koaksijalne dizne predstavljena je na slici 2.18.



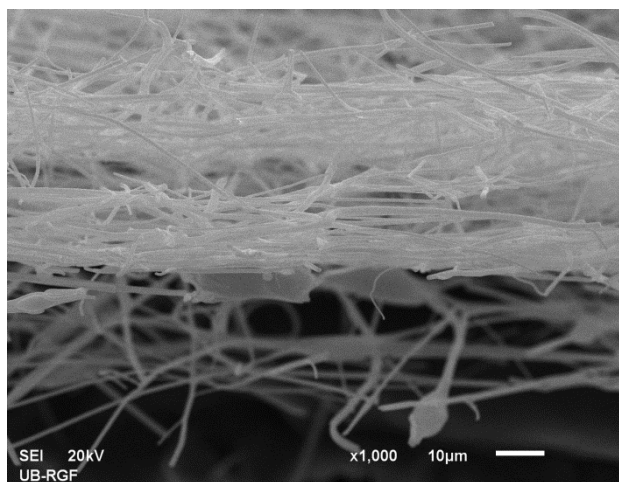
Slika 2.18 Šema koaksijalne dizne

Skenirajućom elektronskom mikroskopijom je pokazano da su dobijena vlakna sadržala tečno jezgro, što je impliciralo da je proces elektropredenja uspešno izveden (slika 2.19). Kao kolektor je korišćen rotirajući cilindar, sa ciljem dobijanja sloja koaksijalnih vlakana. Rotiranje obezbeđuje bolje sušenje vlakana, time se izbegava slepljivanje i stvaranje filma od deponovanih vlakana.



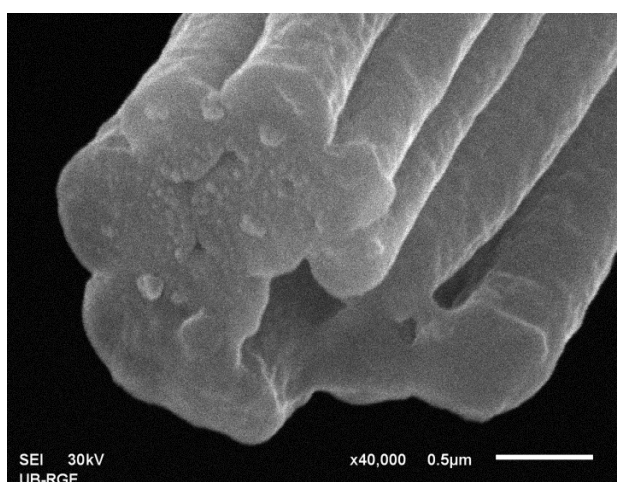
Slika 2.19 FESEM mikrografi koaksijanih vlakana DCPD-PMMAGr

Kao što se može videti na slici 2.19 (levo), na vlaknima su se formirali rezervoari DCPD u obliku perli. Sloj razdvojenih vlakana dobijen korišćenjem rotirajućeg kolektora se može videti na slici 2.20. Iako su ova vlakna bila atraktivna, problem je nastao na pojedinim mestima gde je katalizator došao u kontakt sa monomerom u samom koaksijalnom vlaknu.



Slika 2.20 Sloj koaksijalnih vlakana sakupljen korišćenjem rotirajućeg kolektora

Drugi problem koji postoji u svim sistemima sa koaksijalnim vlaknima je pucanje vlakana pri procesiranju, što rezultuje prevremenim isticanjem agenasa i reakcijom samozalečenja (slika 2.21).



Slika 2.21 Zalečena vlakna naprsila pri transportu

Nedavno je Zanjani (Zanjani) sa saradnicima napravio tri-aksijalna elektropredena vlakna sa dva sloja različitih polimera [246]. U spoljašnjem sloju se nalazio G2, a u jezgri DCPD. U navedenom istraživanju takođe nije istraženo oštećenje vlakana pri procesiranju.

Potencijalno rešenje za ove probleme može biti proizvodnja polimernih vlakana koja služe samo kao nosači katalizatora, a mogu se dobiti opisanom tehnikom elektropredenja. Ovim bi se izbeglo mešanje agenasa samozalečenja u slučaju prekida vlakana pri procesiranju. Kontinualna vlakna bi omogućila bolju disperziju katalizatora kroz matricu i smanjila količinu katalizatora potrebnog za samozalečenje. Koncentracija katalizatora treba da bude do 10 puta niža nego u prethodnim istraživanjima. Upotreba kontinualnih polimernih vlakana dobijenih metodom elektropredenja kao nosača Grabsovog katalizatora može da osigura očuvanje njegove katalitičke aktivnosti tokom procesiranja. Kontinualna vlakna bi omogućila bolju disperziju katalizatora kroz matricu i smanjila količinu katalizatora potrebnog za samozalečenje.

U svim navedenim ekstrinzičnim sistemima, tečne aktivne komponente samozalečenja, kao što su monomeri, boje, katalizatori i učvršćivači koji su inkorporirani u mikrokapsulama, šupljim vlaknima ili cevčicama, ugrađuju se u polimerne sisteme tokom faze proizvodnje. U slučaju naprsnuća, ovi rezervoari pucaju i aktivne komponente se izlivaju u prsline kapilarnim silama, gde očvršćavaju u prisustvu dispergovanog katalizatora i zaceľjuju prslinu. Širenje prsline je glavna pokretačka snaga ovog procesa. Sa druge strane, potrebno je da se pritisak iz prsline oslabi, što je glavni nedostatak ovog procesa.

2.4.3 Metode procesiranja kompozita sa efektom samozalečenja

2.4.3.1 Kompoziti sa mikrokapsulama

U većini dosadašnjih istraživanja, sistemi sa mikrokapsulama inkorporirani su u čist epoksid, epoksid ojačan staklenim vlaknima ili epoksid ojačan staklenim i ugljeničnim vlaknima. S obzirom na to da može doći do oštećenja mikrokapsula tokom procesiranja, one se u matricu umešavaju mehanički [1,3,161]. U cilju izbegavanja oštećenja mikrokapsula, brzina umešavanja mora biti ispod brzine mešanja mikrokapsula tokom njihove sinteze. Nakon umešavanja u matricu, kompozit se može

izložiti slabom vakuumu, radi uklanjanja mehurova vazduha nastalih tokom mešanja. Slaganje slojeva staklenih ili ugljeničnih vlakana se obavlja ručno (hand lay-up), u kalupu definisanom za potrebe mehaničkih ispitivanja [136]. Ukoliko se u sistemu koristi Grabsov katalizator, naknadno umrežavanje se uglavnom radi na temperaturama do 100 °C, da bi se sprečila degradacija katalizatora [138]. Kod sistema gde su inkapsulirani dvokomponentni epoksidi, temperatura može biti preko 100 °C, s tim da se mora paziti da ne dođe do isticanja prekursora iz kapsula i neželjenog umrežavanja tokom procesiranja [115]. Procesiranje kompozita kod kojih je na vlakna nanošen Grabsov katalizator, odvija se u tri faze: prva faza uključuje potapanje vlakana u rastvor katalizatora i sušenje vlakana na vazduhu i u vakuumu, sa ciljem otparavanja rastvarača; druga faza podrazumeva nanošenje mikrokapsula; u trećoj fazi se vlakna ručno ubacuju u epoksidnu matricu [138].

2.4.3.2 Kompoziti sa šupljim vlaknima

Šuplja vlakna ili kapilare se mogu puniti rastvorima monomera DCPD ili epoksidnim prekursorom i njegovim umreživačem [194-196]. Punjenje se može obavljati ručno ili korišćenjem vakuumskih tehnika. Polaganje vlakana u matricu se obavlja ručno, slojevi se mogu ređati unidirekciono ili pod uglom [200]. Ukoliko se koristi sistem baziran na Grabsovom katalizatoru, on se umešava zasebno u matricu, te stoga temperature naknadnog umrežavanja treba da budu ispod 100 °C. Sistemi sa dvokomponentnim epoksidima mogu da izdrže visoke temperature procesiranja.

2.4.3.3 Kompoziti sa mikrovaskulama

Najpopularniji pristup procesiranja kompozita sa mikrovaskularnim sistemima zasniiva se na stavljanju žrtvenog kalupa u matricu dok ona ne očvrstne, i naknadnim uklanjanjem kalupa, što rezultuje nastankom šupljina kroz matricu, namenjenim agensima samozalečenja. Koristi se takozvano “bežeće organsko mastilo”, sačinjeno od ugljovodonika niske i visoke molske mase. Za dobijanje kalupa, koristi se tehnika 3D štampanja. Kalup se potom zamrzava pre uvođenja u matricu. Kada se završi umrežavanje matrice, uzorak se zagreva i mastilo se odvodi vakuumom. Mikrovaskularni sistem sa tri nezavisne interpenetirajuće mreže omogućava

istovremenu reakciju polimerizacije i uklanjanja kalupa, tako što se u dve mreže nalaze komponente epoksida za samozalečenje, dok se u trećoj nalazi fluid za zagrevanje, koji ubrzava reakcije umrežavanja između komponenata epoksida [208-210]. Takođe, litografija se kao tehnika pokazala dobrom za formiranje mikrovaskularnih mreža [212]. U nekim istraživanjima, želatin se koristi kao žrtveni materijal za formiranje šestougaoih struktura u obliku košnice [213]. Nakon očvršćavanja, želatin se integriše u hidrogel, koji se potom zagreva da bi se otopio integrisani želatin. Po uklanjanju želatina, u hidrogelu ostaje mikrovaskularna mreža.

2.4.4 Metode karakterizacije za evaluaciju efikasnosti samozalečenja

Za ispitivanje efikasnosti svih navedenih sistema koriste se slične metode, koje omogućavaju identifikaciju nastalih ključnih kovalentnih veza, pregled zalečenja na prelomu materijala i mehanička svojstva materijala pre i nakon samozalečenja. U najčešće korišćene metode spadaju infracrvena spektroskopija, skenirajuća elektronska mikroskopija, mehanički testovi zatezanja, savijanja i udara.

2.4.4.1 Infracrvena spektroskopija sa Furijeovom transformacijom (FTIR)

Kao osnovna metoda za identifikaciju stabilnosti polaznih komponenata i nastalih kovalentnih hemijskih veza koristi se infracrvena spektroskopija sa Furijeovom transformacijom [122,146,148,247].

Kada se kroz prostor ispunjen nekom supstancom (u bilo kom agregatnom stanju) propusti snop infracrvenog (IC) zračenja, koji se zatim optičkom prizmom (ili rešetkom) razloži na monohromatske komponente, primećuje se (pomoću odgovarajućeg detektora) da na pojedinim frekvencijama dolazi do većeg ili manjeg slabljenja jačine svetlosti zbog selektivne apsorpcije IC zračenja od strane molekula koji sa tim zračenjem dolaze u dodir. Izvor može biti ili infracrveni laser promenljive frekvencije ili izvor kontinualnog spektra. Nakon prolaska kroz uzorak, ako je korišćen kontinualni spektar, propušteni snop ulazi u monohromator. Njegova je uloga da rasipa svo zračenje, osim zračenja one frekvencije koja se istražuje. To zračenje fokusira se na detektor. Detekcija propuštenog zračenja i merenje njegovog intenziteta obavlja se danas pomoću bolometra ili TGS-detektora (*Triglycine sulfate*, TGS ili *Deuterated*

triglycine sulfate, DTGS) i na njega priključenih elektronskih delova, uz korišćenje računara. Treba naglasiti da, za razliku od Ramanove metode, infracrvena spektroskopija registruje isključivo energetske razlike između molekulskih stanja. Infracrvena (IC) spektroskopija uveliko se upotrebljava u analitičkoj hemiji. Pomoću nje je moguće pouzdano odrediti molekule ili funkcionalne grupe. Infracrveni spektar svakog molekula je jednoznačan. Takođe, korišćenjem ove metode, može se iz malih pomaka traka u spektru zaključivati i o odvijanju hemijskih procesa. Stoga je ova metoda ključna za identifikaciju nastalog polimera na mestu zalečenja, kao i za utvrđivanje sastava mikrokapsula pri sintezi i njihove stabilnosti pri procesiranju [122]. Pojava PDCPD na mestu loma se preko formiranih hemijskih veza identifikuje korišćenjem FTIR metode [248].

2.4.4.2 Skenirajuća elektronska mikroskopija (SEM)

Skenirajuća elektronska mikroskopija predstavlja osnovnu metodu za vizuelnu evaluaciju kvaliteta početnih i formiranih jedinjenja kod materijala sa efektom samozalečenja [70,102-104]. Ono što je od posebnog značaja za ovu doktorsku disertaciju je činjenica da se skenirajuća elektronska mikroskopija koristi kao osnovno oruđe za analizu sintetisanih mikrokapsula i karakterisanje nastalog polimera na mestu zalečenja [1,2,110].

Uređaj skenira površinu uzorka pa sliku oblikuje otkrivajući elektrone koji se odbijaju od njegove spoljašnje površine [249]. Skenirajuća elektronska mikroskopija je neobična tehnika zbog utiska dubine koji se stiče posmatranjem prikazanih bioloških struktura. Zbog niske prodorne snage elektrona, uzorci koji se pripremaju za elektronsko mikroskopiranje moraju biti veoma tanki. Sprava koja se koristi za tu svrhu naziva se ultramikrotom. Opremljena je dijamantnim nožićem kojim se mogu iseći preseći debljine do 20 nm. Postojeći deblji uzorci se takođe mogu posmatrati elektronskim mikroskopom, ali je u tom slučaju potreban znatno veći pogonski napon kako bi se prikladno povećala prodorna snaga elektrona. Takav visokonaponski elektronski mikroskop koristi pogonski napon od nekoliko hiljada kilovolta (kV), što se ne može porediti s rasponom od 50-100 kV koliko je potrebno većini konvencionalnih instrumenata. Preseći debljine ispod 1 μm se mogu proučavati isključivo korišćenjem

navedenih visokonaponskih instrumenata. Novije generacije uređaja visoke rezolucije za skenirajuću elektronsku mikroskopiju bazirane na emisiji elektromagnetnog polja (FESEM) postižu rezolucije do 1,5 nm, pri znatno manjim naponima.

Skenirajuća elektronska mikroskopija je postala nezamenljiva u proučavanju struktura nanometarskih dimenzija, dajući precizan uvid u njihovu morfologiju. Promene u morfologiji mogu ukazivati na hemijske promene u posmatranom uzorku, na vrstu interakcija između matrice i ojačanja, mehanizam ojačavanja matrice pri lomu, kao i na vrstu loma koji se odvija u kompozitu. Pojava PDCPD na mestu zalečenja se u istraživanjima vizuelno uglavnom identifikuje korišćenjem FESEM analize [135].

2.4.4.3 Termogravimetrijska analiza

Termogravimetrijska analiza se koristi za proveru termičke stabilnosti materijala. Ova metoda može pokazati kinetiku umrežavanja polimera, termooksidativnu stabilnost (starenje), kao i prirodu uticaja inkorporiranih ojačanja u matricu, detektovanjem promena stabilnosti u kompozitu u poređenju sa čistom matricom. Koristi se za praćenje kinetike polimerizacije monomera korišćenog u reakcijama samozalečenja kao i za praćenje stabilnosti sintetisanih mikrokapsula [166,177,179].

Meri se promena mase uzorka sa temperaturom u kontrolisanim uslovima temperature i atmosfere [250,251]. Temperature komercijalnih uređaja nalaze se u opsegu od sobne temperature do preko 1000 °C, što je i više nego dovoljno za ispitivanje stabilnosti polimernih materijala. Obično se zadaje definisana brzina zagrevanja prilagođena prirodi materijala (dinamičko merenje), mada je moguće raditi ispitivanja i na konstantnoj temperaturi (izotermno merenje). Gas koji se uvodi za održavanje željene atmosfere može biti inertan (azot, argon ili helijum), oksidujući (kiseonik, vazduh) ili redukujući (8–10% vodonika u azotu). Gubitak mase se može podeliti u tri kategorije:

- isparljive komponente, kao što su vlaga, rastvarači i ostali niskomolekulski dodaci – isparavaju u opsegu od sobne temperature do 300 °C,
- sporedni proizvodi reakcija umrežavanja, kao što su voda i formaldehid – isparavaju u opsegu od 100 °C do 250 °C,

- produkti degradacije nastali kidanjem lanaca – isparavaju u opsgu od 200 °C do 800 °C.

Rezultati merenja korišćenjem TGA se prikazuju krivama masa–temperatura/vreme i %mase–temperatura/vreme. Alternativni prikaz promene mase je korišćenjem izvoda promene mase sa temperaturom (diferencijalne termogravimetrijske krive – DTG krive), koje bolje prikazuju male promene mase tipične za polimerne materijale.

Ova metoda se može koristiti za identifikaciju nastalog PDCPD na mestu preloma gde se očekuje zalečenje. Identifikacija se vrši promenama na DTG krivoj, poređenjem sa kontrolnim uzorcima u kojima nema samozalečenja.

2.4.4.4 Mehanička ispitivanja

Kvantifikacija rezultata samozalečenja dobijenih različitim mehaničkim testovima vrši se uvođenjem pojma *efikasnost samozalečenja* [252]:

$$\eta = \frac{\text{Mehaničko svojstvo}_{\text{zalečen uzorak}}}{\text{Mehaničko svojstvo}_{\text{neoštećen uzorak}}} \quad (1)$$

Može se izražavati u procentima ili u vrednostima od 0 do 1, a od nedavno, ove vrednosti su i više od 1. Ukoliko je vrednost ispitivanog mehaničkog svojstva zalečenog uzorka niska u poređenju sa neoštećenim uzorkom, može se izvesti zaključak da sistem za samozalečenje nije efikasan. Međutim, moguće je da vrednost pređe 1, što znači da je ispitivano svojstvo poboljšano kod zalečenog uzorka. Tada se sistem smatra izuzetno efikasnim. Najčešće se za potrebe ispitivanja efikasnosti samozalečenja koriste sledeći testovi:

- ispitivanje zatezanjem i
- ispitivanje udarom.

Ispitivanje zatezanjem

Najjednostavniji test za određivanje konstanti elastičnosti, zatezne čvrstoće i prekidne čvrstoće jeste ispitivanje zatezanjem [70,253]. Na uzorak deluje uniaksijalno opterećenje do loma uzorka. Opterećenje se fiksira na krajeve uzorka i meri se

deformacija. Ovim testom dobijaju se vrednosti zatezne čvrstoće, elongacije i smanjenje površine sa istezanjem. Korišćenjem opterećenja i deformacije računa se Jungov (Young) modul elastičnosti. Takođe, izvode se i vrednosti Poasonovog (Poisson) odnosa i napona razvlačenja. Test istezanjem koristi se za proveru mehaničkog kvaliteta materijala.

Ovo je najčešće korišćena metoda za ispitivanje efikasnosti samozalečenja kod ekstrinzičnih materijala sa efektom samozalečenja. Uglavnom se vrši opterećenje dvostruke konzolne grede sa postepenim suženjem [1,135,254]. Uzorku se zadaje malo oštećenje pre testa i prati se širenje prsline tokom opterećenja. Nakon zalečenja se nastala prsline smanji i time se vizuelno potvrđuje samozalečenje. Efikasnost se izražava poređenjem prekidne čvrstoće zalečenog i neoštećenog uzorka.

Ispitivanje udarom

Ispitivanje udarom je opšte poznata i široko korišćena tehnika za proučavanje udarne čvrstoće i žilavosti materijala. Na uzorak se primenjuje trenutno opterećenje, padom udarača ili udarom klatnom. Najpoznatiji testovi udarom su: Šarpijevo klatno, Izodovo klatno i teg koji slobodno pada. Kod ispitivanja Šarpijevim klatnom, uklješteni uzorak se udara klatnom podešenim na definisanoj visini. Gubitak energije sistema pri udaru se računa preko razlike u početnoj i zaustavnoj visini klatna. Efikasnost samozalečenja se izražava odnosom apsorbovanih energija pri udaru zalečenog i neoštećenog uzorka [137]. U ispitivanjima gde se koristi teg koji slobodno pada, teg definisane mase se postavlja na određenu visinu i pušta da slobodno pada, nakon čega se dobijaju podaci o apsorbovanoj energiji tokom udara [16]. Korišćenjem ovog testa se na isti način vrši kvantifikacija promene mehaničkih svojstava kao i pri korišćenju Šarpijevog klatna – porede se apsorbovane energije pri udaru zalečenog i neoštećenog uzorka [254].

U novije vreme pojavili su se uređaji kod kojih je, korišćenjem računara, moguće kontrolisati brzinu udara i dubinu prodora u materijal. Na ovaj način se zapravo kontroliše energija udara. Efikasnost samozalečenja se predstavlja na isti način kao i kod prethodna dva načina ispitivanja [130]. Više reči o ovom uređaju će biti u poglavlju 3.6 Eksperimentalnog dela ove doktorske disertacije.

2.4.5 Razvojni pravci u oblasti materijala sa efektom samozalečenja

U pregledu sistema za samozalečenje moguće je videti da inspiracija svih istraživanja leži u biološkim sistemima. Fascinantna usklađenost svih fizičkih i hemijskih procesa samozalečenja kod živog sveta, pobudila je želju naučnika iz različitih oblasti da prouče način na koji se ti procesi odigravaju. Pored proučavanja, oponašanje je sledeći korak intrigantan sa naučnog aspekta. Veliki je izazov napraviti sintetičke sisteme koji mogu tako efikasno da ostvare samozalečenje. Razumevanje mehanizama koji se odvijaju kod živog sveta, a potom i prenošenje tog znanja na sintetičke sisteme još uvek nije u potpunosti ostvareno. Pored naučnog aspekta, postoji i ekonomski faktor za zainteresovanost na polju materijala sa efektom samozalečenja. Uspešno oponašanje sistema iz prirode produžilo bi životni vek materijala i smanjilo troškove njihove popravke i zamene.

Iako su do sada ostvareni vidljivi rezultati u oblasti samozalečenja, materijali sa ovom sposobnošću još uvek nisu blizu komercijalizovanja i svakodnevne upotrebe. Većina sintetičkih materijala zahteva posebne uslove za uspešno samozalečenje. Takođe, svi sistemi mogu da leče samo manje prsline. Za praktičnu primenu, neophodno je da materijali ostvare održivu sposobnost samozalečenja, što bi značilo da mogu da se zaleče u bilo kojim uslovima neograničen broj puta. Najveći progres je ostvaren po pitanju efikasnosti samozalečenja, koja se obično izražava odnosom mehaničke čvrstoće materijala pre oštećenja i posle zalečenja. Stoga se fokus istraživanja pomera ka skraćanju vremena potrebnog za zalečenje, ponovljivosti zalečenja i proširenju zone zalečenja. Idealan materijal sa efektom samozalečenja će u budućnosti moći da zaleći robustne, teško zamenljive delove pri bilo kakvim vremenskim uslovima.

Fokus ove doktorske disertacije bila je priprema i karakterizacija elektropredanih PS vlakana u koja su ugrađeni Grabsovi katalizatori prve i druge generacije. Mat PS vlakana predstavlja polimernu mrežu koja je nosač katalizatora i omogućava njegovu rasprostranjenost u celom kompozitu. PS je izabran jer je polimer sa odličnim mehaničkim i hemijskim svojstvima, lak za obradu i stabilan na povišenim temperaturama. Očekuje se da će zaštititi Grabsov katalizator od inaktivacije uzrokovane atmosferskim uslovima, prekursorima epoksida i aminima tokom pripreme uzoraka. Pored toga, DCPD rastvara PS, što znači da katalizator treba da bude lako

dostupan monomeru nakon pucanja mikrokapsula. Epoksidna smola ojačana matom staklenih vlakana i PUF mikrokapsule ispunjene DCPD izabrane su za pripremu hibridnog materijala radi lakšeg poređenja efikasnosti zalečenja sa drugim uobičajenim sistemima samozalečenja.

3. EKSPERIMENTALNI DEO

U ovom odeljku će biti predstavljeni polazni materijali korišćeni tokom procesiranja hibridnih nanokompozita sa efektom samozalečenja, koji su predmet istraživanja ove doktorske disertacije. Biće opisan postupak pripreme rastvora polimera, dispergovanja katalizatora korišćenjem staklenih kapilara i elektropredenih vlakana, postupak elektropredenja polimernih vlakana, sinteza mikrokapsula sa monomerom i procesiranje hibridnih nanokompozita sa efektom samozalečenja. Takođe, biće dat uvid u optimizaciju procesnih parametara za dobijanje elektropredenih vlakana sa ciljem postizanja uniformne disperzije katalizatora u nanokompozitima sa efektom samozalečenja, metode i uslovi karakterizacije polaznih materijala i dobijenih hibridnih nanokompozita sa efektom samozalečenja.

3.1 Polazni materijali

Grabsovi katalizatori spadaju u organometalna jedinjenja u čijem se centru nalazi rutenijum (Ru). Američki hemičar po kome katalizator nosi ime, Robert H. Grabs (Robert H. Grubbs), dobio je 2005. godine Nobelovu nagradu iz hemije, zbog svog doprinosa u reakcijama olefinske metateze. U ovoj doktorskoj disertaciji su korišćeni Grabsov katalizator prve generacije (Bis(tricikloheksilfosfin)benzilidin rutenijum(IV) dihlorid) prikazan na slici 3.1, kao i Grabsov katalizator druge generacije (1,3-Bis(2,4,6-trimetilfenil)-2-imidazolidiniliden)dihloro(fenilmetilen)(tricikloheksilfosfin) rutenijum), prikazan na slici 3.2. Katalizatori su kupljeni od proizvođača Sigma-Aldrich, u obliku praha.

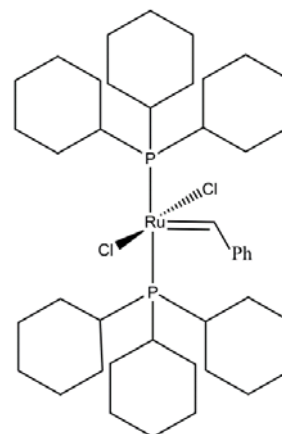
Grabsov katalizator prve generacije (G1) je na sobnoj temperaturi prah purpurne boje, sledećih karakteristika:

molekulska formula: $C_{43}H_{72}Cl_2P_2Ru$

molarna masa: 822,96 g/mol

temperatura topljenja: 153 °C

temperatura skladištenja: 2-8 °C



Slika 3.1 Strukturna formula G1

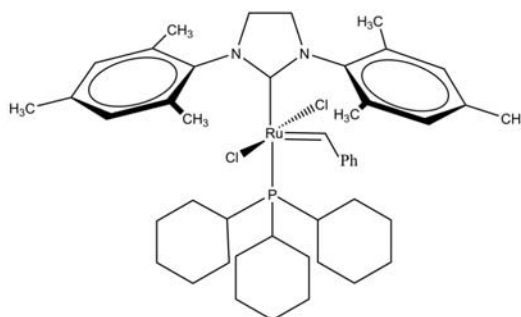
Grabsov katalizator druge generacije (G2) je na sobnoj temperaturi prah braon boje, sledećih karakteristika:

molekulska formula: $C_{46}H_{65}Cl_2N_2PRu$

molarna masa: 848,97 g/mol

temperatura topljenja: 143,5-148,5 °C

temperatura skladištenja: 2-8 °C



Slika 3.2 Strukturna formula G2

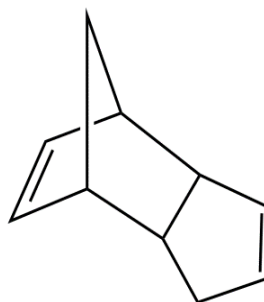
Kao monomer u reakcijama samozalećenja korišćen je diciklopentadien (DCPD) proizvođača Acros Organics. Na sobnoj temperaturi, DCPD je tečna, providna supstanca, sledećih karakteristika:

molekulska formula: $C_{10}H_{12}$

molarna masa: 132,2 g/mol

gustina: 0,980 g/cm³

temperatura ključanja: 170 °C



Slika 3.3

Strukturna

formula DCPD

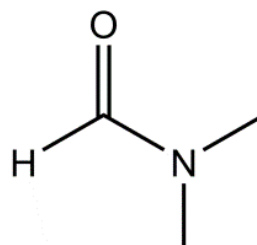
Kao rastvarač u smeši sa DCPD, kao i za rastvaranje PS, korišćen je 99,8% **dimetilformamid (DMF)**, proizvođača Sigma-Aldrich. Na sobnoj temperaturi, DMF je tečna, providna supstanca, sledećih karakteristika:

molekulska formula: C_3H_7NO

molarna masa: 73,09 g/mol

gustina: 0,944 g/cm³

temperatura ključanja: 153 °C



Slika 3.4

Strukturna

formula DMF

Kao rastvarač Grabsovog katalizatora (G1) u hibridnim nanokompozitima sa staklenim kapilarama, korišćen je dihlormetan (DCM), proizvođača Sigma-Aldrich. Na sobnoj temperaturi, DCM je tečna, providna supstanca, sledećih karakteristika:

molekulska formula: CH₂Cl₂

molarna masa: 84,93 g/mol

gustina: 1,325 g/cm³

temperatura ključanja: 39,8 °C

formula DCM

Kao rastvarač Grabsovog katalizatora (G1) u nanokompozitima sa staklenim kapilarama, toluen, proizvođača Sigma-Aldrich. Na sobnoj temperaturi, toluen je tečna, providna supstanca, sledećih karakteristika:

molekulska formula: C₇H₈

molarna masa: 92,14 g/mol

gustina: 0,867 g/cm³

temperatura ključanja: 110,6 °C

Strukturna formula toluena

Kao monomer od koga je dobijen omotač pri sintezi omotač poli(ureaformaldehidnih) mikrokapsula, korišćena proizvođača Acros Organics. Na sobnoj temperaturi, urea je bela, kristalna supstanca, sledećih karakteristika:

molekulska formula: CH₄N₂O

molarna masa: 60,06 g/mol

gustina: 1,335 g/cm³

temperatura topljenja: 132-135 °C

Kao drugi monomer za dobijanje omotača pri sintezi jezgro-omotač PUF mikrokapsula, korišćen je 37 mas% rastvor formaldehida u vodi, proizvođača Sigma-Aldrich. Na sobnoj temperaturi, rastvor je providna supstanca, sledećih karakteristika:

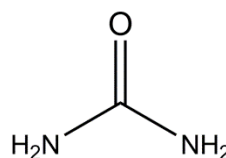
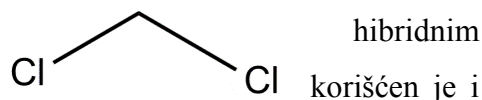
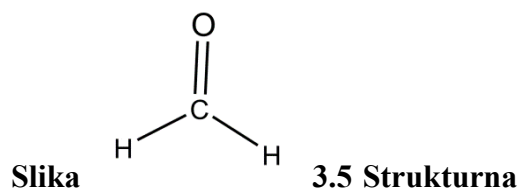
molekulska formula formaldehida: CH₂O

molarna masa formaldehida: 30,031 g/mol

gustina rastvora: 1,09 g/cm³

temperatura ključanja rastvora: 96 °C

formaldehida



Slika 3.8 Strukturna formula formaldehida

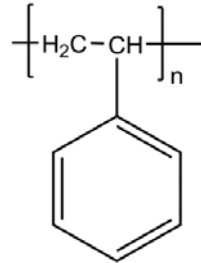
Epoksidna smola korišćena za dobijanje matrice bazirana je na diglicidil etru bisfenola A (DGEBA), proizvođača R&G Faserverbundwerkstoffe GmbH, Composite Technology, Waldenbuch. Prekursor je na sobnoj temperaturi providna, viskozna, tečna supstanca. Glavna komponenta, bisfenol A diglicidil etar, poseduje sledeće karakteristike:

molekulska formula: $C_{21}H_{24}O_4$

molarna masa: 340,42 g/mol

gustina prekursora: 1,1 g/cm³

temperatura ključanja: 200 °C



Slika 3.9 Strukturna formula diglicidil etra bisfenola A

Umreživač epoksidnog prekursora, dietilentriamin (DETA), kupljen je od R&G Faserverbundwerkstoffe GmbH, Composite Technology, Waldenbuch.

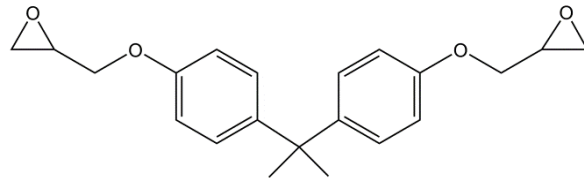
DETA je na sobnoj temperaturi providna, viskozna, tečna supstanca, blede žute boje, sledećih karakteristika:

molekulska formula: $C_4H_{13}N_3$

molarna masa: 103,17 g/mol

gustina: 0,955 g/cm³

temperatura ključanja rastvora: 204,1 °C



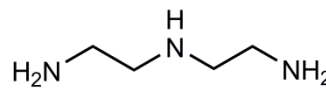
Slika 3.10 Strukturna formula DETA

Poli(stiren) (PS) Empera ®251N, proizvođača Ineos Nova, korišćen je kao materijal za procesiranje elektroprednjem u cilju dobijanja vlakana nanometarskih dimenzija, koja su nosači katalizatora. Na sobnoj temperaturi, PS je amorfna, čvrsta supstanca, sledećih karakteristika:

molekulska formula: $(C_8H_8)_n$

gustina: 1,05 g/cm³

temperatura ostakljivanja: 102 °C



providna,

Slika 3.11 Strukturna formula PS

Rezorcinol korišćen u sintezi mikrokapsula, kupljen je od Fisher Chemicals. Na sobnoj temperaturi, rezorcinol je bela, kristalna supstanca, sledećih karakteristika:

molekulska formula: $C_6H_6O_2$

molarna masa: 110,1 g/mol

gustina prekursora: 1,27 g/cm³

temperatura topljenja: 110,7 °C

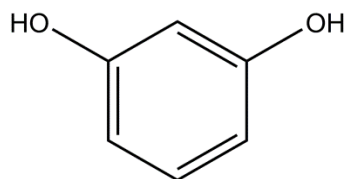
Slika 3.12 Strukturna formula rezorcinola

Kao **surfaktant pri sintezi jezgro-omotač** poli(ureaformaldehydnih) mikrokapsula, korišćen je kopolimer etilena i anhidrida maleinske kiseline (EMA), **proizvođača Sigma-Aldrich**. EMA je na sobnoj temperaturi bela, čvrsta supstanca, sledećih karakteristika:

molekulska formula: $C_6H_6O_3$

molarna masa: 100000-500000 g/mol

temperatura ostakljivanja: 235 °C

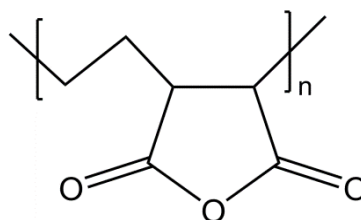
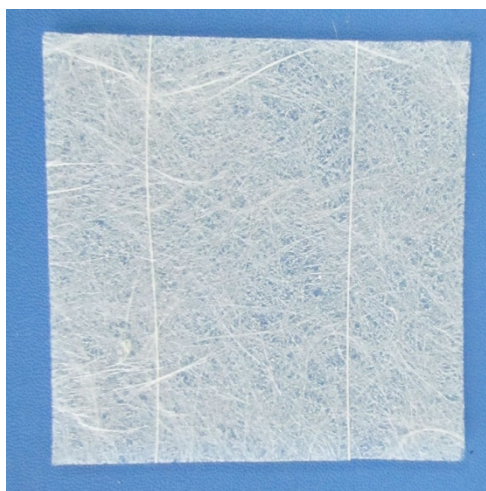


Slika

3.13 Strukturna formula

kopolimera etilena i anhidrida maleinske kiseline

Netkani mat staklenih vlakana korišćen kao ojačanje matrice, kupljen je od Izolma, Rača. Mat je kupljen kao sekundarna sirovina i prethodno je tretiran ureaformaldehydnom smolom.



Slika 3.14 Netkani mat staklenih vlakana

Tabela 3.1 Fizičko-mehanička svojstva staklenog mata

Svojstvo	Vrednost		
	Standardni tipovi [g/m^2]	50	60
Srednji prečnik vlakana [μm]	13	13	13
Udeo staklenih vlakana u stvarnoj površinskoj težini [%]	70-80	70-80	80
Normalna površinska težina [g/m^2]	45-54	60-74	120-135
Otpor na kidanje podužno [$\text{N}/50\text{mm}$]	150	180	300
Otpor na kidanje poprečno [$\text{N}/50\text{mm}$]	100	120	200
Osnova veziva	Urea-formaldehidna smola		

Staklene cevčice dužine 50 mm i unutrašnjeg poprečnog preseka 1,35 mm napravljene su za potrebe eksperimenata.

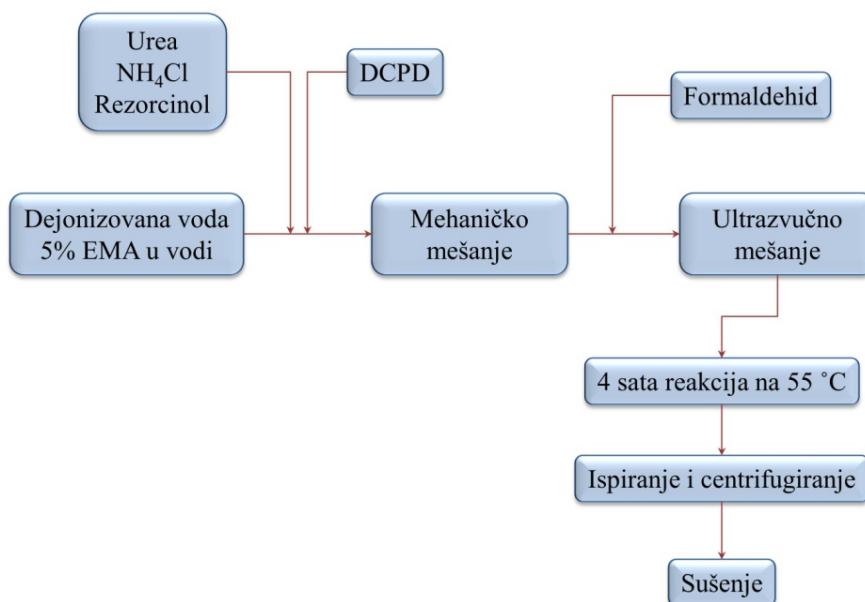
Navedene hemikalije su upotrebljene u obliku dobijenom od proizvođača, bez dodatnog prečišćavanja.

3.2 Punjenje staklenih kapilara monomerom i katalizatorom

Staklene kapilare spoljašnjeg prečnika 1,35 mm i dužine 50 mm, poredane su u kompozitni materijal i naizmenično punjene sa dve vrste različitih rastvora. Prva vrsta rastvora je 10 mas% DCPD u DMF, koji je korišćen u svim uzorcima, uključujući i kontrolne. Druga vrsta rastvora je bio 1 mas% rastvor G1 u različitim rastvaračima, dihlormetanu i toluenu. Krajevi vlakana su zapušeni plastelinom, koji je onemogućio isticanje rastvora iz vlakana jer je inertan prema svim komponentama korišćenim za punjenje kapilara. Svi navedeni rastvarači su odabrani korišćenjem mape Hensenovih (Hansen) parametara rastvorljivosti, kao i preporuka za održavanje stabilnosti katalizatora [276].

3.3 Sinteza PUF mikrokapsula

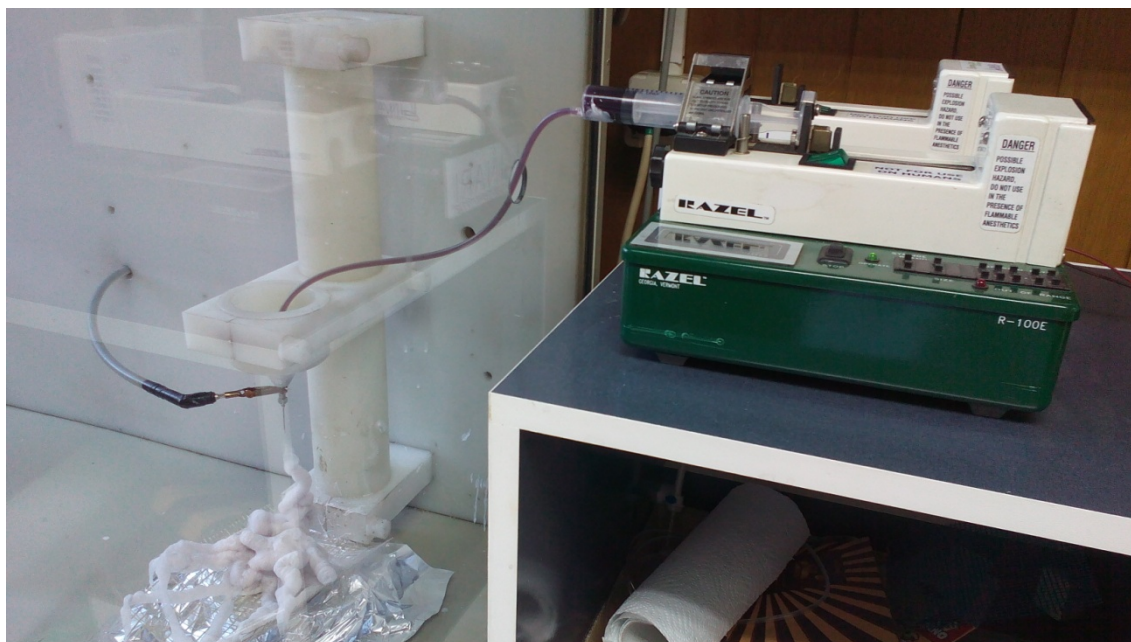
PUF mikrokapsule koje sadrže monomer DCPD, sintetisane su prema metodi B.J. Blaiszik-a i saradnika [110]. Šema sinteze mikrokapsula prikazana je na slici 3.15. U laboratorijskoj čaši od 600 ml su rastvoreni urea (0,11 mol, 7,0 g), rezorcinol (0,5 g) i amonijum hlorid (0,5 g) u vodi (150 ml). Rastvor kopolimera etilena i anhidrida maleinske kiseline (5 mas%, 100 ml) dodat je u reakcionu smešu. Reakciona smeša je mešana na 454 o/min 10 minuta i u umešani rastvor je dodato 60 ml diciklopentadiena kako bi se postigla veličina kapljica od 200 nm. Ultrazvučna sonda je ubačena u smešu i podešeno je mešanje na 3 minuta energijom 3 kJ, 800 o/min. U umešanu emulziju je zatim dodat 37% rastvor formaldehida (18,91 g) pri čemu je temperatura reakcione smeše povećana na 55 °C i održavana konstantnom 2 h. Posle 2 h, u reakcionu smešu je dodato 200 ml vode. Nakon 4 h, reakciona smeša je ohlađena do sobne temperature, usled čega se mikrokapsule razdvajaju. Na kraju procesa, pH vrednost je podešena na 3,5 dodavanjem 10% rastvora NaOH. Kaša mikrokapsula je razblažena dodavanjem 200 ml vode i isprana vodom (3x500 ml). Kapsule su izolovane filtracijom pomoću vakuuma i osušene na vazduhu.



Slika 3.15 Šema sinteze DCPD-PUF mikrokapsula

3.4 Procesiranje vlakana tehnikom elektropredenja

Grabsov katalizator je ubačen u polistirenska vlakna korišćenjem tehnike elektropredenja. Za proces elektropredenja je napravljen 22 mas% rastvor PS u DMF. Nakon homogenizacije, u rastvor polimera ubačen je prah Grabsovog katalizatora. Rastvori katalizatora bili su blede purpurne i braon boje za G1 i G2 redom, što ukazuje na to da su katalizatori ostali aktivni u DMF do početka procesa elektropredenja. Proces elektropredenja (Electrospinner CH-01, Linari Engineering) je izveden pod sledećim uslovima: plastični špric od 20 ml je postavljen na pumpu (R-100E, RAZEL Scientific Instruments) i povezan vertikalno silikonskim crevom sa metalnom iglom unutrašnjeg prečnika 1 mm; rastojanje vrha metalne igle do kolektora iznosilo je 15 cm; generator visokog napona (Spellman High Voltage Electronics Corporation, Model: PCM50P120) podešen je na jačinu od 28 kV, na sobnoj temperaturi. Postavka uređaja za elektropredenje prikazana je na slici 3.16. Protoci polimernog rastvora sa Grabsovim katalizatorima iznosili su 5, 10, 15 i 20 ml/h. Koncentracija katalizatora u elektropredenim PS vlakanima je bila 5 i 1 mas%.



Slika 3.16 Uređaj za elektropredenje sa rastvorom PSG1

Povećanje koncentracije G1 i G2 dovelo je do znatne promene u ponašanju rastvora pri elektropredenju, tako da, pri 5 mas% G1 i G2, elektropredenje nije bilo moguće sa

protokom iznad 5 ml/h, dok su sa 1 mas% formirana vlakna u čitavom opsegu zadatih protoka.

3.5 Procesiranje nanokompozita sa efektom samozalečenja

3.5.1 Osnovna matrica sa ojačanjem

Epoksidna smola i učvršćivač baziran na dietilentriaminu pomešani su u zapreminskom odnosu 20:9, prateći proceduru proizvođača. Snažno ručno umešavanje epoksidnog prekursora i umreživača trajalo je 2 minuta, u cilju osiguranja kontakta komponenata u dovoljnoj meri da se umrežavanjem postignu optimalna mehanička svojstva. Vreme želiranja smole iznosi 40 minuta, te su komponente ubačene odmah po umešavanju prekursora i umreživača. U matricu je ručnim slaganjem ubačeno 8 slojeva netkanog mata staklenih vlakana, sa ukupnim masenim udelom od 5,8 mas%. Serija uzoraka koji su sadržali samo matricu i stakleni mat, služila je kao kontrolna grupa 0 (K0).

3.5.2 Kompoziti sa staklenim kapilarama

Staklene kapilare punjene katalizatorom i monomerom su naizmenično umetnute po sredini uzorka, između četvrtog i petog sloja staklenog mata. Svi kompoziti sa efektom samozalečenja su sadržali 0,035 mas% Grabsovog katalizatora i 0,52 mas% DCPD. Kontrolnu grupu 1 (K1) činili su uzorci u kojima su se nalazile staklene kapilare punjene samo smešom DCPD i DMF. Sastav uzoraka prikazan je u tabeli 3.2.

Tabela 3.2 Uzorci kompozita sa staklenim kapilarama

Uzorak	Koncentracija G1, mas%	Koncentracija DCPD, mas%
K1	0	1,04
G1DCM	0,035	0,52
G1TO	0,035	0,52

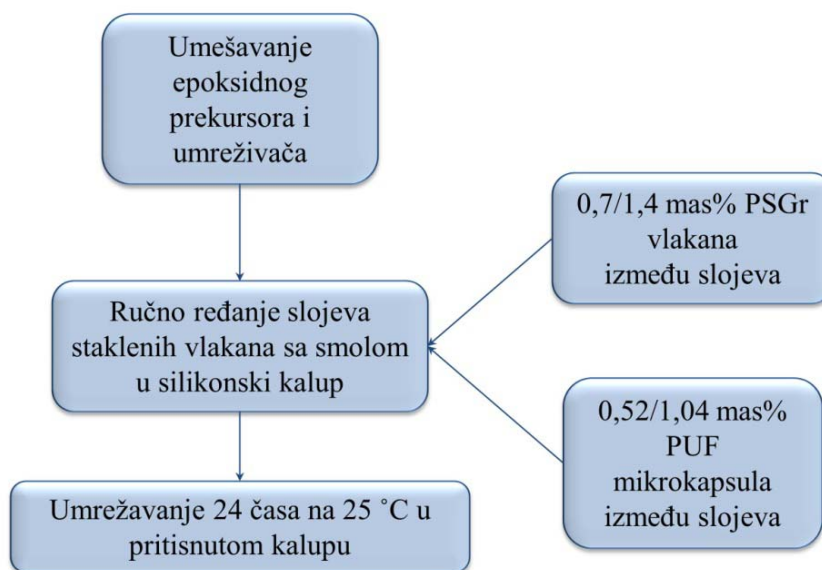
3.5.3 Kompoziti sa elektropredenim vlaknima i punjenim mikrokapsulama

Elektropredena PSG1 i PSG2 vlakna, kao i mikrokapsule, umetnuti su između svaka dva susedna sloja staklenog mata. Prva serija uzoraka sa G1 sadržala je 0,035 mas% Grabsovog katalizatora (0,7 mas% elektropredenih vlakana) i 0,52 mas% DCPD-PUF mikrokapsula. Druga serija uzoraka sa G1 sadržala je 0,07 mas% Grabsovog katalizatora (1,4 mas% vlakana) i 1,04 mas% DCPD-PUF mikrokapsula. Serija sa G2 sadržala je 0,07 mas% Grabsovog katalizatora (1,4 mas% vlakana) i 1,04 mas% DCPD-PUF mikrokapsula. Tabela 3.3 zbirno prikazuje sastav svih uzoraka. Šema procesiranja kompozita prikazana je na slici 3.17.

Tabela 3.3 Uzorci kompozita sa elektropredenim vlaknima i mikrokapsulama

Uzorak	Koncentracija G1, mas%	Koncentracija mikrokapsula, mas%
KSH1	0	0,52
SH1G1	0,035	0,52
KSH2	0	1,04
SH2G1	0,070	1,04
SHG2	0,070	1,04

Svi uzorci su za potrebe testiranja udarom kontrolisane energije napravljeni u silikonskom kalupu, sa dimenzijama 60x60x7 mm.



Slika 3.17 Šema procesiranja hibridnih nanokompozita

3.6 Metode karakterizacije polaznih komponenata i dobijenih hibridnih nanokompozita

3.6.1 Skenirajuća elektronska mikroskopija

Morfologija vlakana, mikrokapsula i kompozita ispitivana je skenirajućom elektronskom mikroskopijom (Field Emission Scanning Electron Microscope - FESEM, TESCAN MIRA 3). Za potrebe analize, površina uzoraka naprskana je zlatom. Softverska analiza mikrografa izvršena je u programu *Image-Pro Plus*.

3.6.2 Infracrvena spektroskopija sa Furijeovom transformacijom

Za identifikaciju ključnih veza u početnim komponentama, kontrolnim uzorcima i kompozitima sa efektom samozalečenja korišćena je infracrvena spektroskopija sa Furijeovom transformacijom (Fourier transform infrared- FTIR) (Hartmann & Braun, MB-series). Sprašeni uzorci su pomešani sa kalijum bromidom (KBr, Sigma-Aldrich, Nemačka) u odnosu 1:100, a potom komprimovani sa ciljem dobijanja KBr pločice potrebne za snimanje spektara Bomem MB 100 FTIR spektrofotometrom. Obrada i dalja analiza spektara izvedena je u softverskim paketima WinBomem i Origin Lab 9.0. Infracrveni spektri uzoraka predstavljeni su u transmisionom obliku i snimani su između 4000 i 400 cm^{-1} , sa rezolucijom od 4 cm^{-1} .

3.6.3 Termogravimetrijska analiza

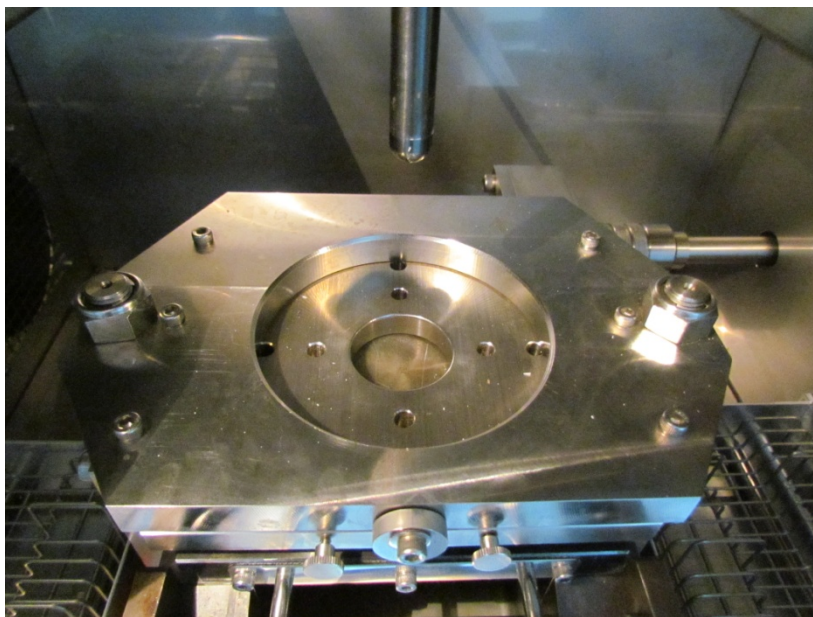
Promene u termičkoj stabilnosti kontrolnih i uzoraka sa efektom samozalečenja praćene su termogravimetrijskom analizom na uređaju za simultano izvođenje termogravimetrijske analize (TGA) i diferencijalne skenirajuće kalorimetrije (DSC) (SDT Q600, TA instruments). Temperaturni opseg merenja je bio od 24 °C do 600 °C, u vazdušnoj atmosferi, dok je brzina zagrevanja iznosila 10 °C/min. Uzorci za merenje su dobijeni struganjem sa mesta loma, odnosno zalečenja kod kompozita sa efektom samozalečenja.

3.6.4 Udar kontrolisanom energijom

Ispitivanje udarom kontrolisane energije vršeno je korišćenjem uređaja Shimadzu Hydroshot HITS-P10. Na slici 3.18 prikazana je unutrašnjost komore uređaja. U pitanju je uređaj na kome je moguće podešavati brzinu udara u opsegu od 0,001 m/s (udari veoma niske brzine) do 20 m/s (udari visoke brzine), što omogućava preciznu kontrolu energije udara. Vrh udarača je polusferičan, prečnika 12,7 mm i poseduje ugrađeni senzor sile. Uređaj istovremeno meri više različitih parametara: vreme, poziciju udarača, tj. posredno aksijalnu deformaciju uzorka, otpornu silu i temperaturu. Na osnovu izmerenih parametara, proračunava i beleži ukupnu apsorbovanu energiju udara, energiju apsorbovanu pri maksimalnoj sili i brzinu udarača. Uređaj je povezan sa računarom koji vrši kontrolu rada i koji ima svoju A/D karticu.



Slika 3.18 Komora uređaja za udar kontrolisanom energijom



Slika 3.19 Postavljen uzorak na nosač

Vreme uzorkovanja može se podesiti u opsegu od 500 ns do 500 s, a broj prikupljenih merenja na 4000, 8000 ili 12000 mernih tačaka. Standardizovane veličine uzoraka koje se mogu testirati su ograničene na sledeće vrednosti: 60x60 mm, 100x100 mm i 140x140 mm, a debljina uzorka ne može biti veća od 8 mm, odnosno manja od 2 mm. Pre ispitivanja, uzorak je neophodno postaviti na odgovarajući donji nosač i fiksirati ga pomičnim gornjim nosačem (slika 3.19). Nosači vrše stalnu silu od približno 3,5 kN na ivice uzorka koje se nalaze ispod nosača. Na ovaj način, jedan deo uzorka postaje fiksiran (statičan), a samo jedan deo uzorka, onaj koji odgovara otvorenoj površini nosača, postaje zona deformacije usled udara. Nosači takođe mogu imati različite unutrašnje prečnike. Za uzorak najmanjih dimenzija, prečnik slobodne površine nosača je 40 mm, dok je za uzorak najvećih dimenzija prečnik slobodne površine nosača moguće podesiti na najviše 100 mm. Uređaj za testiranje udarima opremljen je i termostatičkom komorom koja je prikazana na slici 3.20. Termostatička komora omogućava testiranje uzoraka na različitim konstantnim temperaturama u opsegu od -40 °C do +150 °C, zahvaljujući ugrađenim grejačima i hladnjacima koji vrše postizanje željene temperature i njeno održavanje na toj vrednosti u dužem vremenskom intervalu. Tako je moguće testirati uticaj hlađenja i zagrevanja na udarna svojstva materijala.



Slika 3.20 Uređaj za ispitivanje udarom kontrolisane energije sa termostatičkom komorom (levo)

Poređenjem apsorbovanih energija tokom udara, utvrđen je njihov odnos pre i posle zalečenja, koji je uzet kao glavni parametar efikasnosti sistema za samozalečenje. Sila udara je održavana konstantnom na 10 kN. Primenjene brzine u početnim eksperimentima su izosile 0,5 m/s i 0,2 m/s, ali je ustanovljeno da se kompoziti raspadaju i ne daju odgovor na uređaju. Optimalna brzina udara, koja omogućava praćenje samozalečenja, iznosila je 0,1 m/s. Dubina prodora je bila fiksirana na 2,5 mm. Dimenzije uzoraka su iznosile 60x60x7 mm i svi su udarani u centar. Nakon prvog udara, uzorci su ostavljani 24 sata u komori uređaja, na zadatoj temperaturi. Efikasnost samozalečenja je ispitivana na sobnoj temperaturi i sa cikličnim zagrevanjem i hlađenjem. Za svako ispitivanje je korišćeno po 5 uzoraka i krajnji rezultat je predstavljen kao aritmetička sredina sa odstupanjima.

Nakon udaranja svih serija uzoraka, utvrđeno je da je serija SH2G1 pokazala najveću efikasnost samozalečenja. Shodno tome, uticaj cikličnog hlađenja i zagrevanja na efikasnost samozalečenja ispitivan je upravo na toj seriji uzoraka. U tabeli 3.4 dat je prikaz različitih uslova zagrevanja i hlađenja za SH2G1.

Tabela 3.4 Uslovi zagrevanja i hlađenja SH2G1 serije uzoraka

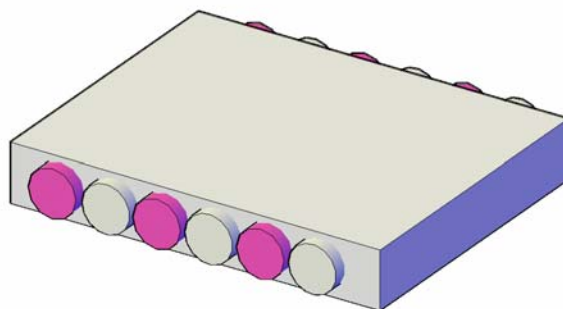
Uzorak	Termičko tretiranje			Udar	Termičko tretiranje			Udar
K-SH2-T1, SH2G1-T1	2 h, 45 °C				2 h, 45 °C	22 h, 25 °C		
				I udar				II udar
K-SH2-T2, SH2G1-T2	2 h, 45 °C	22 h, 25 °C	2 h, 45 °C		2 h, 45 °C	20 h, 25 °C	2 h, 45 °C	

4. REZULTATI I DISKUSIJA

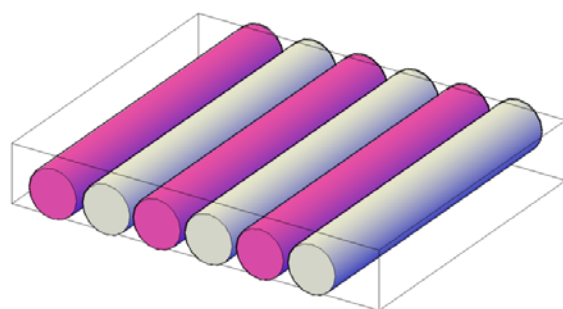
U ovom odeljku će biti predstavljeni rezultati i diskusija dobijenih rezultata koji su podeljeni u dva poglavlja. Prvo poglavlje će obuhvatiti rezultate eksperimenata vezanih za procesiranje i karakterizaciju ekstrinzičnih hibridnih nanokompozita sa efektom samozalečenja čije se zalečenje bazira na sistemu sa staklenim kapilarama-cevčicama punjenim rastvorima katalizatora G1 i monomera DCPD. U drugom poglavlju će biti predstavljeni ekstrinzični hibridni nanokompoziti sa efektom samozalečenja čije se zalečenje bazira na sistemu sa monomerom DCPD u PUF mikrokapsulama i katalizatorom G1 u elektroprednim vlaknima, kao i sa monomerom DCPD u PUF mikrokapsulama i katalizatorom G2 u elektroprednim vlaknima, redom. Na kraju poglavlja će biti dato poređenje efikasnosti navedenih sistema za samozalečenje, uz navođenje prednosti i mana svakog od njih.

4.1. Hibridni nanokompoziti sa staklenim kapilarama

Trodimenzioni model uvećanog sloja procesiranih kompozita sa staklenim kapilarama u kojima su rastvori katalizatora (purpurna boja) i monomera (bela boja) poređani naizmenično, prikazan je na slikama 4.1 i 4.2.



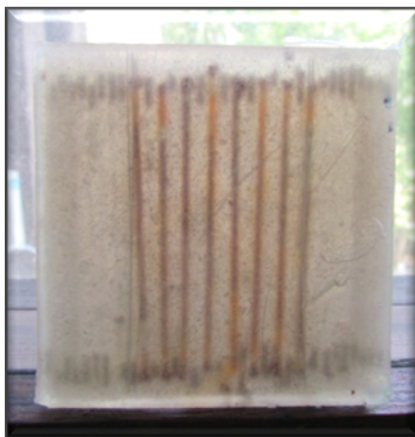
Slika 4.1 3D model izolovanog dela sloja kompozita sa staklenim kapilarama



Slika 4.2 Presek kompozita sa staklenim kapilarama

4.1.1 Efikasnost samozalečenja nakon udara kontrolisanom energijom hibridnih nanokompozita sa rastvorima G1/DCM i DCPD/DMF u staklenim kapilarama

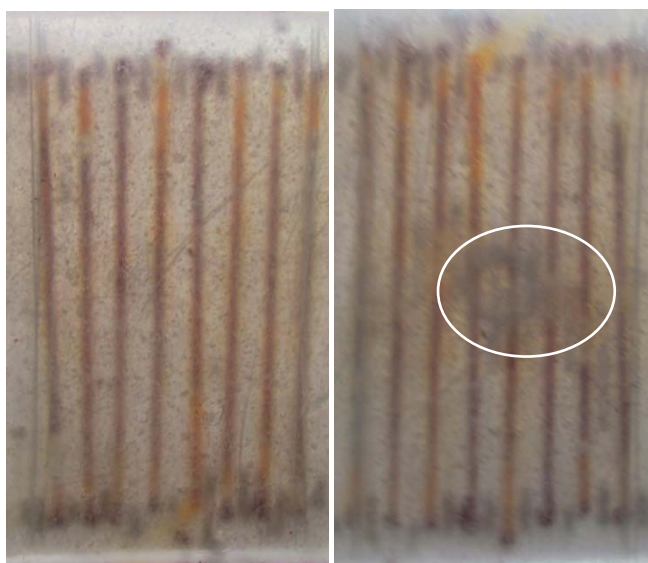
Na slici 4.3 prikazan je kompozit sa staklenim kapilarama naizmenično punjenim rastvorenim katalizatorom G1 u DCM i monomerom DCPD u DMF (oznaka uzorka je G1DCM). Debljina uzorka je bila ravnomerna i iznosila je 7 mm.



Slika 4.3 Kompozit G1DCM sa staklenim kapilarama

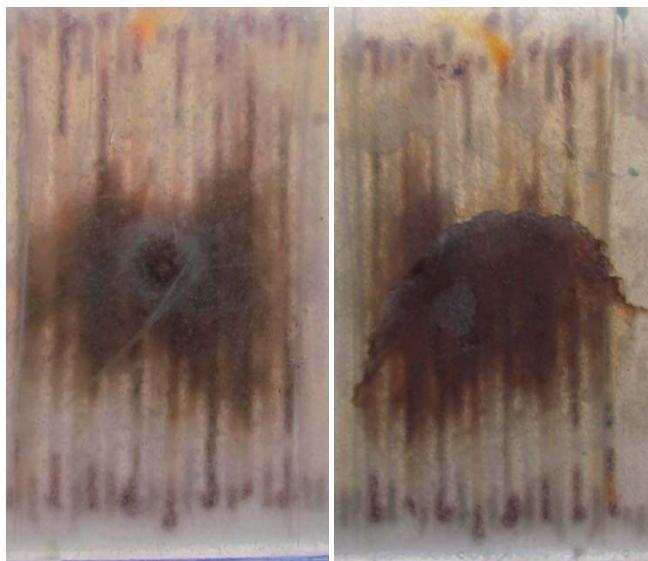
4.1.1.1 Analiza digitalnih fotografija oštećenja

Fotografije uzorka pre i neposredno nakon udara mogu se videti na slici 4.4.



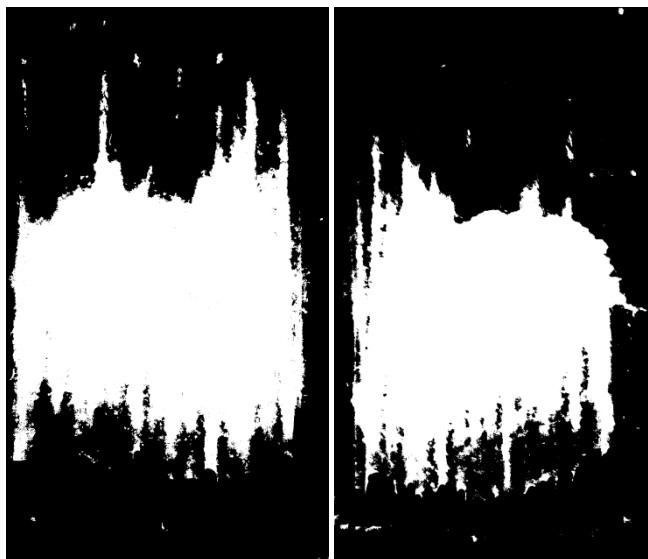
Slika 4.4 Zona oštećenja pre udara (levo) i neposredno nakon udara (desno)

Prednost sistema sa šupljim punjenim vlaknima je vizuelni pregled oštećenja, kao i zalečenja. Na slikama se može videti promena boje ratvora G1 na pojedinim mestima, što implicira delimični gubitak njegove aktivnosti tokom procesiranja, verovatno usled prodiranja DETA u kapilare. Neposredno nakon udara, formira se prslina kružnog oblika u centru uzorka. Slika 4.5 pokazuje prednju i zadnju stranu zone oštećenja nakon zalečenja.



Slika 4.5 Prednja (levo) i zadnja (desno) strana zone oštećenja nakon 24 sata

Ukupna površina oštećenja se može videti nakon zalečenja, a promena boje delova uzorka ukazuje na to dokle dopire prslina koja je izazvala pucanje staklenih kapilara i isticanje rastvora G1/DCM i DCPD/DMF u prslinu. Još jedna prednost sistema sa kapilarama je ta da obezbeđuje dovoljne količine reaktanata neophodnih za zalečenje nastale prsline. Na zadnjoj strani uzorka se može videti razdvajanje matrice po dužini prsline. Pretpostavlja se da je razdvajanje prouzrokovano pucanjem staklenih kapilara. Softverskom analizom slike u programu *Image-Pro Plus*, izračunata je približna površina oštećenja pokrivenog polimerizovanim DCPD. Maske prednje i zadnje strane (slika 4.6) pokazuju površinu koju program automatski izračunava kao zadati objekat.

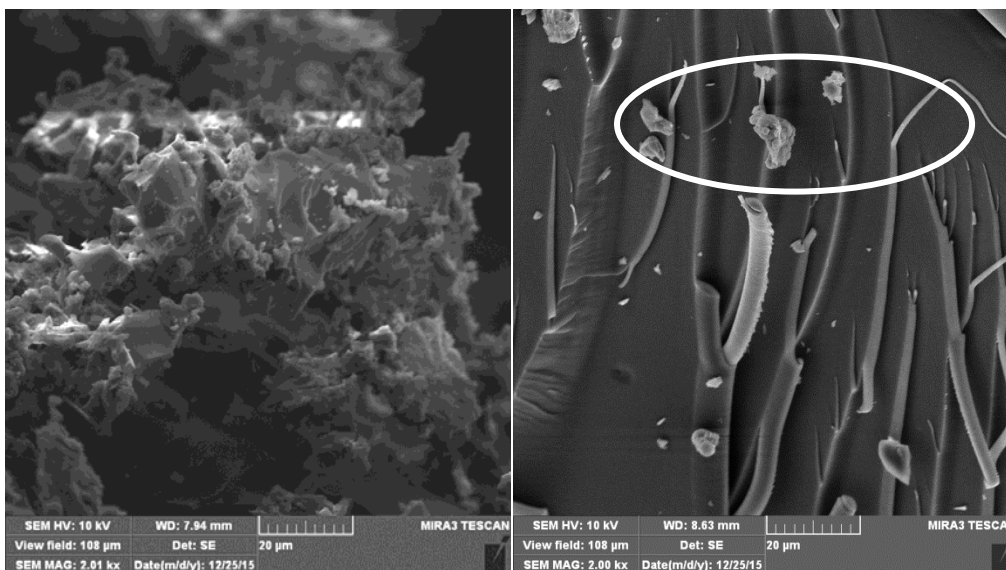


Slika 4.6 Maske prednje (levo) i zadnje (desno) strane uzorka

Pokrivenost prednje strane formiranim PDCPD iznosi približno $7,34 \text{ cm}^2$, odnosno 20,4% ukupne površine koja iznosi 36 cm^2 , dok je pokrivenost zadnje strane $9,88 \text{ cm}^2$, odnosno 27,5% ukupne površine. S obzirom na procenjeni udeo zalečene prsline, očekivana je znatna razlika u apsorbovanoj energiji između uzoraka sa agensima zalečenja i kontrolnih uzoraka.

4.1.1.2 FESEM analiza preloma

U cilju detaljnije analize preloma, urađena je skenirajuća elektronska mikroskopija visoke rezolucije. Uzorci su potpuno slomljeni za navedenu analizu. Mikrografi na slici 4.9 pokazuju zalečeno mesto loma. Može se videti novoformirani polimer (levo), PDCPD (svetlije zone), duž čitavog preloma. Slika 4.7 (desno) prikazuje prelomljeno stakleno vlakno sa PDCPD na površini loma (zaokružena zona). Jake interakcije između tretiranog staklenog mata i epoksida ne dozvoljavaju potpuno raslojavanje i izvlačenje vlakana iz matrice. Prema mikrografu se može zaključiti da se ojačanje vrši takozvanim „zabadjem“ prsline. Kod ove vrste ojačavanja javlja se karakteristični rep prsline, koja podseća na trag kočenja. Takođe se može videti i preusmeravanje prsline, gde putanja prsline dobija oblik krošnje drveta.

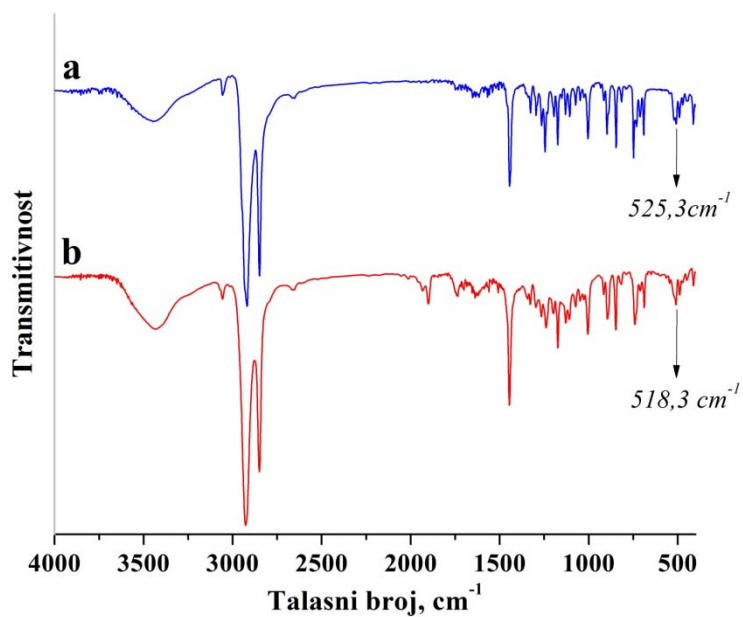


Slika 4.7 Mikrografi preloma zalečenog uzorka G1DCM

4.1.1.3 FTIR analiza

Rastvor katalizatora u DCM

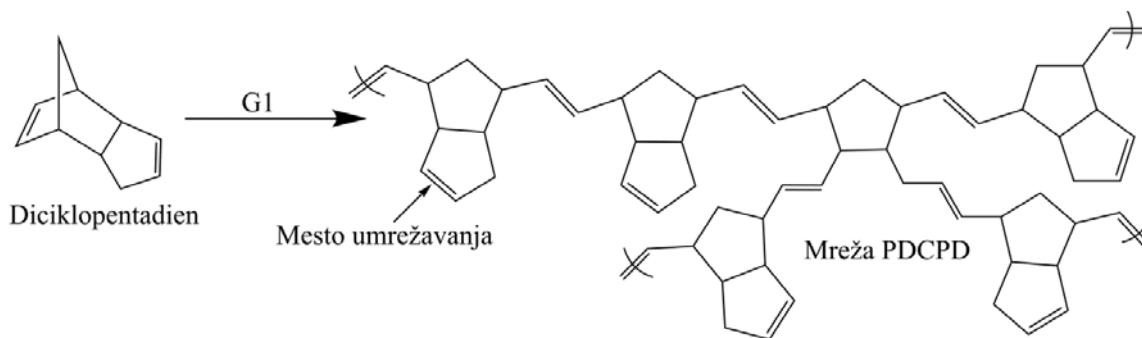
Infracrvena spektroskopija rastvora katalizatora u DCM pokazala je da se G1 zadržao u aktivnom obliku. Spektrograf dobijen analizom prikazan je na slici 4.8. Pikovi sa centrom na $3055,0\text{ cm}^{-1}$ koji potiču od asimetričnog istezanja C–H veza aromatičnog benzenovog prstena G1 pojavljuju se na oba spektra [247]. Pikovi oko $2920,0\text{ cm}^{-1}$ i $2850,0\text{ cm}^{-1}$ takođe potiču od asimetričnih i simetričnih istezanja $-\text{CH}_2$ veza, koje mogu poticati iz obe komponente. Na spektru G1/DCM, pik koji potiče od asimetričnog istezanja C–Cl iz DCM, pojavljuje se na $1890,4\text{ cm}^{-1}$. Na $1451,2\text{ cm}^{-1}$ pojavio se pik koji potiče od savijanja $-\text{CH}_2$ veza. Klačenje H–C–H van ravni vidi se oko $1241,1\text{ cm}^{-1}$. Najvažniji pik na spektru čistog G1 se nalazi na $525,3\text{ cm}^{-1}$ i potiče od Ru–P veze iz G1. Ovaj pik je malo pomeren na spektru G1/DCM i nalazi se na $518,3\text{ cm}^{-1}$. S obzirom na to da se dekompozicija G1 vrši raskidanjem ove veze, njeno pojavljivanje na spektru indikuje netaknuti G1.



Slika 4.8 FTIR spektar: a) G1 i b) G1/DCM

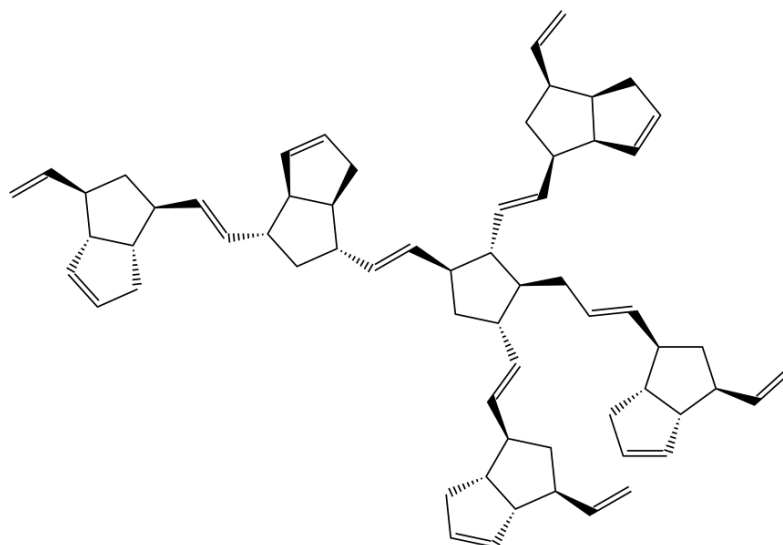
Prelom kompozita

U cilju identifikacije PDCPD, spektri epoksid-mat staklenih vlakana (K0) i DCPD/DMF su upoređeni sa spektrom zalečenog mesta preloma. Slika 4.9 prikazuje reakciju polimerizacije DCPD u prisustvu G1.



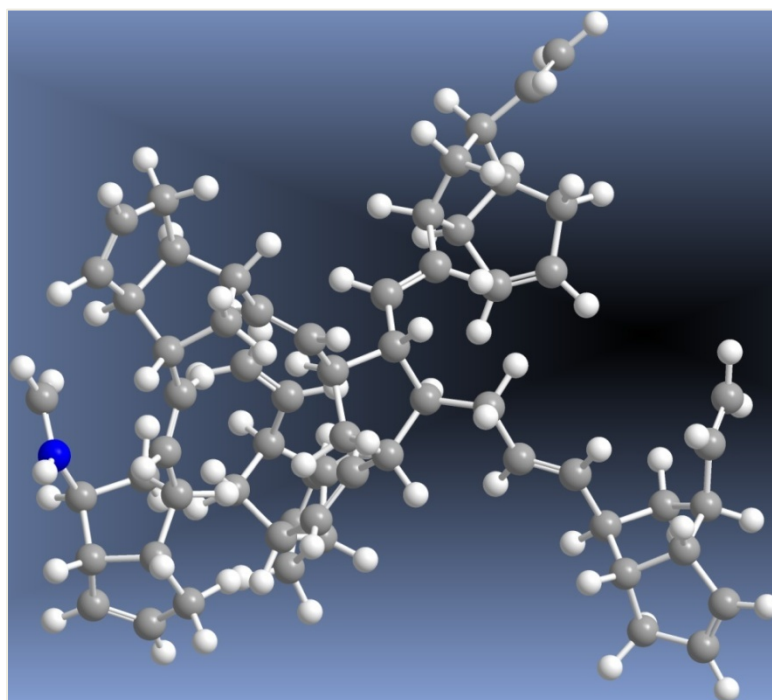
Slika 4.9 Reakcija polimerizacije DCPD u prisustvu G1

Kao što se može videti na slici 4.10, reakcijom u prisustvu G1 očekuje se formiranje isključivo *trans*- stereoizomera.



Slika 4.10 Strukturna formula *trans*-PDCPD

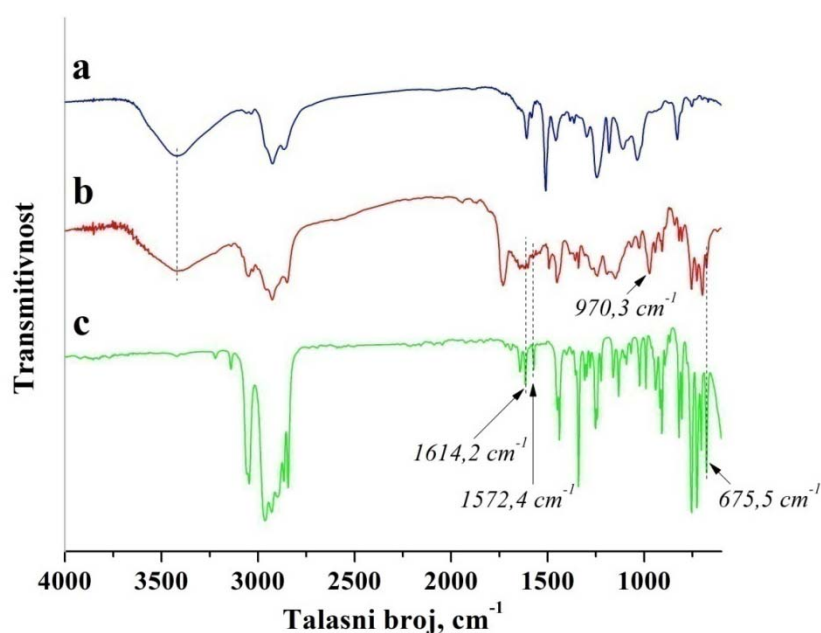
Radi boljeg uvida u prostorni raspored umreženog polimera, na slici 4.11 prikazan je 3D model segmenta *trans*- PDCPD.



Slika 4.11 3D model *trans*- PDCPD

Spektri preloma K0, smeše DCPD/DMF i mesta preloma uzorka G1DCM prikazani su na slici 4.12. Spektar K0 pokazuje vezu na $3421,1 \text{ cm}^{-1}$, koja potiče od $-\text{OH}$ i $-\text{NH}$ grupa. Pikovi na $2926,2 \text{ cm}^{-1}$ i $2864,8 \text{ cm}^{-1}$ potiču od asimetričnih i simetričnih istežanja aromatičnih $-\text{CH}_2$. Na $1730,4 \text{ cm}^{-1}$ pojavljuje se karbonilna $\text{C}=\text{O}$ grupa urea-formaldehida koja je korišćena za tretman staklenih vlakana, kao i pik na $1575,5 \text{ cm}^{-1}$, koji potiče od savijanja $-\text{NH}$ veza iz UF [247]. Asimetrično i simetrično istežanje $\text{C}-\text{C}-\text{O}-\text{C}$ veza iz bisfenol A diglicidil etra pojavljuje se na $1241,8 \text{ cm}^{-1}$ i $1181,2 \text{ cm}^{-1}$, respektivno [254]. $\text{C}-\text{N}$ istežanje je primećeno na $1115,1 \text{ cm}^{-1}$.

Na spektru smeše DCPD/DMF, $\text{C}-\text{H}$ istežanje iz sp^2 hibridizovanog C atoma, nalazi se na $3046,3 \text{ cm}^{-1}$. Pikovi na $2965,1 \text{ cm}^{-1}$ i $2896,7 \text{ cm}^{-1}$ potiču od asimetričnih i simetričnih istežanja $-\text{CH}_3$ iz DMF. Na $2926,6 \text{ cm}^{-1}$ i $2841,2 \text{ cm}^{-1}$ pojavljuju se pikovi i potiču od asimetričnih i simetričnih istežanja aromatičnih $-\text{CH}_2$ veza DCPD. Vibracije istežanja $\text{C}=\text{C}$ iz ciklopentena i norbornena pojavljuju se na $1614,2 \text{ cm}^{-1}$ i $1572,4 \text{ cm}^{-1}$, redom. Ciklična dvostruka veza zatvorenog ciklopentenovog prstena DCPD pojavljuje se na $675,5 \text{ cm}^{-1}$ [254].



Slika 4.12 FTIR spektri: a) mesta preloma K0; b) mesta preloma G1DCM; c) DCPD/DMF

Spektar zalečenog mesta preloma G1DCM pokazuje pik na istom mestu kao i uzorak epoksid-stakleni mat, na $3421,1 \text{ cm}^{-1}$, širok i tipičan za vodonične veze –NH i –OH grupa. Pikovi na $2924,6 \text{ cm}^{-1}$ i $2863,1 \text{ cm}^{-1}$ potiču od asimetričnih i simetričnih istezanja aromatičnih –CH₂ veza, respektivno. Na spektru preloma postoje veoma slabi pikovi na $1617,1 \text{ cm}^{-1}$ i $1570,0 \text{ cm}^{-1}$, koji ukazuju na to da je zaostala zanemarljiva količina neporeagovalog DCPD. Takođe, ovu pretpostavku potvrđuje i slab pik na $675,5 \text{ cm}^{-1}$. Na $970,3 \text{ cm}^{-1}$ se pojavljuje najznačajniji pik na spektru, koji potiče od savijanja C–H iz *trans*- dvostruke veze PDCPD [255-258]. Ovim pikom, FTIR preloma kompozita nakon zalečenja pokazuje uspešnu polimerizaciju DCPD u kontaktu sa G1.

4.1.1.4 Analiza krivih dobijenih ispitivanjem udarom kontrolisane energije

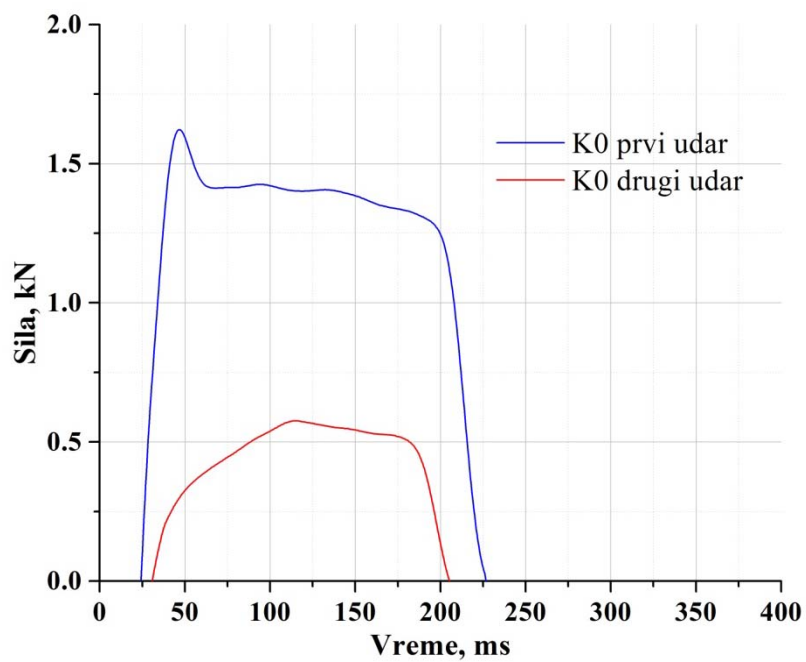
U cilju ispitivanja efikasnosti samozalečenja, sprovedena su ispitivanja udarom kontrolisane energije. Efikasnost zalečenja, η , definiše se kao sposobnost oporavka uzorka nakon loma:

$$\eta = \frac{E_{zalečen}}{E_{prvi\ udar}} * 100\% \quad (2)$$

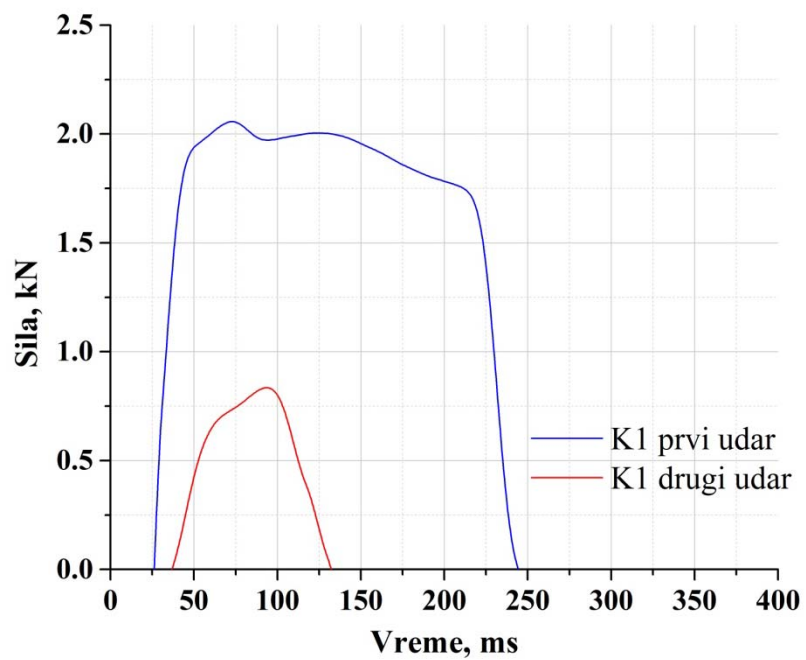
gde $E_{prvi\ udar}$ i $E_{zalečen}$ predstavljaju apsorbivane energije (energija pri maksimalnom opterećenju, E_{fmax} , ili ukupna apsorbivana energija, E_{tot}) uzoraka udarenih prvi put i zalečenih uzoraka, respektivno.

Krive sila-vreme dobijene ispitivanjem udarom kontrolisane energije pokazuju žilavi lom, što je i očekivano s obzirom na to da uzorci nisu izlagani naknadnom umrežavanju na visokim temperaturama, da bi se izbeglo ključanje DCM i deaktivacija G1.

Poređenje vrednosti ukupnih apsorbivanih energija tokom udara za uzorke udarene prvi put, i 24 časa nakon prvog udara, prikazano je u Tabeli 4.1. Slike 4.13, 4.14 i 4.15 prikazuju krive dobijene ispitivanjem udarom kontrolisane energije. Kontrolni uzorak K0 (kompozit epoksid-netkani mat staklenih vlakana) pokazuje prelazak na žilavo-krti lom, što je direktna posledica stvorene prsline koja pri drugom udaru samo raste do razaranja uzorka. K0 apsorbivuje manju količinu energije pri prvom udaru u poređenju sa K1 (kompozit epoksid-netkani mat staklenih vlakana-staklene kapilare), što ukazuje na to da kapilare imaju funkciju ojačavača u hibridnom materijalu.



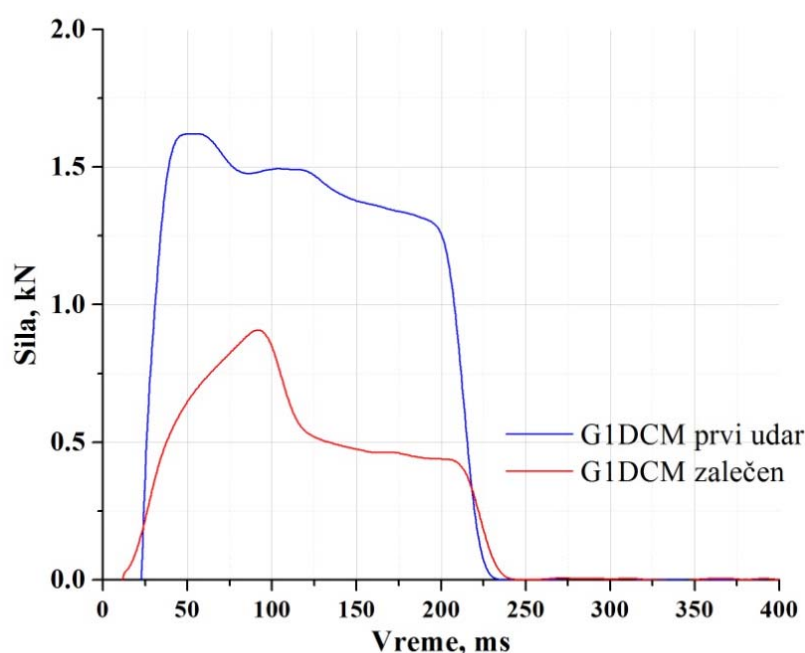
Slika 4.13 Krive sila-vreme dobijene udarom kontrolisane energije za uzorak K0



Slika 4.14. Krive sila-vreme dobijene udarom kontrolisane energije za uzorak K1

Međutim, nakon prvog udara, u uzorku K1 dolazi do stvaranja veće prsline u poređenju sa K0 zbog izbijanja prelomljenih kapilara i razdvajanja matrice po obodu prsline. Kao posledica se javlja smanjena sposobnost K1 da apsorbuje energiju pri drugom udaru. Takođe, prelazak sa žilavog na krti lom je direktna posledica postojeće prsline koja se širi i dovodi do iznenadnog, katastrofalnog loma.

Uzorak G1DCM pokazuje isti trend kao K1 kod prvog udara - ukupna apsorbovana energija premašuje vrednost energije za K0, ali u manjoj meri. Nakon 24 sata stajanja u komori sa podešenom sobnom temperaturom (25 °C), uzorak G1DCM nakon drugog udara apsorbuje 60% energije u odnosu na prvi udar, što je znatno više u odnosu na vrednost apsorbovane energije K0 pri drugom udaru. Ove vrednosti ukazuju na to da je, i pored razdvajanja matrice izbijanjem kapilara, zalečenjem povraćen visok procenat početne udarne čvrstoće.



Slika 4.15. Krive sila-vreme dobijene udarom kontrolisane energije za uzorak G1DCM

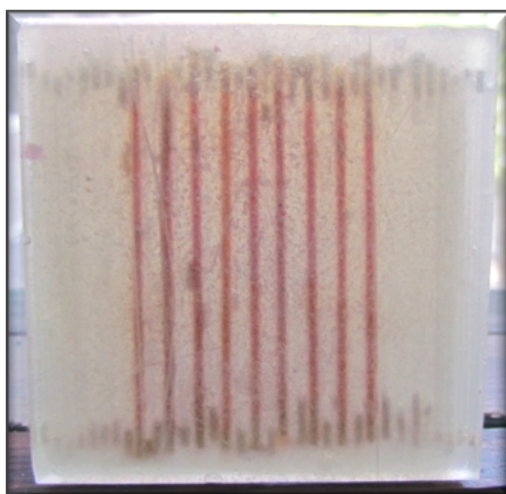
G1DCM zadržava žilavo ponašanje, što ukazuje na to da DCPD nije u potpunosti umrežen [259]. Step en umreženja se može povećati izlaganjem visokim temperaturama, u tom slučaju bi se verovatno povećala i efikasnost samozalečenja, ali bi sistem izgubio autonomnost, što nije cilj ovog rada.

Tabela 4.1 Poređenje ukupne apsorbovane energije i efikasnosti samozalečenja pri udaru kontrolisanom energijom

Uzorak	$E_{\text{tot prvi udar}}$, J	$E_{\text{tot zalečen}}$, J	η, %
K0	4,03±0,16	0,94±0,09	23,3
K1	4,42±0,14	0,58±0,06	13,1
G1DCM	4,13±0,14	2,48±0,15	60,0

4.1.2 Efikasnost samozalečenja nakon udara kontrolisanom energijom hibridnih nanokompozita sa rastvorima G1/toluen i DCPD/DMF u staklenim kapilarama

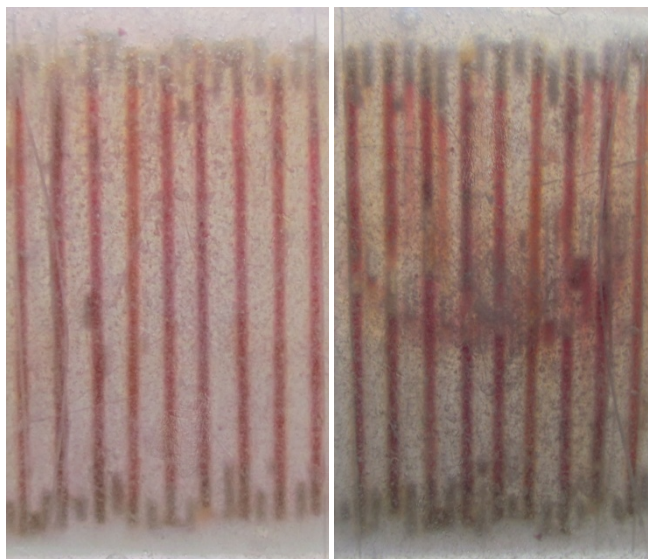
Na slici 4.16 prikazan je kompozit sa staklenim kapilarama punjenim rastvorenim katalizatorom G1 u toluenu i monomerom DCPD u DMF. Purpurna boja rastvora G1 u toluenu u staklenim vlaknima implicira da je G1 ostao u aktivnom obliku u rastvaraču. Debljina uzoraka je bila ravnomerna i iznosila je 7 mm.



Slika 4.16 Kompozit G1TO sa staklenim kapilarama

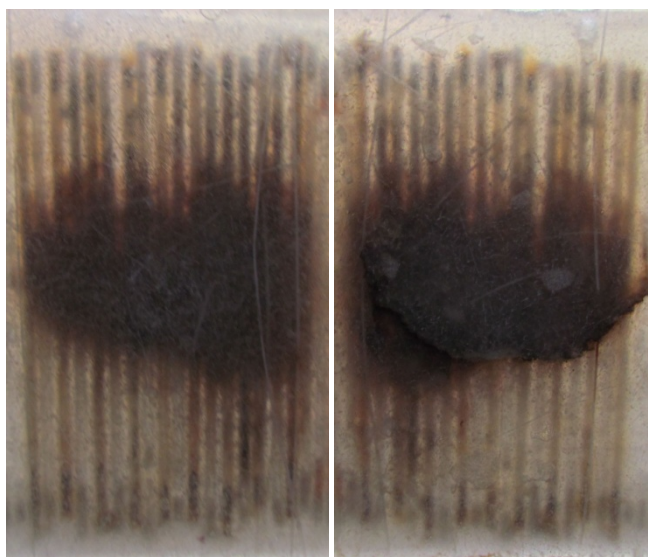
4.1.2.1 Analiza digitalnih fotografija oštećenja

Fotografije uzorka pre i neposredno nakon udara mogu se videti na slici 4.17. Prednost sistema sa punjenim staklenim kapilarama je vizuelni pregled oštećenja, kao i zalečenja. Na slikama se može videti promena boje rastvora G1 na pojedinim mestima, što implicira delimični gubitak njegove aktivnosti tokom procesiranja, verovatno usled prodiranja DETA u kapilare. Neposredno nakon udara, formira se prslina polukružnog oblika u centru uzorka.



Slika 4.17 Zona oštećenja uzorka G1TO pre udara (levo) i neposredno nakon udara (desno)

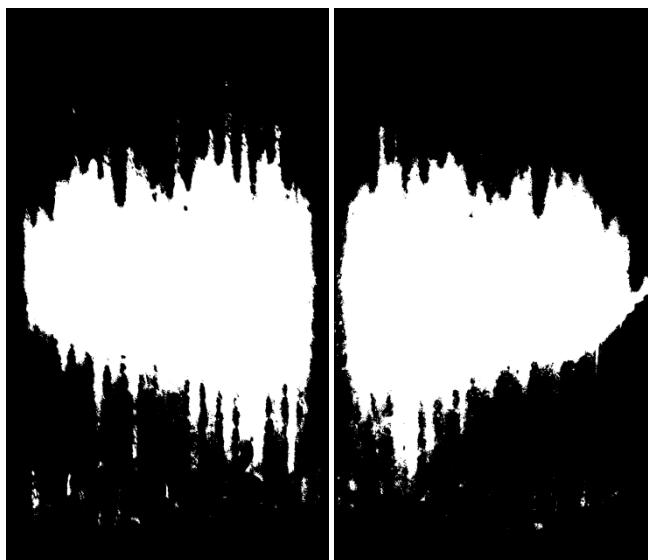
Na slici 4.18 prikazane su prednja i zadnja strana zone oštećenja uzorka G1TO nakon zalećenja. Ukupna površina oštećenja se može videti nakon zalećenja, promena boje delova uzorka ukazuje na to koliku je površinu obuhvatio nastali PDCPD, formiran reakcijom polimerizacije nakon isticanja rastvora G1/toluen i smeše DCPD/DMF u prslinu.



Slika 4.18 Prednja (levo) i zadnja (desno) strana zone oštećenja nakon 24 sata

Isto kao i kod uzorka G1DCM, na zadnjoj strani uzorka se vidi razdvajanje matrice po obodu prsline, što otežava samozalečenje.

Softverskom analizom slike u programu *Image-Pro Plus*, izračunata je približna površina oštećenja pokrivenog formiranim DCPD. Maske prednje i zadnje strane zalečenog uzorka prikazane su na slici 4.19.

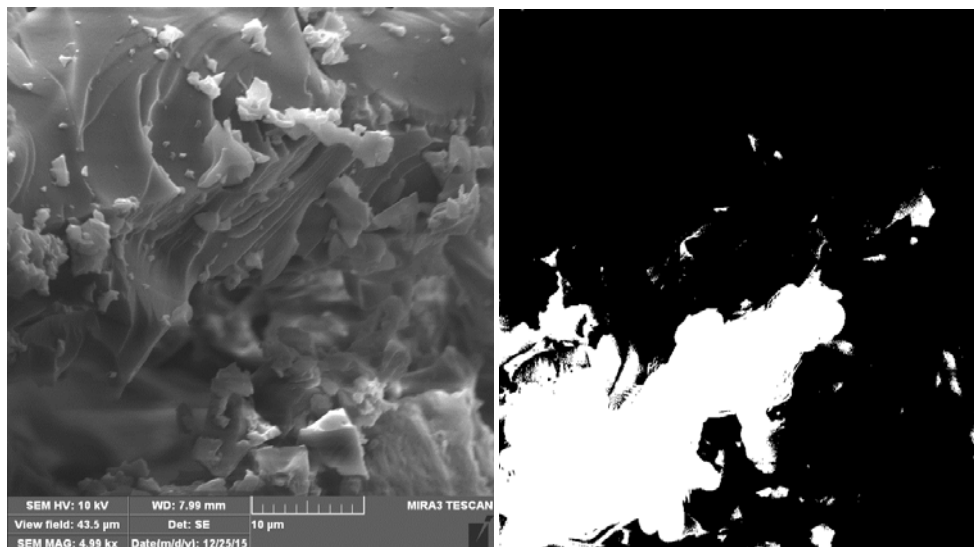


Slika 4.19 Maske prednje (levo) i zadnje (desno) strane uzorka

Površine prednje i zadnje strane uzorka iznose 36 cm^2 , dok pokrivenost prednje strane formiranim PDCPD iznosi približno $8,27 \text{ cm}^2$, odnosno 23,0% površine, a zadnje strane $7,80 \text{ cm}^2$, odnosno 21,7%. Na osnovu ovih podataka, očekivala bi se visoka efikasnost samozalečenja.

4.1.2.2 FESEM analiza preloma

Kao i u prethodnom slučaju, za temeljniju analizu preloma, korišćena je skenirajuća elektronska mikroskopija potpuno slomljenih uzoraka. Mikrograf na slici 4.20 pokazuje zalečeno mesto loma.



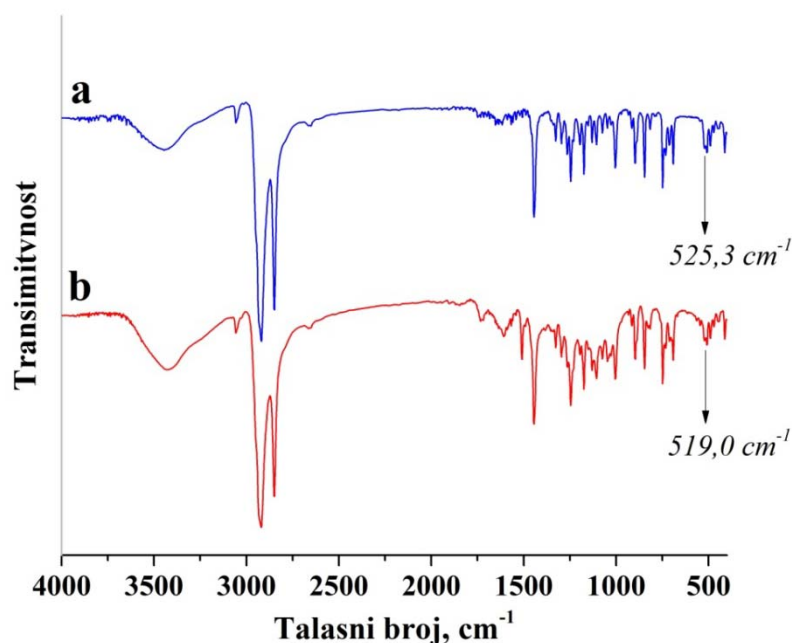
Slika 4.20 Mikrograf i maska zalečenog mesta preloma G1TO

Na mikrografu se vidi formirani PDCPD na obodu i u unutrašnjosti prsline nastale pucanjem staklenih kapilara (svetlije zone). Veliki deo prsline ostaje nepopunjem polimerom, što prouzrokuje slabljenje materijala. Na slici 4.20 (desno) prikazana je i maska napravljena u programu *Image-Pro Plus*, koja ističe nepopunjeni deo prsline. Na osnovu maske, u programu je izračunata površina zaostale prsline, koja je iznosila $374 \mu\text{m}^2$.

4.1.2.3 FTIR analiza

Rastvor katalizatora u toluenu

Pored vizuelne procene, infracrvena spektroskopija rastvora katalizatora u toluenu takođe je pokazala da se G1 zadržao u aktivnom obliku. Spektrograf dobijen analizom prikazan je na slici 4.21. Pikovi na $3053,4 \text{ cm}^{-1}$ na oba spektra potiču od asimetričnog istezanja aromatičnih C–H veza iz benzenovog prstena koji je prisutan i kod G1 i kod toluena. Pikovi na $2922,2 \text{ cm}^{-1}$ i $2850,0 \text{ cm}^{-1}$ potiču od asimetričnih i simetričnih istezanja aromatičnih $-\text{CH}_2$ veza, respektivno [247]. Spektar smeše G1/toluen pokazuje dva jaka pika od C–C istezanja u ravni aromatičnog prstena na $1606,5 \text{ cm}^{-1}$ i $1508,9 \text{ cm}^{-1}$. Na $1444,6 \text{ cm}^{-1}$ pojavio se pik koji potiče od savijanja C–H veza sp^3 hibridizovanog ugljenika. Savijanje H–C–H veza u ravni aromatičnog prstena vidi se na $1248,6 \text{ cm}^{-1}$, na oba spektra.



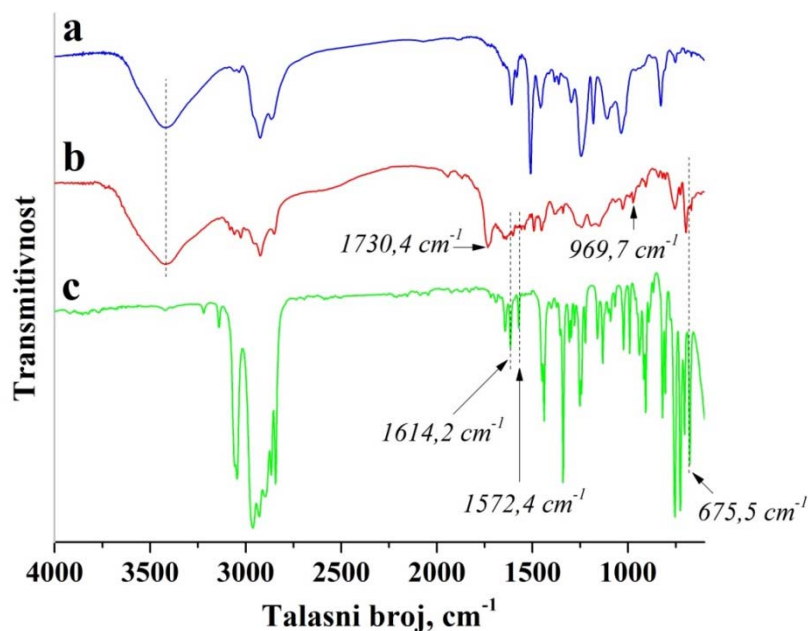
Slika 4.21 FTIR spektri: a) G1; b) G1 u toluenu

Najvažniji pik na spektrima potiče od Ru–P veze iz G1 i nalazi se na 525,3 cm⁻¹ na spektru čistog G1 i na 519,0 cm⁻¹ na spektru G1/toluen. Na ovaj način je, kao i u DCM, identifikovan G1 u aktivnom obliku.

Prelom kompozita

Spektar zalečenog mesta preloma, prikazan na slici 4.22, pokazuje pik na istom mestu kao i uzorak K0, na 3421,1 cm⁻¹, širok i tipičan za vodonične veze –NH i –OH grupa. Pikovi na 2922,4 cm⁻¹ i 2854,0 cm⁻¹ potiču od asimetričnih i simetričnih istežanja aromatičnih –CH₂ veza, respektivno. FTIR preloma daje pik na 1730,4 cm⁻¹ koji potiče od C=O grupe uree-formaldehida. S obzirom na to da pikovi DCPD koji potiču od vibracija istežanja C=C iz ciklopentena na 1614,2 cm⁻¹ i norbornena i 1572,4 cm⁻¹ nestaju na spektru preloma, pretpostavlja se da je DCPD u potpunosti proreagovao [130]. Takođe, na spektru preloma postoji pik izrazito slabog intenziteta od ciklične dvostruke veze zatvorenog ciklopentenovog prstena DCPD, koji je na spektru čistog DCPD veoma jak i pojavljuje se na 675,5 cm⁻¹. Pik uočen na 969,7 cm⁻¹ potiče od savijanja C–H iz *trans*- dvostruke veze formiranog PDCPD na površini loma. Poređenjem sa intenzitetom pika na prelomu uzorka G1DCM, uviđa se da je na prelomu

uzorka G1TO pik znatno slabijeg intenziteta. Iz svega navedenog se može zaključiti da je do prsline doprla mala količina monomera za samozalečenje.

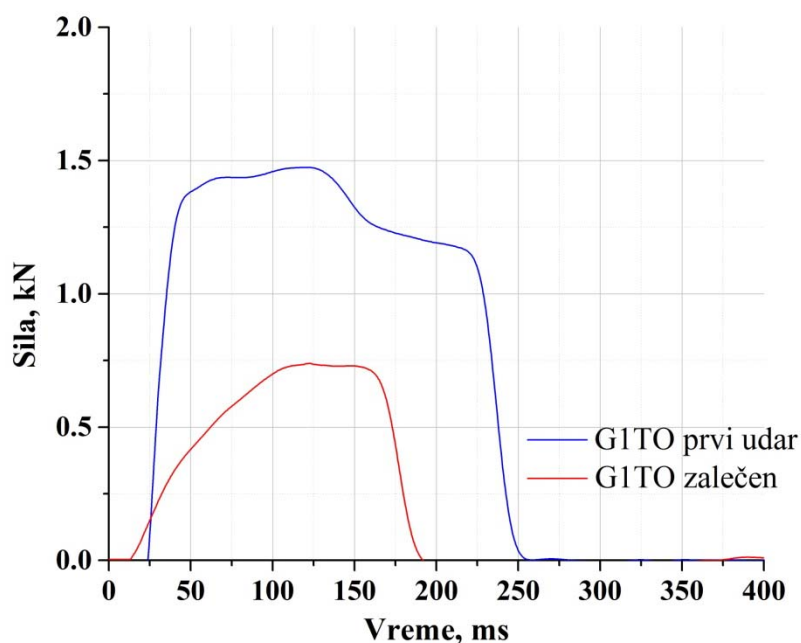


Slika 4.22 FTIR spektri: a) mesta preloma kontrolnog uzorka K0; b) mesta preloma uzorka G1TO; c) DCPD

Iz navedenih rezultata se vidi procena efikasnosti samozalečenja na osnovu analize digitalnih fotografija zone oštećenja nije u skladu sa rezultatima FTIR i FESEM analiza.

4.1.2.4 Analiza krivih dobijenih ispitivanjem udarom kontrolisane energije

Na slici 4.23 prikazane su krive sila-vreme dobijene udarom kontrolisane energije nakon prvog udara i samozalečenja. Za razliku od G1DCM kompozita, G1TO ne pokazuje isti trend kao K1 kod prvog udara - ukupna apsorbovana energija je približno ista kao kod K0. Nakon 24 sata stajanja u komori sa podešenom sobnom temperaturom (25 °C), uzorak G1TO apsorbuje samo 40% energije u odnosu na prvi udar, što je oko 70% više u odnosu na K0 i blizu 3 puta više u odnosu na K1 pri drugom udaru. Ovi rezultati ukazuju da na efikasnost samozalečenja veliki uticaj ima rastvarač u kome se nalazi G1.



Slika 4.23 Krive sila-vreme dobijene udarom kontrolisane energije za uzorak G1TO

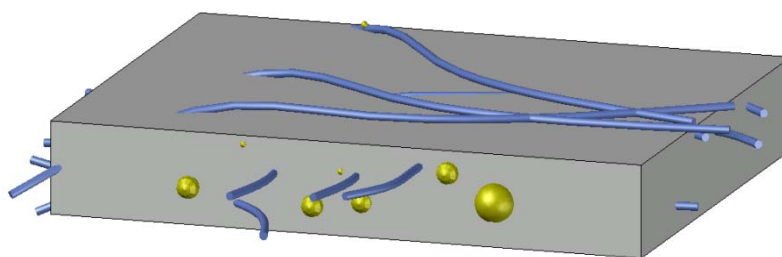
Uzorak G1TO već pri prvom udaru pokazuje žilavo-krti lom i taj tip loma zadržava pri drugom udaru. Očigleno je da nakon 24 sata zaostaje značajan deo oštećenja, što potvrđuje pretpostavku nastalu nakon uvida u rezultate FESEM analize. FTIR analiza je takođe ukazala na malu količinu nastalog PDCPD po površini preloma. U tabeli 4.2 su prikazane vrednosti ukupne apsorbovane energije pri udaru kontrolisanom energijom za uzorak G1TO.

Tabela 4.2 Vrednosti ukupne apsorbovane energija i efikasnost samozalečenja pri udaru kontrolisanom energijom

Uzorak	$E_{\text{tot prvi udar}}$, J	$E_{\text{tot zalečen}}$, J	η , %
G1TO	4,09±0,20	1,63±0,11	40,0

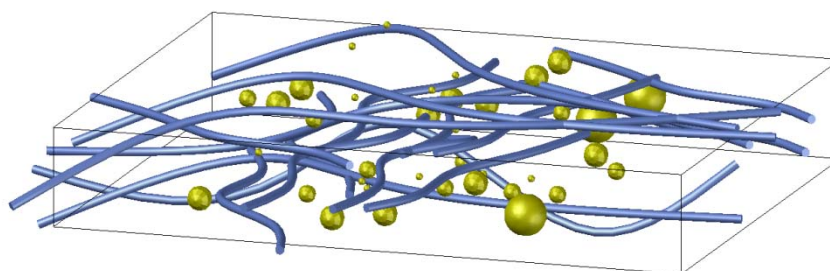
4.2 Kompoziti sa elektropredenim vlaknima i mikrokapsulama

Trodimenzioni model uvećanog sloja procesiranih kompozita sa elektropredenim vlaknima poli(stirena) koja nose katalizator (PSGr) i mikrokapsulama, prikazan je na slici 4.24. Kao što se može videti na slici, izolovani deo sloja epoksida između dva sloja staklenih vlakana sadrži netkani mat elektropredenih vlakana i mikrokaspule.



Slika 4.24 3D model uvećanog sloja kompozita sa elektropredenim PSGr vlaknima i mikrokapsulama

Ovakav raspored elemenata hibridnog nanokompozita obezbeđuje poboljšanu dostupnost katalizatora u poređenju sa orijentisanim slojevima, jer vlakna mogu biti dostupna kapsulama po celoj zapremini sloja (slika 4.25).



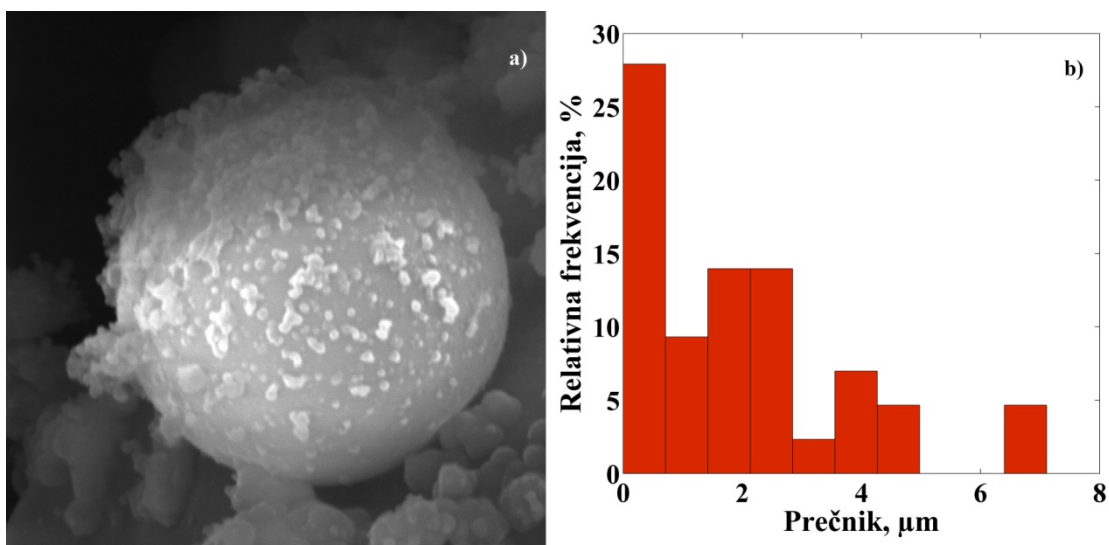
Slika 4.25 Presek uvećanog sloja kompozita

4.2.1 DCPD-PUF jezgro-omotač mikrokapsule

Kao što je napomenuto u eksperimentalnom delu, za sintezu mikrokapsula korišćena je metoda po Bajziku. DCPD-PUF jezgro-omotač mikrokapsule se nalaze u svim procesiranim hibridnim nanokompozitima sa elektroprednim vlaknima, kao i u kontrolnim uzorcima.

4.2.1.1 FESEM analiza

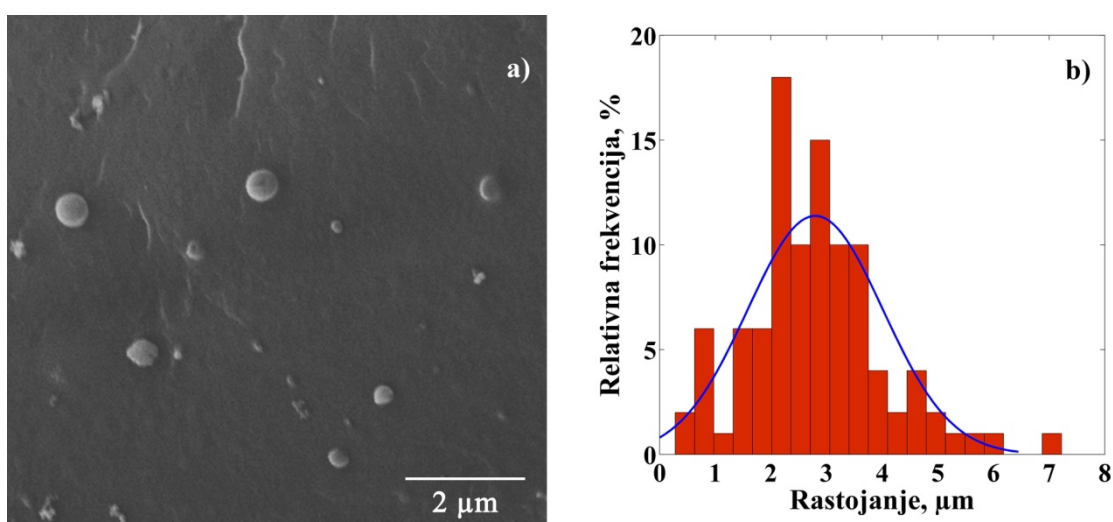
Skenirajućom elektronskom mikroskopijom je utvrđeno da su sintetisane PUF mikrokapsule dobijene korišćenjem poznate procedure za sintezu imale veće prečnike od očekivanih, ali to u ovom slučaju nije bilo od velike važnosti, jer su mikrokapsule sintetisane za testiranje efikasnosti sistema sa vlaknima. Na slici 4.26 (a), prikazan je mikrograf kapsule. Oblik mikrokapsula je sferičan i pravilan, što znači da su zidovi ostali netaknuti tokom sinteze.



Slika 4.26 Mikrograf DCPD-PUF mikrokapsule (a) i raspodela prečnika DCPD-PUF mikrokapsula (b)

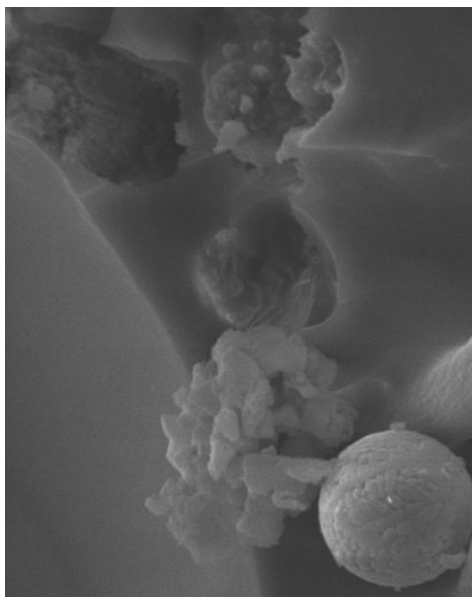
Raspodela prečnika mikrokapsula prikazana je na slici 4.26 (b). Kao što se može videti, najveći procenat mikrokapsula ima prečnik ispod 1 μm , a blizu 80% mikrokapsula ima prečnike ispod 3 μm .

Na slici 4.27 (a) prikazan je mikrograf mikrokapsula u uzorku. Korišćenjem mikrografa softverski je utvrđena i uniformnost disperzije mikrokapsula u kompozitu, merenjem rastojanja između mikrokapsula. Raspodela rastojanja između mikrokapsula merenih sa više mikrografa nasumično odaranih mesta na uzorcima, prikazana je na slici 4.27 (b). Na osnovu analize slike, merenjem rastojanja između susednih mikrokapsula, pretpostavljeno je da je raspodela uniformna, s obzirom na to da je oko 90% rastojanja manje od 4 μm . Mali razmak između mikrokapsula obezbeđuje prisustvo DCPD u prslini koja nastaje mehaničkim oštećenjem, kao i dovoljnu količinu monomera za rastvaranje vlakana PS, u cilju dopiranja do katalizatora.



Slika 4.27 Disperzija mikrokapsula u uzorku (a) i raspodela rastojanja između mikrokapsula u uzorku (b)

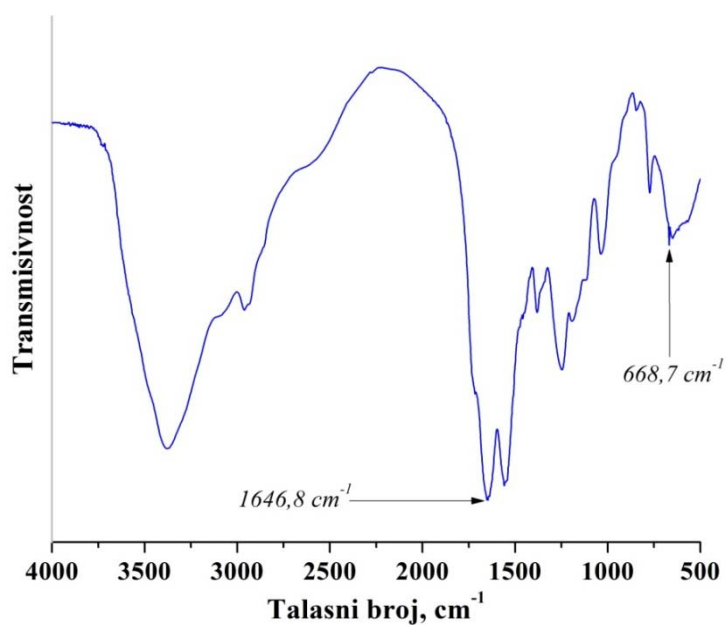
Na mikrografu preloma na slici 4.28, mogu se videti prelomljene i cele mikrokapsule, što ukazuje na to da su ostale netaknute i tokom procesiranja nanokompozita. Takođe, vidi se uspešno pucanje kapsula i dostavljanje monomera na mesto preloma, kao i polimerizovani monomer. Zaostale neoštećene kapsule mogu obezbediti ponovno zalečenje hibridnog nanokompozita.



Slika 4.28 Mikrograf mikrokapsula na prelomu kompozita

4.2.1.2 FTIR analiza

Na slici 4.29 prikazan je FTIR spektar DCPD-UF jezgro-omotač mikrokapsula.



Slika 4.29 FTIR spektar DCPD-PUF jezgro-omotač mikrokapsula

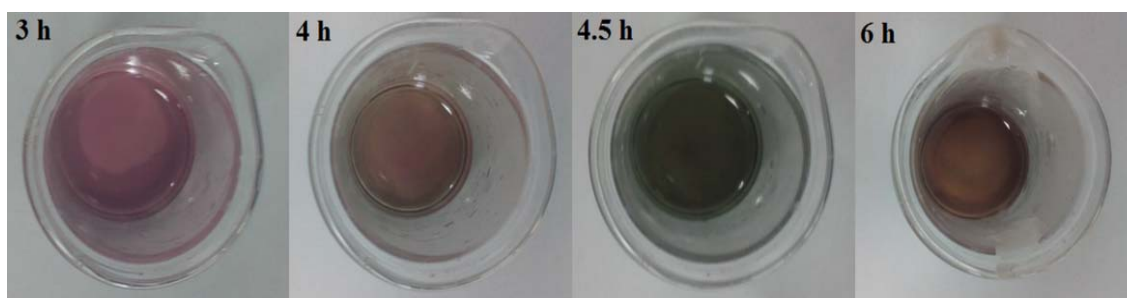
Spektar pokazuje snažan pik na $3375,0\text{ cm}^{-1}$, koji potiče od -OH veza. Na $1648,5\text{ cm}^{-1}$, pojavljuje se takođe izražen pik, koji potiče od C=O veze iz omotača materijala [247], kao i veze na $1551,3\text{ cm}^{-1}$ od -NH savijanja. S obzirom na to da su navedene veze znatno polarnije od C=C veza, u ovom delu spektra nije moguće identifikovati DCPD. Prisustvo DCPD se identifikuje preko *cis*- ciklične dvostruke veze DCPD iz zatvorenog ciklopentenovog prstena, čiji se pik pojavljuje na $668,7\text{ cm}^{-1}$. FTIR analiza implicira uspešnu sintezu jezgro-omotač DCPD-PUF mikrokapsula, što je u skladu sa rezultatima FESEM analize. Očekuje se da će uspešno dostaviti dovoljnu količinu monomera za postizanje visoke efikasnosti samozalečenja.

4.2.2 Elektropredena PS vlakna sa katalizatorima

4.2.2.1 Elektropredena PSG1 vlakna

Brzina deaktivacije katalizatora u rastvoru za elektropredenje

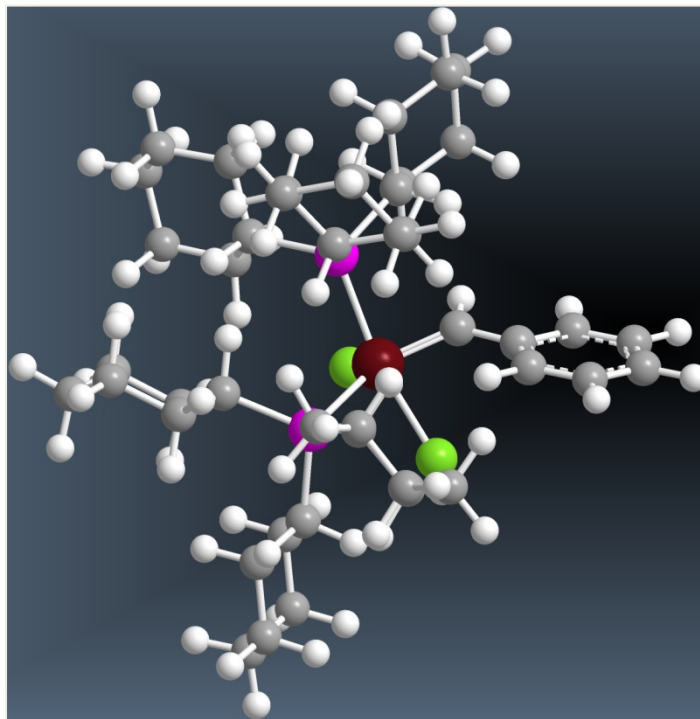
Rastvor G1 katalizatora u smeši PS/DMF bio je blede purpurne boje, dok je G2 bio blede braon na početku procesa elektropredenja, što je ukazivalo na njihovu aktivnu formu. G1 je ostao stabilan tokom 3 sata procesa elektropredenja. Nakon 4 sata, promenio je boju u braon, potom u tamno-zelenu, da bi na kraju postao tamno braon. Na slici 4.30 prikazana je promena boje G1 sa vremenom. Fotografije rastvora G1 ukazuju na uniformnu disperziju čestica u rastvoru.



Slika 4.30 Promena boje rastvorenog G1 u smeši PS/DMF

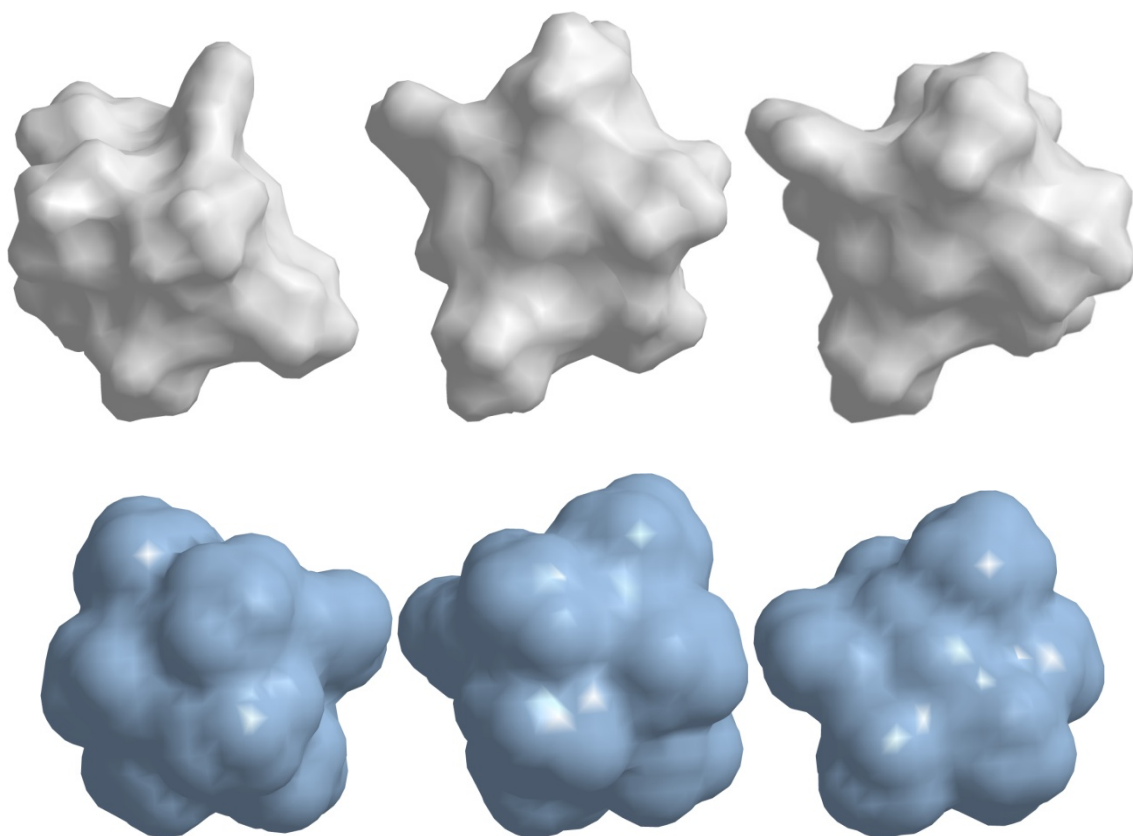
Netkani mat je takođe bio blede purpurne boje, ukazujući na to da je G1 ostao u svom aktivnom obliku tokom procesa elektropredenja. Dobre površinske interakcije između polimera i katalizatora omogućile su adekvatnu zaštitu katalizatora polimerom.

Slika 4.31 prikazuje 3D model strukture G1 napravljen u programu Chemdraw/Chem 3D, preko koga se može naći površina dostupna rastvaraču, a samim tim i procena površine dostupne polimeru.



Slika 4.31 3D model G1

Slika 4.32 (gornji red) prikazuje 3D modele Konolijeve površine koje predstavljaju teorijski najbliži mogući prilaz supstance molekulu, kao i površine dostupne rastvaraču (donji red). Za proračun površine dostupne rastvaraču uzeta je vrednost radijusa DMF od 2,647 Å. Proračuni za Konolijevu površinu, površinu dostupnu rastvaraču i dipolne momente molekula rađeni su u softverskim paketima *ChemBio3D Ultra* i *Gaussian09*. Navedene površine mogu poslužiti za predviđanje i tumačenje ponašanja čestica katalizatora pri rastvaranju u smeši polimera i rastvarača, kao i tokom procesa elektropredenja iz rastvora.



Slika 4.32 Konolijeve površine (gornji red) i površina G1 dostupna DMF-u (donji red) iz perspektiva, xy, xz i yz redom

Tabela 4.3 prikazuje rezultate proračuna dobijenih na osnovu 3D modela DMF i G1. Iz ovih podataka je moguće proceniti koliko molekula rastvarača okružuje jedan molekul G1.

Tabela 4.3 Poređenje kontaktnih površina DMF i G1

Molekul	Konolijeva molekulska površina, Å ²	Površine dostupne rastvaraču, Å ²
DMF	96,9	230,1
G1	589,6	1011,2

Kao što se može videti, kontaktna površina G1 je znatno veća od površine DMF, blizu 5 molekula DMF može da okruži jedan molekul G1. Iako se prema proračunima kontaktnih površina G1 dobro rastvara u DMF, njegova niža polarnost može biti uzrok

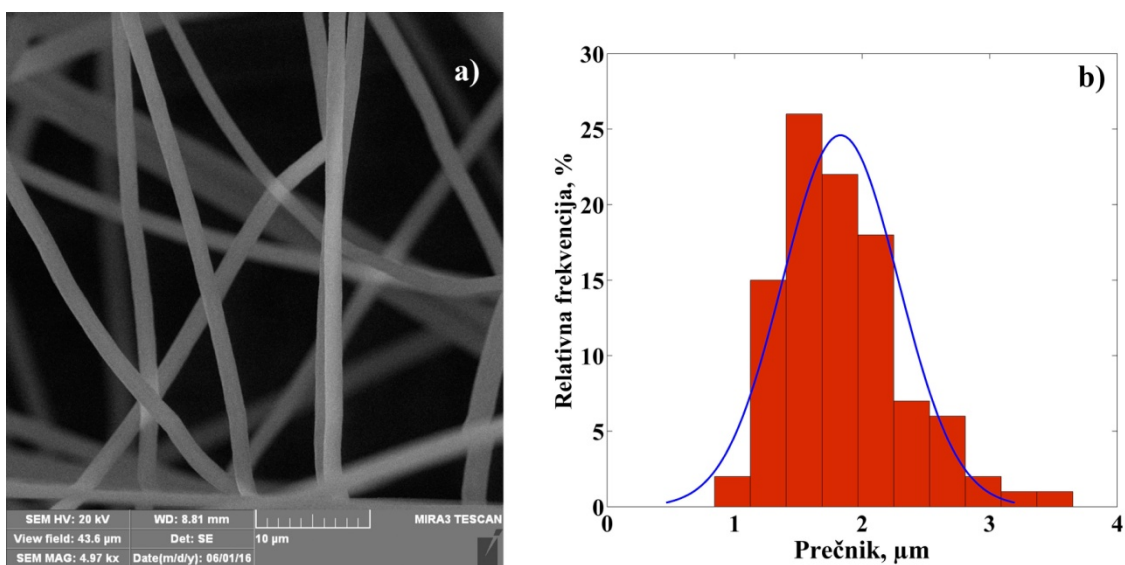
dobrog mešanja sa PS u smeši PS/DMF koja se koristi pri elektropredanju. Slaba polarnost G1 ukazuje na tendenciju molekula G1 da se meša sa PS. Njegov dipolni moment izračunat na osnovu teorijskog 3D modela strukture iznosi 0,38 D, što znači da će se bolje mešati sa slabo polarnim ugljovodonicima nego sa polarnim rastvaračima kao što je DMF (3,86 D).

FESEM analiza PSG1 vlakana

Rezultati ispitivanja uticaja protoka rastvora i koncentracije katalizatora na morfologiju vlakana prikazani su na slikama 4.33-4.38. Kao što se može uočiti kod procesiranja vlakana za 1 mas% G1, sa povećanjem protoka, povećava se prečnik vlakana.

- PSG1 vlakna sa 1 mas% G1 dobijena protokom od 5 ml/h

Pri protoku 5 ml/h, vlakna sa 1 mas% G1 pokazuju glatku, cilindričnu morfologiju (slika 4.33 (a)). Agregati i pore nisu vidljivi, što je u skladu sa očekivanjima.

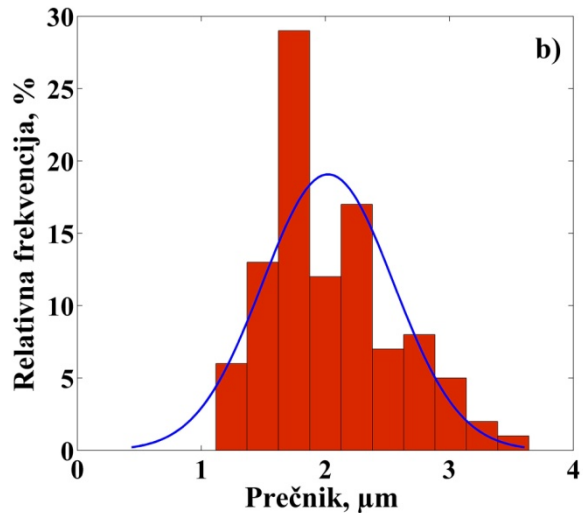
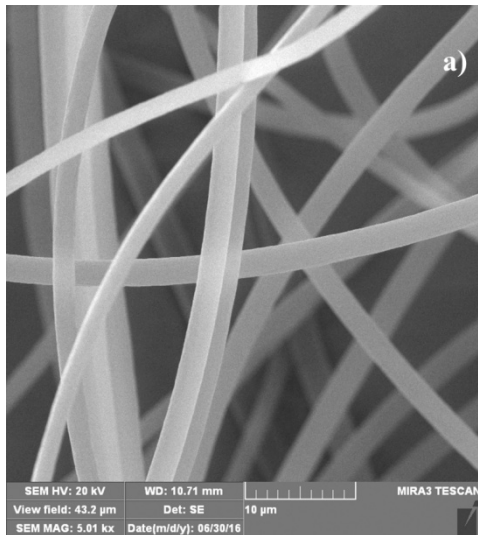


Slika 4.33 PSG1 vlakna sa 1 mas% G1 dobijena protokom od 5 ml/h (a) i raspodela prečnika PSG1 vlakana sa 1 mas% G1 dobijenih protokom od 5 ml/h (b)

Softverskom analizom mikrografa u programu *Image-Pro Plus* dobijena je raspodela prečnika vlakana prikazana na slici 4.33 (b). Raspon prečnika vlakana se kreće od 900 nm do 3,6 μm, s tim što oko 65% vlakana ima prečnik do 2 μm.

- PSG1 vlakna sa 1 mas% G1 dobijena protokom od 10 ml/h

Pri povećanju protoka na 10 ml/h, vlakna zadržavaju oblik i glatkoću (slika 4.34 (a)), ali se prečnik pomera ka većim vrednostima (slika 4.34 (b)).

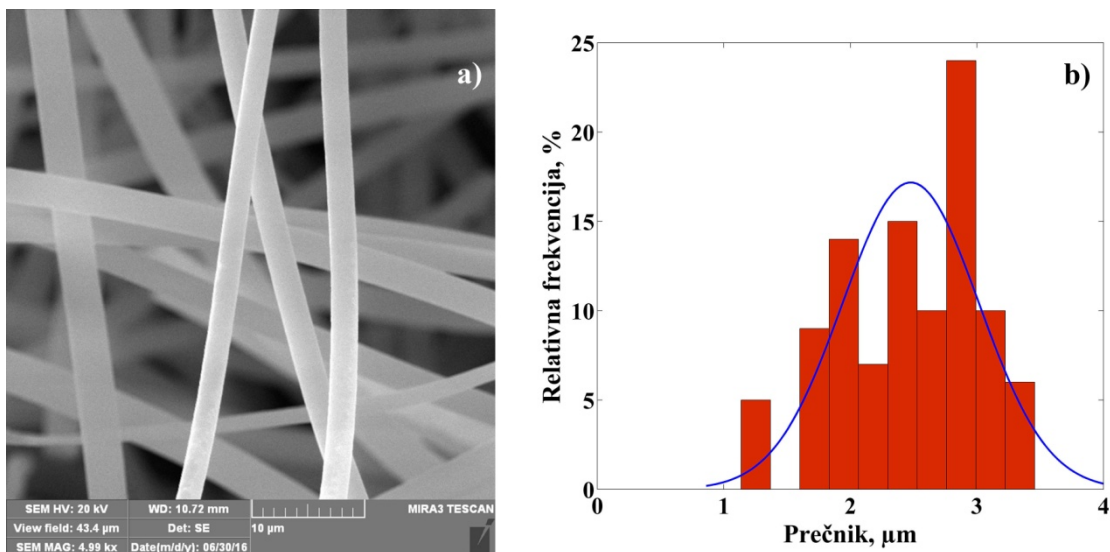


Slika 4.34 PSG1 vlakna sa 1 mas% G1 dobijena protokom od 10 ml/h (a) i raspodela prečnika PSG1 vlakana sa 1 mas% G1 dobijenih protokom od 10 ml/h (b)

Preko 50% vlakana u ovom slučaju ima prečnike veće od 2 μm, a opseg je pomen od 1,1 μm do 3,6 μm.

- PSG1 vlakna sa 1 mas% G1 dobijena protokom od 15 ml/h

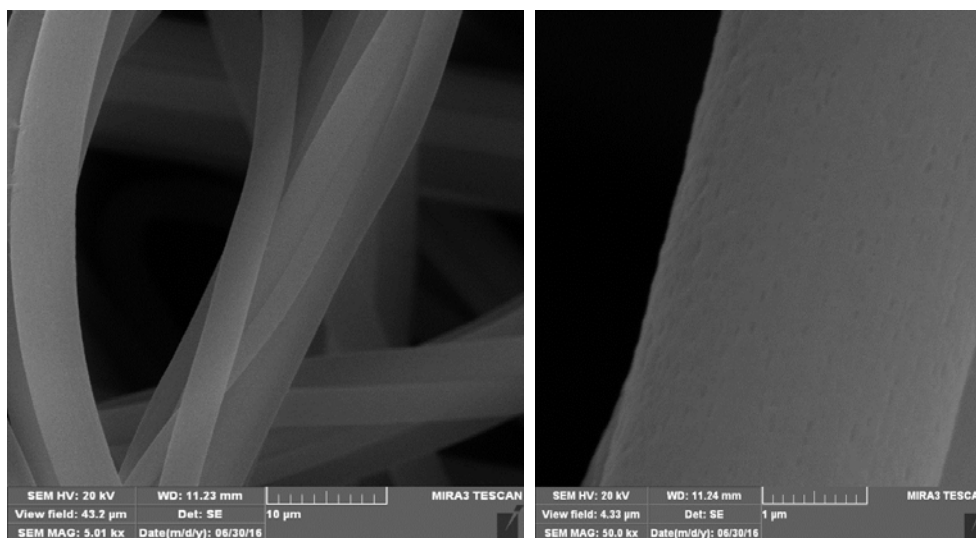
Prelaskom na protok od 15 ml/h dolazi do vidnog pomeranja opsega prečnika, prikazanog raspodelom na slici 4.35 (b). Oko 70% vlakana ima prečnike između 2 i 4 μm. Ono što je takođe uočljivo je promena na površini vlakana, gubi se glatka struktura i počinju da se pojavljuju sitna oštećenja koja podsećaju na pore. Slika 4.35 (a) prikazuje mikrograf PSG1 vlakana dobijenih protokom od 15 ml/h. Usled povećanja napona sa protokom dolazi do jačeg istezanja lanaca, čemu se opiru viskozne sile polimera i kao rezultat ovih naprezanja verovatno nastaju oštećenja na samim vlaknima.



Slika 4.35 PSG1 vlakna sa 1 mas% G1 dobijena protokom od 15 ml/h (a) i raspodela prečnika PSG1 vlakana sa 1 mas% G1 dobijenih protokom od 15 ml/h (b)

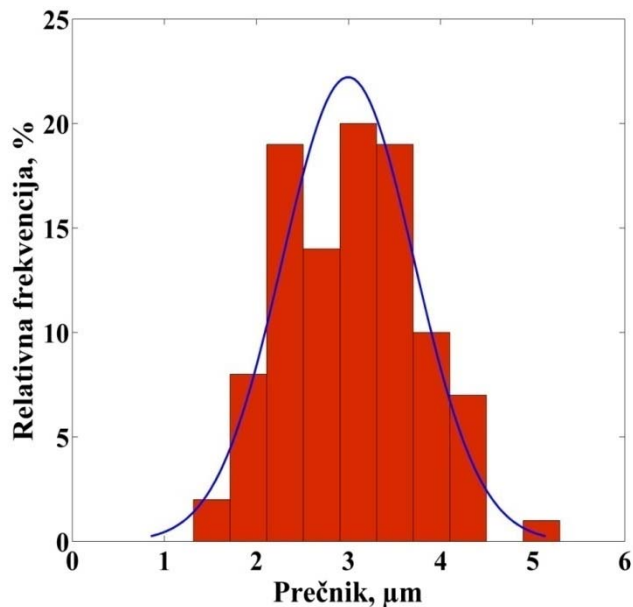
- PSG1 vlakna sa 1 mas% G1 dobijena protokom od 20 ml/h

Kod vlakana dobijenih protokom od 20 ml/h pomenuta oštećenja postaju izraženija (slika 4.36 levo), što je jasan znak da su protoci iznad 10 ml/h preveliki za elektropredenje vlakana željene morfologije i svojstava.



Slika 4.36 PSG1 vlakna sa 1 mas% G1 dobijena protokom od 20 ml/h

Na pojedinim mestima dolazi do slepljivanja i preplitanja vlakana, što takođe implicira da je rađeno u oblasti visokih protoka koji onemogućavaju isparavanje rastvarača, tj. sušenje elektropredenih vlakana.



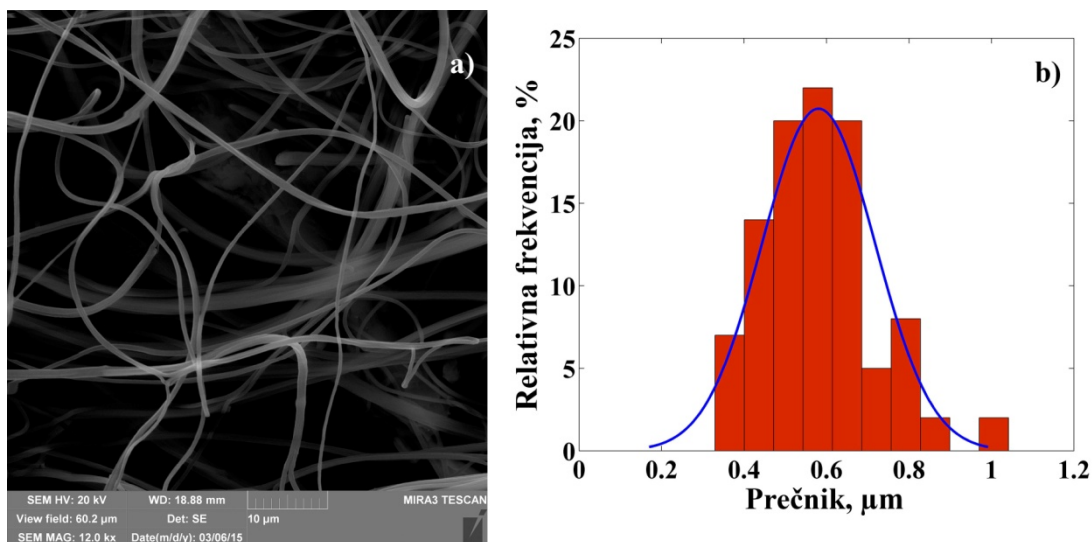
Slika 4.37 Raspodela prečnika PSG1 vlakana sa 1 mas% G1 dobijenih protokom od 20 ml/h

Prečnici vlakana kreću se u opsegu od 1,3 μm do 5,3 μm , tako da raspodela delimično prati Gausovu raspodelu. Raspodela vlakana prikazana je na slici 4.37.

- PSG1 vlakna sa 5 mas% G1 dobijena protokom od 5 ml/h

Kao što je napomenuto u eksperimentalnom delu, PSG1 vlakna sa 5 mas% nije bilo moguće procesirati protokom iznad 5 ml/h, jer je površinski napon rastvora bio suviše mali, te je sa povećanjem protoka na 10 ml/h došlo do iskapavanja rastvora iz igle. U nastavku će biti predstavljena vlakna dobijena protokom od 5 ml/h. Mikrograf vlakana sa katalizatorom prikazan je na slici 4.38 (a), gde se vidi da G1 nije formirao aglomerate, ukazujući na ravnomernu disperziju po polimernom vlaknu, što je posledica dobrih površinskih interakcija između PS i G1. Analizom je utvrđeno da su PSG1 vlakna cilindričnog oblika, bez vidljivih pora. Takođe, slika pokazuje da se deo vlakana slepio tokom isparavanja rastvarača, što je posledica ravnomerne disperzije

katalizatora po zapremini vlakana – nije došlo do nagomilavanja čestica na površini, koje bi prouzrokovalo međusobno odbijanje vlakana. Ovim uvidom u strukturu vlakana je potvrđena pretpostavka da se G1 dobro disperguje u PS, zasnovana na fotografijama rastvora.



Slika 4.38 PSG1 vlakna sa 5 mas% G1 dobijena protokom od 5 ml/h (a) i raspodela prečnika PSG1 vlakana sa 5 mas% G1 dobijenih protokom od 5 ml/h (b)

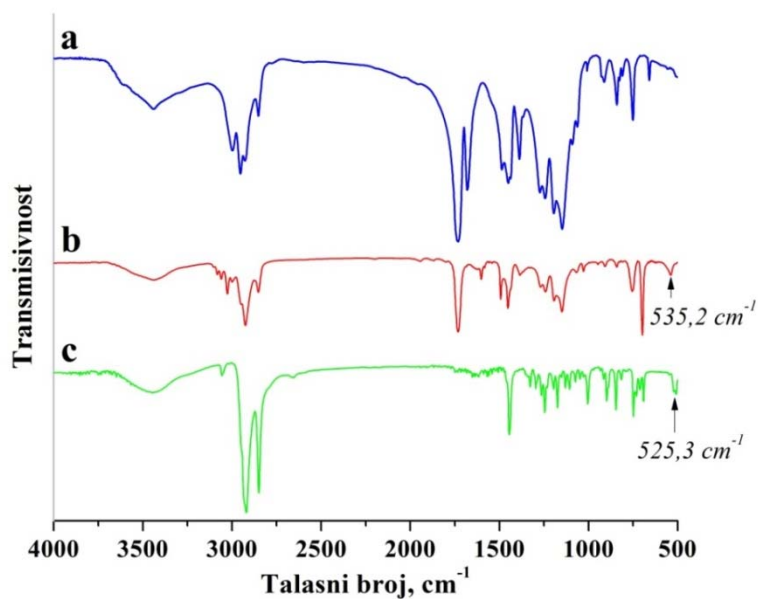
Analiza slike mikrografa rezultirala je statističkom raspodelom prečnika vlakana, koja je prikazana na slici 4.38 (b). Raspon prečnika vlakana je bio u opsegu od 300 nm do 1 μm, s tim što je oko 95% vlakana imalo prečnike ispod 800 nm. Najveći udeo vlakana je sa prečnikom između 500 i 700 nm. Raspodela prati Gausovu krivu.

S obzirom na optimalnu morfologiju i koncentraciju koja može obezbediti dovoljno katalizatora za samozalečenje bez uticaja na druga svojstva materijala, za procesiranje hibridnih nanokompozitnih materijala sa efektom samozalečenja odabrana su elektropredena PSG1 vlakna sa 5 mas% G1 dobijena protokom od 5 ml/h.

FTIR analiza PSG1 vlakana

U cilju ispitivanja stabilnosti G1 tokom procesa elektropredenja, sprovedena je FTIR analiza PS i PSG1 vlakana, kao i čistog G1. Rezultati FTIR analize prikazani su na slici 4.39. Svi spektri su pokazali sličan široki opseg na području oko 3440,0 cm⁻¹, što je tipično za vodonične veze –OH grupa. Trake IR spektra od 3062,2 do 3008,3 cm⁻¹

koje potiču od istezanja C–H veza poli(stiren)a i Grabsovog katalizatora su se pojavile u svim spektrima, kao i pikovi na oko $2930,0\text{ cm}^{-1}$ i $2853,0\text{ cm}^{-1}$ koji potiču od asimetričnih i simetričnih istezanja $-\text{CH}_2$ veza, respektivno. Široki opsezi oko $1490,0\text{ cm}^{-1}$ i $1450,0\text{ cm}^{-1}$ dolaze od deformacionih vibracija u benzenovom prstenu stirena [260].



4.39 FTIR spektri: a) PS vlakana; b) PSG1 vlakana; c) G1

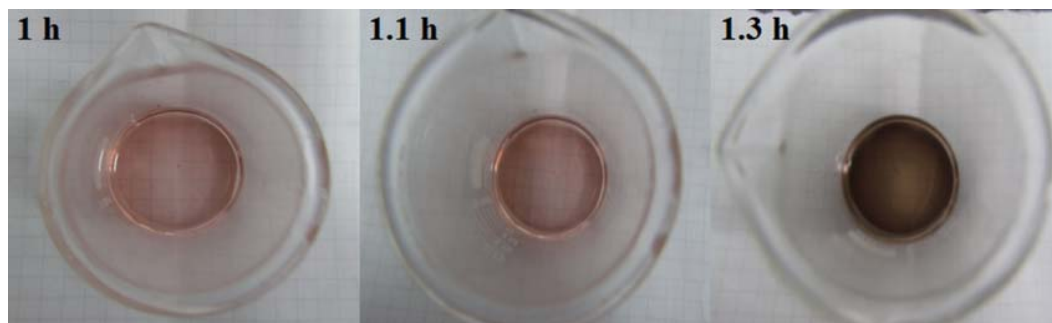
Deaktivacija G1 odvija se odvajanjem ciklofosfinske grupe (PCy_3) od Ru centra. Pik koji identifikuje Grabsov katalizator u PS vlaknima se pojavio na $535,2\text{ cm}^{-1}$, poreklom iz Ru–P veze. Sličan pik se pojavljuje na spektru čistog katalizatora, na $525,3\text{ cm}^{-1}$. Ovi rezultati pokazuju da ne dolazi do novih hemijskih vezivanja i da procesiranje vlakana nije uticalo na katalizator.

4.2.2.2 Elektropredena PSG2 vlakna

Brzina deaktivacije katalizatora u rastvoru za elektropredenje

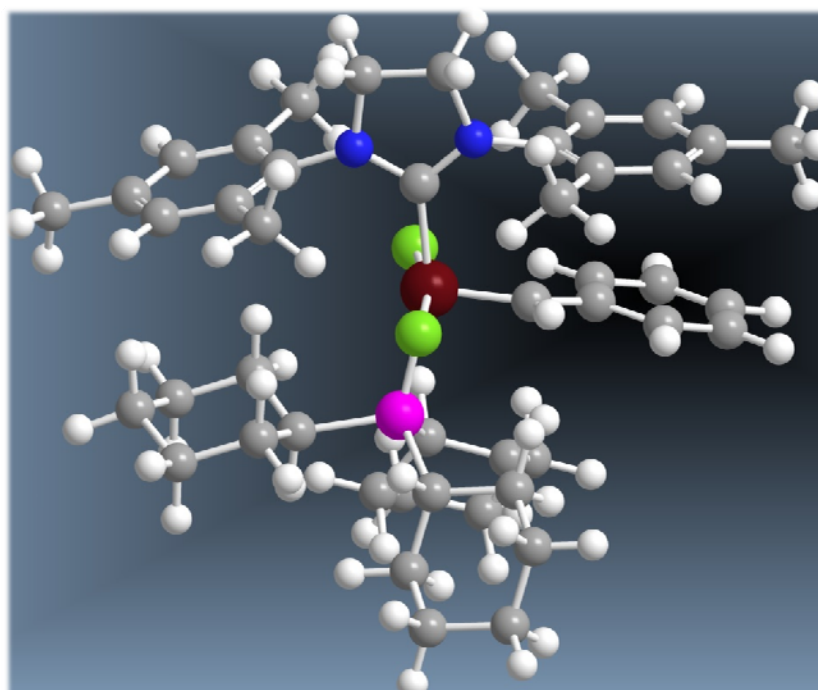
Rastvor G2 je počeo da menja boju već nakon sat vremena, od svetle braon ka tamno braon, znatno brže u poređenju sa G1, što je prikazano na slici 4.40. Fotografije G2 u PS/DMF ukazuju na neuniformnu disperziju katalizatora u rastvoru usled slabih interakcija između G2 i polimera. U cilju proizvodnje vlakana sa aktivnim

katalizatorom G2, šarža rastvorenog katalizatora u PS/DMF je menjana na svakih sat vremena. Kao rezultat toga, netkani mat PSG2 vlakana zadržao je bledo bež boju, ukazujući na to da je proces elektropredenja aktivnih katalizatora uspešno izveden.



Slika 4.40 Promena boje G2 u PS/DMF

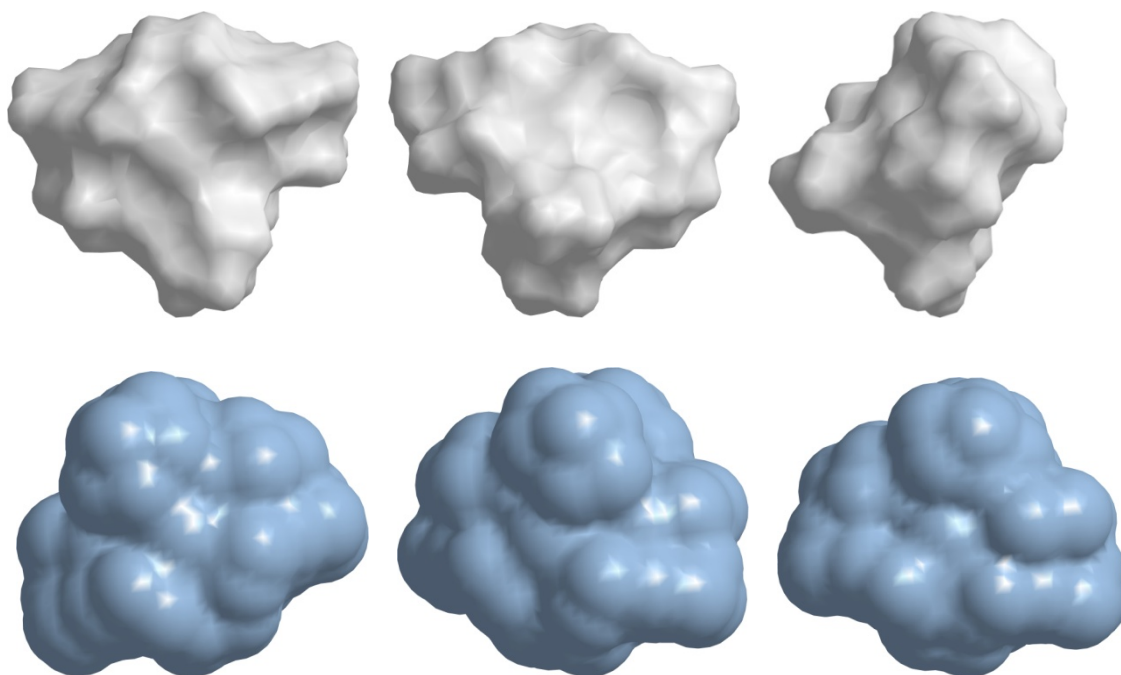
Radi uvida u ponašanje G2 pri rastvaranju i elektropredenju, napravljen je 3D model površine dostupne DMF na osnovu 3D strukture prikazane na slici 4.41.



Slika 4.41 3D model G2

Isto kao i u slučaju G1, za izračunavanje površine dostupne DMF, kao glavni parametar koristi se njegov molekulski radijus, koji iznosi 2,647 Å. Na slici 4.42 prikazane su

Konolijeve površine (gornji red) i površine dostupne rastvaraču iz tri perspektive: xz, xy i yz redom (donji red).



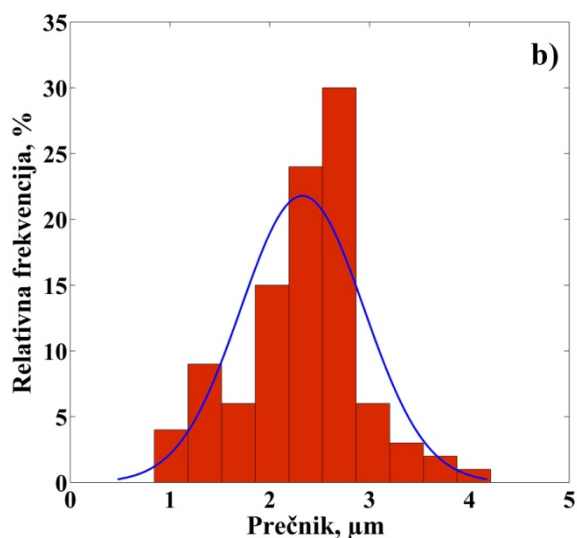
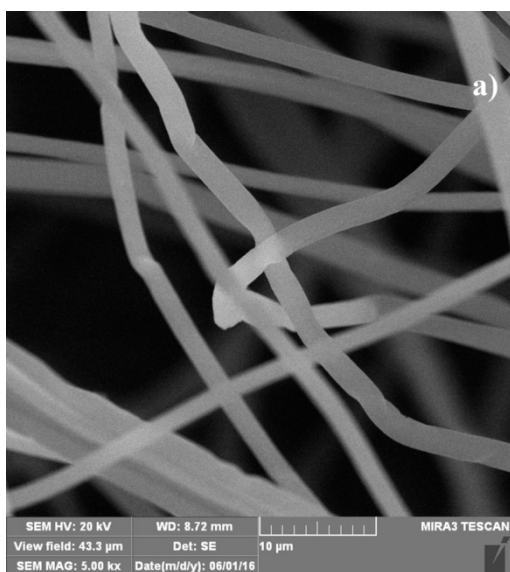
Slika 4.42 Konolijeva površina (gornji red) i površina G2 dostupna DMF (donji red)

Površina dostupna rastvaraču kod G2 je $900,3 \text{ \AA}^2$, što je 12,3% manje nego kod G1, što znači da može biti okružen manjim brojem molekula DMF u poređenju sa G1. Zanimljivo otkriće je da G2 ima veću Konolijevu površinu u poređenju sa G1, $592,0 \text{ \AA}^2$, što ukazuje na to da bi se G2 bolje rastvarao u rastvaraču čiji molekuli imaju manji radijus, jer Konolijeva površina uzima teorijsku vrednost radijusa rastvarača od $1,4 \text{ \AA}$. Rezultati *ab initio* modela mogu objasniti neuniformnu disperziju G2 u rastvoru PS/DMF. Prema proračunu na onovu 3D modela, G2 ima dipolni moment $-2,45 \text{ D}$, što ukazuje na izraženiju tendenciju katalizatora G2 da stupa u interakciju sa polarnim rastvaračem nego sa slabo polarnim polimerom. Stoga se može opravdano pretpostaviti da je pored sternih efekata, naelektrisanje glavni razlog lošije disperzije G2 u odnosu na G1 u smeši PS/DMF.

FESEM analiza PG2 vlakana

- PSG2 vlakna sa 1 mas% G2 dobijena protokom od 5 ml/h

Već pri protoku od 5 ml/h vidna je razlika između PSG1 i PSG2 vlakana, prikazanih na slici 4.43 (a). PSG2 vlakna su nepravilnog oblika, sa vidljivim oštećenjima. Opseg prečnika prikazan je na slici 4.43 (b). Vidi se da je šira raspodela u odnosu na odgovarajuća PSG1 vlakna. Očigledno je da vrlo mala koncentracija G2 ima velikog uticaja na formiranje vlakana, verovatno usled slabih interakcija sa PS. Pri uveličanju od 5000 puta, aglomerati G2 nisu vidljivi, što implicira njihovu uniformnu raspodelu po zapremini vlakana.



Slika 4.43 PSG2 vlakna sa 1 mas% G2 dobijena protokom od 5 ml/h (a) i raspodela prečnika PSG2 vlakana sa 1 mas% G2 dobijenih protokom od 5 ml/h (b)

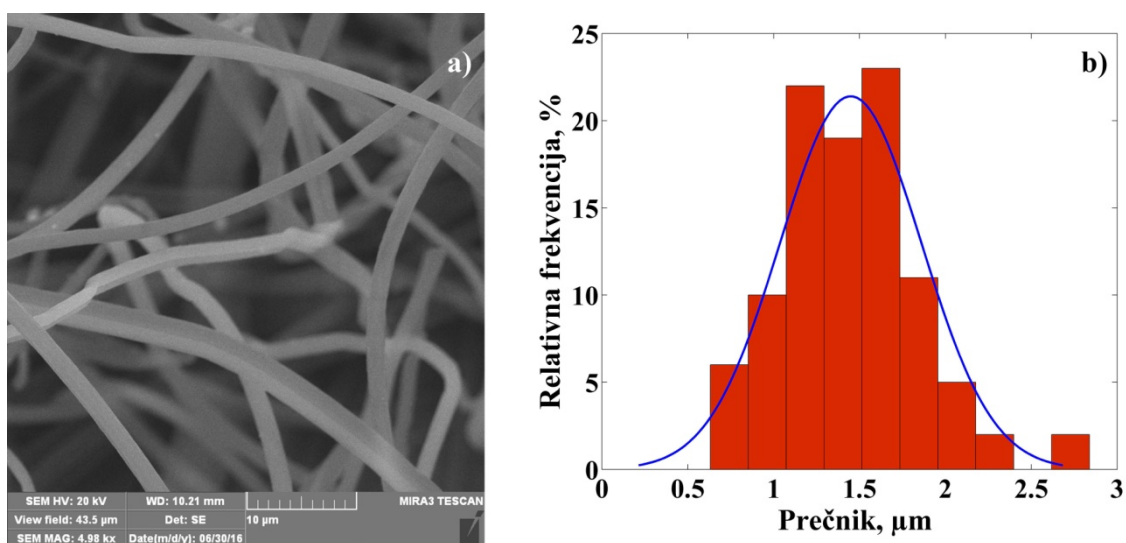
Takođe, struktura G2 pokazuje da je raspodela naelektrisanja znatno drugačija u odnosu na G1, što je takođe od velikog značaja za proces elektropredenja. Ovi efekti sinergistički deluju i rezultuju vlaknima koja nemaju odgovarajuća svojstva za upotrebu u hibridnim nanokompozitima sa efektom samozalečenja.

Na slici raspodele se vidi da je opseg prečnika vlakana između 900 nm i 4,2 μm, sa preko 80% prečnika iznad 2 μm.

- PSG2 vlakna sa 1 mas% G2 dobijena protokom od 10 ml/h

Povećanjem protoka na 10 ml/h, vlakna postaju prelomljena, sa vidljivim aglomeratima. Mikrograf PSG2 vlakana sa 1 mas% G2 dobijena protokom od 10 ml/h prikazan je na slici 4.44 (a). Porast napona sa protokom tera čestice katalizatora da se grupišu i izvlači

ih na površinu vlakana. Zapravo, polje ih slaže po površini do metalne igle još u samom rastvoru, tako da ih polimer zadržava na svojoj površini brzim očvršćavanjem mlaza. Raspodela prečnika vlakana prikazana je na slici 4.44 (b). Može se uočiti sa skoro idealno prati Gausovu raspodelu, sa opsegom od 600 nm do 2,8 μm . Blizu 90% vlakana ima prečnike ispod 2 μm , što govori o većem uticaju napona na rastvor G2 u PS/DMF u poređenju sa uticajem na rastvor G1 u PS/DMF. Napon pojačava istežanje mlaza što rezultuje smanjenim prečnicima vlakana. S obzirom na to da povećana količina rastvora koja dotiče, uzrokuje porast prečnika i deluje nasuprot pojačanom naponu koji teži da smanji prečnike vlakana, formirana vlakna su uvek rezultat ravnoteže ova dva uticaja.



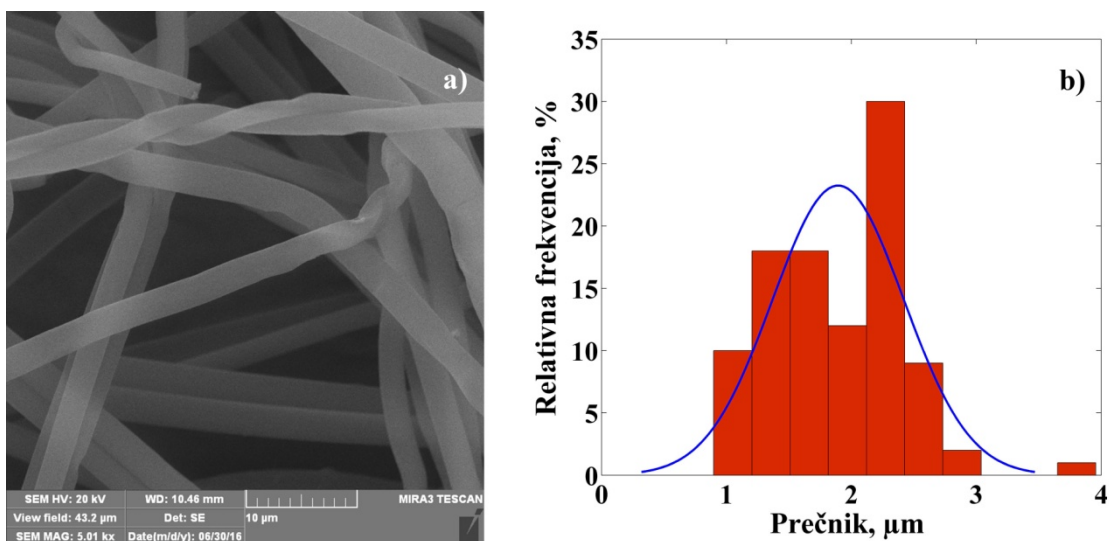
Slika 4.44 PSG2 vlakna sa 1 mas% G2 dobijena protokom od 10 ml/h (a) i raspodela prečnika PSG2 vlakna sa 1 mas% G2 dobijena protokom od 10 ml/h

- PSG2 vlakna sa 1 mas% G2 dobijena protokom od 15 ml/h

Isti trend kao kod primenjenog protoka od 10 ml/h se primećuje i sa protokom od 15 ml/h - vlakna su iskidana i isprepletana, sa vidnim oštećenjima (slika 4.45 (a)). Takođe, vidljivi su i aglomerati čestica katalizatora. Nestabilan mlaz pri visokom protoku uz smanjenu mogućnost sušenja rezultuje uvijenim i deformisanim vlaknima. Slika 4.45 (b) prikazuje raspodelu prečnika PSG2 formiranih korišćenjem protoka od 15 ml/h. Raspodela se sužava, sa oko 60% vlakana prečnika ispod 2 μm .

Iako nema smanjenja prečnika u odnosu na vlakna sa protokom od 10 ml/h, ipak uticaj napona ne dozvoljava porast prečnika, pa kao rezultat nastaje znatno sužena raspodela

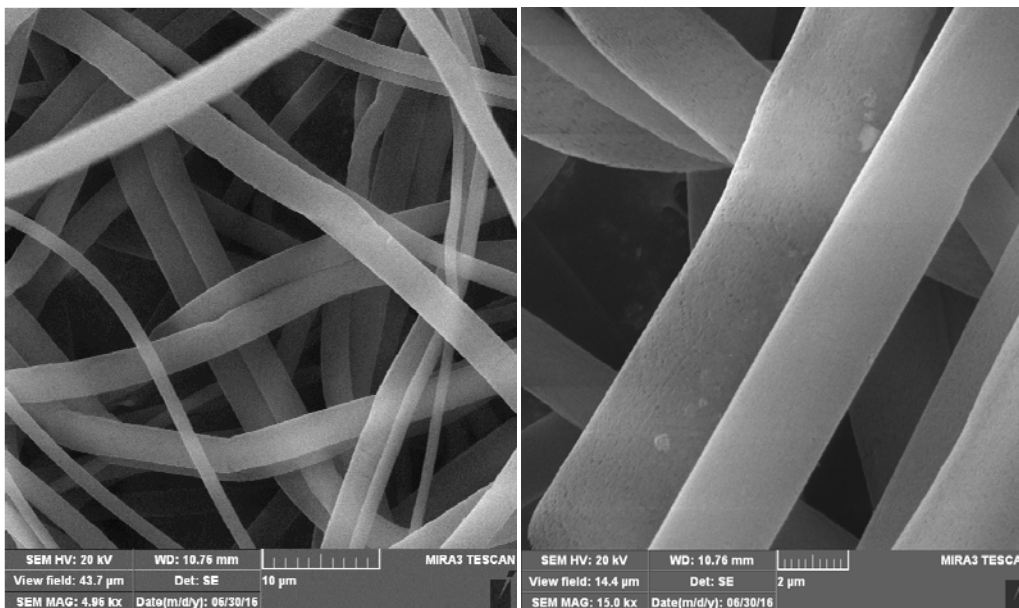
prečnika koja omogućava preciznije predviđanje svojstava kompozita u kojima se ona nalaze.



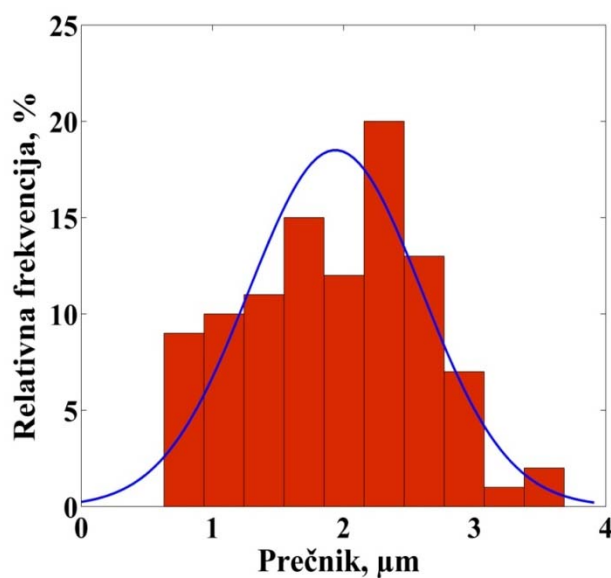
Slika 4.45 PSG2 vlakna sa 1 mas% G2 dobijena protokom od 15 ml/h (a) i raspodela prečnika PSG2 vlakna sa 1 mas% G2 dobijena protokom od 15 ml/h (b)

- PSG2 vlakna sa 1 mas% G2 dobijena protokom od 20 ml/h

Vlakna dobijena protokom od 20 ml/h prikazana su na slici 4.46. Kao što se može uočiti, aglomerati su grupisani po površini oštećenih i pokidanih vlakana. Slično kao i kod PSG1 vlakana, ovo je oblast previše visokih protoka za dobijanje vlakana željenih svojstava. Pri ovom protoku, količina rastvora nadvladava porast napona sa protokom, tako da su rezultujuća vlakna nešto viših vrednosti prečnika. Raspodela prikazana na slici 4.47 je široka, od 700 nm do 3,6 μm, što može ukazivati na zaostalu količinu rastvarača u vlaknima.



Slika 4.46 PSG2 vlakna sa 1 mas% G2 dobijena protokom od 20 ml/h

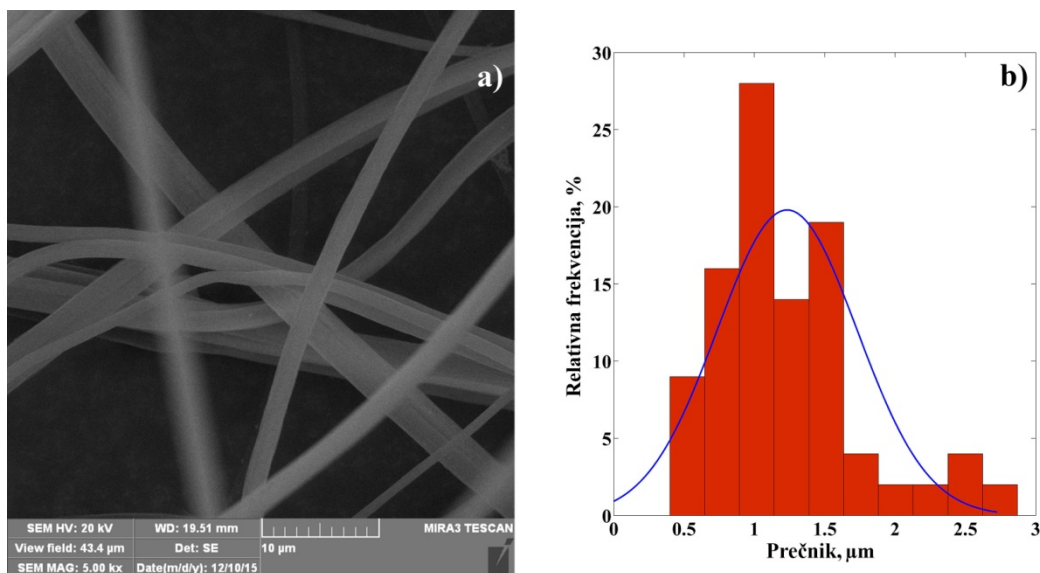


Slika 4.47 Raspodela prečnika PSG2 vlakana sa 1 mas% G2 dobijenih protokom 20 ml/h

- PSG2 vlakna sa 5 mas% G2 dobijena protokom od 5 ml/h

Uvećanje od 5000 puta prikazano na slici 4.48 (a) pokazalo je da su vlakna PSG2 sa 5 mas% dobijena protokom od 5 ml/h cilindričnog oblika, takođe bez vidljivih pora. Za razliku od G1, G2 je formirao aglomerate u PS vlaknima pri istim uslovima, što

potvrđuje pretpostavku zasnovanu na fotografijama – između G2 i PS su slabe površinske interakcije koje prouzrokuju stvaranje aglomerata. Posledica slabih interakcija je slaganje katalizatora po površini PSG2 vlakana. Iako je ovim smanjena efikasnost zaštite polimera, omogućeno je stvaranje netkanog mata potpuno odvojenih vlakana jer su aglomerati na površini sprečili njihovo slepljivanje.



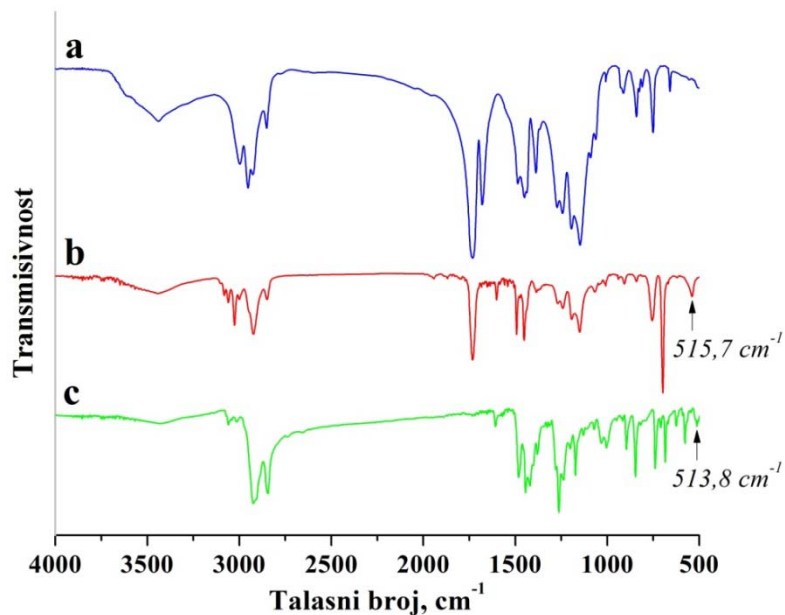
Slika 4.48 PSG2 vlakna sa 5 mas% G2 dobijena protokom od 5 ml/h (a) i raspodela prečnika PSG2 vlakana sa 5 mas% G2 dobijena protokom od 5 ml/h (b)

Analizom slike je utvrđeno da je raspon prečnika PSG2 vlakana pomeren u odnosu na raspon PSG1 vlakana sa 5 mas% G1, vrednosti se kreću od 500 nm do 3 μm. Kriva ne prati idealno Gausovu raspodelu, verovatno zbog uticaja neravnomerno dispergovanog katalizatora. Raspodela prečnika vlakana prikazana je na slici 4.48 (b).

FTIR analiza PSG2 vlakana

U cilju ispitivanja stabilnosti G2 tokom procesa elektropredenja, sprovedena je FTIR analiza PS i PSG2 vlakana, kao i čistog G2. Rezultati FTIR analize prikazani su na slici 4.49. Široka traka na spektru PS vlakana, sa centrom na $3439,6 \text{ cm}^{-1}$, tipična za –OH veze, praktično ne postoji na spektru G2 i vrlo je slabo izražena na spektru PSG2. Ovaj rezultat može ukazivati na to da čista PS vlakna nisu dovoljno suva. Aromatična istezanja C–H benzenovog prstena PS i G2 postoje na svim spektrima u opsegu od

3062,2 do 3008,3 cm^{-1} . Oko 2930,0 cm^{-1} i 2853,0 cm^{-1} pojavljuju se pikovi koji potiču od asimetričnih i simetričnih istežanja aromatičnih $-\text{CH}_2$ na svim spektrima, redom.

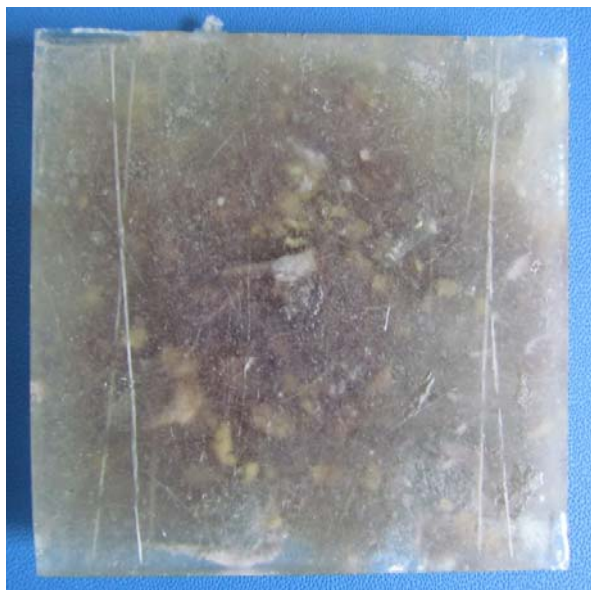


Slika 4.49 FTIR spektri: a) PS vlakana; b) PSG2 vlakana; c) G2

Trake oko 1490,0 cm^{-1} i 1450,0 cm^{-1} potiču od deformacionih vibracija benzenovog prstena. Koliko je poznato, deaktivacija G2 odvija se na isti način kao i deaktivacija G1 - odvajanjem ciklofosfinske grupe (PCy_3) od Ru centra [147]. Stoga se G2 također identifikuje preko veze Ru-P na 515,7 cm^{-1} na spektru elektropredenih PSG2 vlakana, kao i na 513,8 cm^{-1} na spektru čistog G2. Poslednji pik ukazuje na to da je G2 uspešno inkorporiran u PS vlakna procesom elektropredenja.

4.2.3 Efikasnost samozalečenja hibridnih nanokompozita sa PSG1 vlaknima nakon udara kontrolisanom energijom

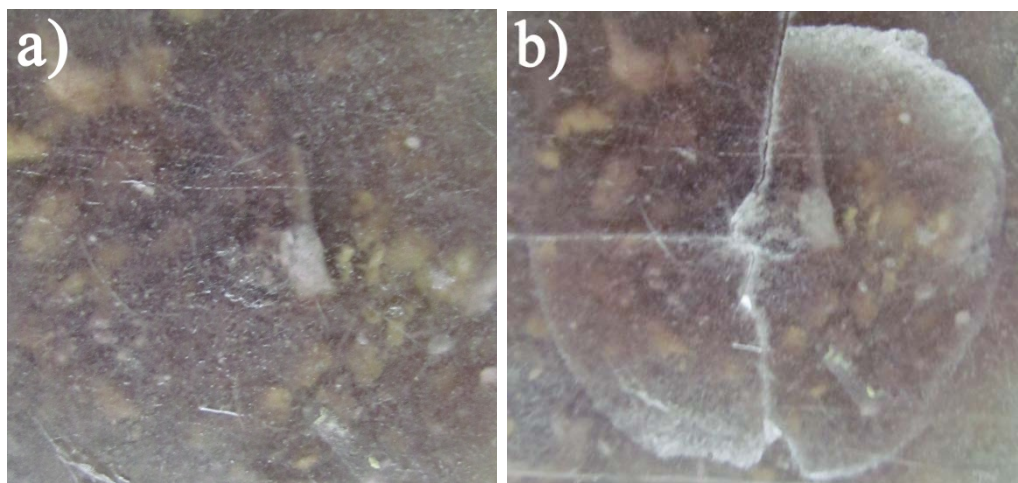
Na slici 4.50 prikazan je kompozit sa PSG1 vlaknima i DCPD-PUF jezgro-omotač mikrokapsulama. Debljina uzoraka je bila ravnomerna i iznosila je 7 mm.



Slika 4.50 Kompozit sa PSG1 vlaknima i DCPD-PUF jezgro-omotač mikrokapsulama

4.2.3.1 Analiza digitalnih fotografija oštećenja

Fotografije uzorka pre i neposredno nakon udara mogu se videti na slici 4.51. PSG1 vlakna su tokom procesiranja zadržala bledo purpurnu boju, što ukazuje na to da katalizator nije degradirao. Vlakna su tokom procesiranja zadržala purpurnu boju, što ukazuje na to da je G1 bio adekvatno zaštićen od umreživača na bazi amina.



Slika 4.51 Fotografije zone oštećenja: a) pre udara; b) neposredno nakon udara

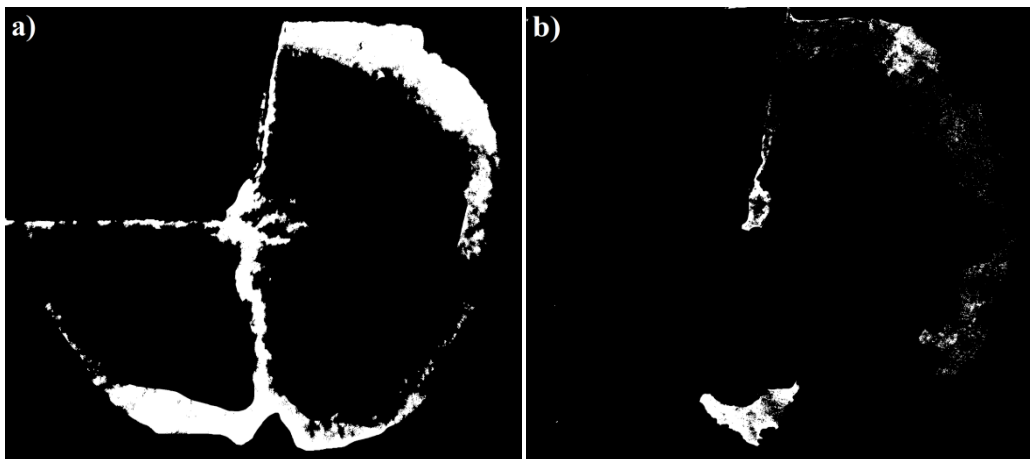
Slika 4.52 prikazuje zonu oštećenja nakon 24 sata. Neposredno nakon udara, pojavila se prslina iznad sloja u kome su se nalazile mikrokapsule i PSG1 vlakna. Kao što slika prikazuje, nakon 24 sata, zalečenje je skoro potpuno.



Slika 4.52 Fotografija zone oštećenja 24 sata nakon udara

Kao i kod prethodnih uzoraka, površina oštećenja je određena digitalnom analizom slika u programu *Image-Pro Plus*. Kompoziti sa elektroprednim vlaknima ne nude prednost vizuelne procene pokrivenošću polimerom, kao što je slučaj sa kompozitima koji sadrže punjene staklene kapilare. Uzorci su tamni, kao i polimer koji nastaje procesom samozalečenja, te je moguće proceniti zalečenje samo po njihovoj površini. Maske napravljene na osnovu slika zona oštećenja odmah i 24 sata nakon udara, prikazane su

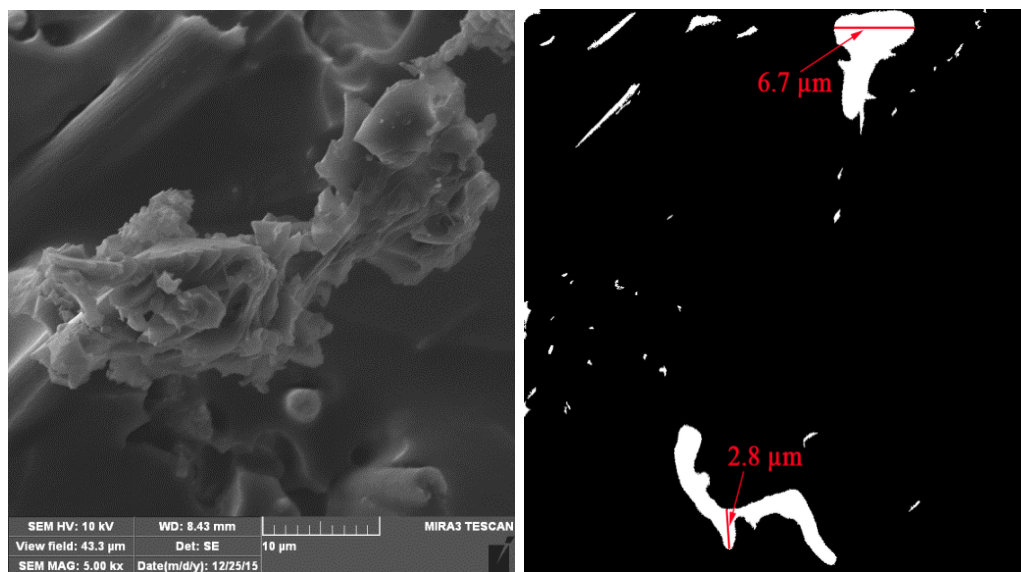
na slici 4.53. Bele zone predstavljaju oštećenje, i kao što se vidi sa slika, nakon 24 sata dolazi do vidnog smanjenja njihove površine. Na osnovu maski je izračunato da je 85% površine uzorka zalečeno.



Slika 4.53 Maska zone oštećenja: a) neposredno nakon udara; b) nakon zalečenja [160]

4.2.3.2 FESEM analiza preloma

Na mikrografu preloma/mesta zalečenja prikazanom na slici 4.54 (levo), vidi se delimično rastvoreni PS okružen polimerizovanim DPCD (svetla zona), kao i nepotpuno pokrivena prslina. Velika kontaktna površina elektropredenih vlakana mikro- do nano-dimenzija omogućava njihovu dobru pokrivenost epoksidnom matricom, samo uz dejstvo van der Valsovih sila. Softverskim proračunom aproksimativne zapremine prsline, utvrđeno je da je smeša PDCPD i PS popunila 62% prsline. Maska napravljena na osnovu mikrografa prikazana je na slici 4.54 (desno). Svetle zone predstavljaju nezalečene delove prsline. Dimenzije prsline su dovoljno velike da se na njihovom putu nađu mikrokapsule prosečnog rastojanja 2 μm . Na mikrografima se može uočiti da se mehanizam ojačavanja odvija premošćavanjem prsline [261].



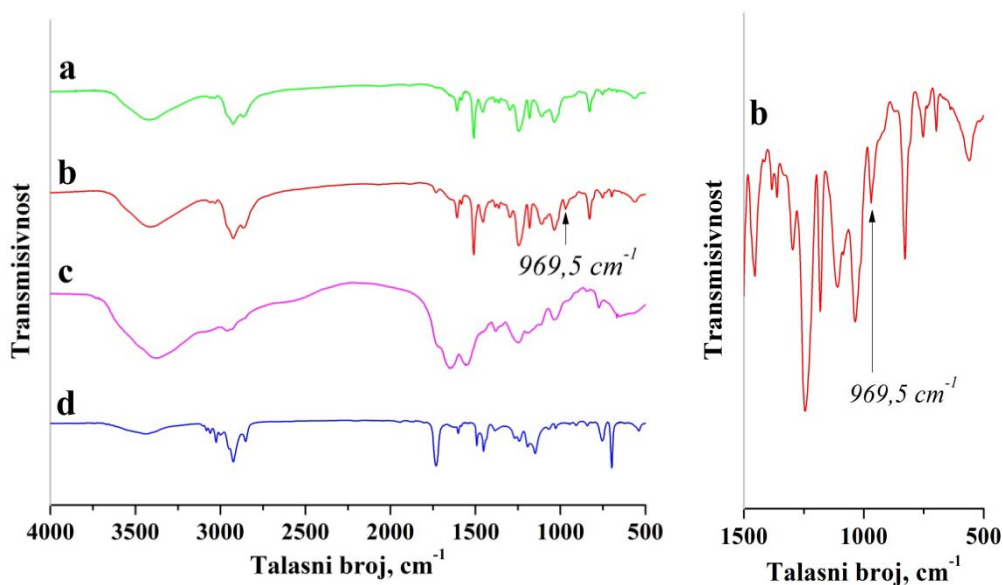
Slika 4.54 FESEM mikrograf mesta zalečenja (levo) i maska mikrografa (desno)
[160]

Sva navedena otkrića potvrđuju da je DCPD rastvorio PS i uspešno polimerizovao u prisustvu G1.

4.2.3.3 FTIR analiza preloma

U cilju identifikacije PDCPD, spektri kompozita epoksid-staklena vlakna, PSG1 vlakana i DCPD-UF mikrokapsula upoređeni su sa spektrom zalečenja/preloma (slika 4.55). Spektar zalečenja/preloma pokazuje jaku vezu na $3416,0\text{ cm}^{-1}$, širok i tipičan za vodonične veze -NH i -OH grupa. Pikovi na $2924,6\text{ cm}^{-1}$ i $2863,1\text{ cm}^{-1}$ potiču od asimetričnih i simetričnih istezanja aromatičnih -CH_2 veza, respektivno. Jedan jak pik zabeležen na $1729,4\text{ cm}^{-1}$, dodeljen je karbonilnom istezanju C=O veze iz omotača mikrokapsula i UF iz staklenih vlakana. Na $1606,5\text{ cm}^{-1}$ pojavljuje se veza iz aromatičnog prstena vibracija istezanja C=C veza i na $1506,0\text{ cm}^{-1}$ istezanje C-C veza aromatičnog prstena. Kao i na sprektu epoksid-staklena vlakna, asimetrično i simetrično istezanje C-C-O-C veza iz bisfenol A diglicidil etra pojavljuje se na $1241,8\text{ cm}^{-1}$ i $1181,2\text{ cm}^{-1}$, respektivno. C-N istezanja, iz zalečenog amina epoksida i UF mikrokapsula, zabeleženi su na $1108,9\text{ cm}^{-1}$. FTIR analiza nije pokazala stvaranje novih kovalentnih veza između PS i epoksida, što ukazuje na prisustvo van der Valsovih veza.

Najistaknutiji pik na spektru zalečenja zabeležen je na $969,5\text{ cm}^{-1}$. Ovaj pik se pripisuje C–H vibracijama savijanja *trans* ugljenične dvostruke veze u PDCPD [249]. Spomenuti pik se nije pojavio u drugim spektrima, čime se potvrđuje da potiče iz ROMP reakcije DCPD.

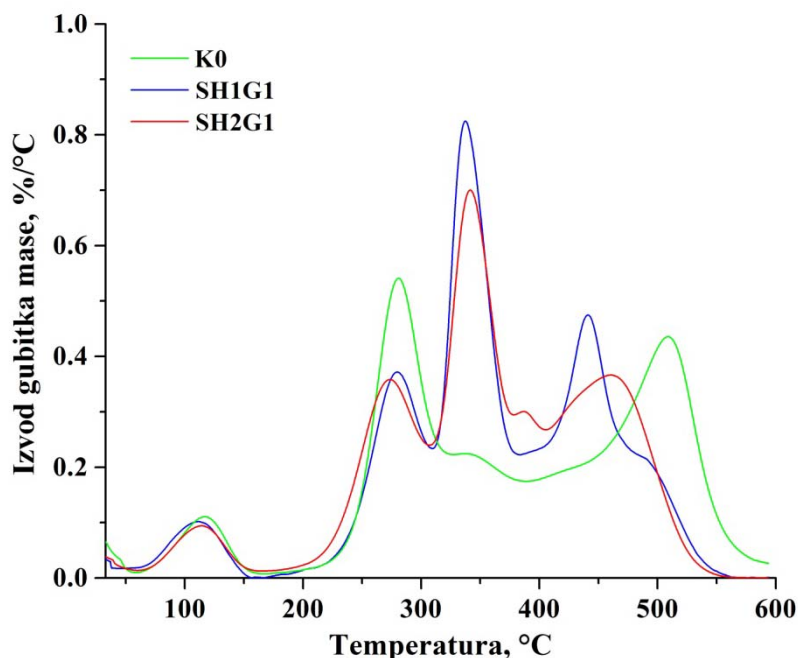


Slika 4.55 FTIR spektri: a) K0; b) mesta preloma SH2G1; c) DCPD-UF mikrokapsula; d) PSG1 vlakana

4.2.3.4 Termogravimetrijska analiza preloma kompozita

Rezultati termogravimetrijske analize (TGA) prikazani preko diferencijalnih termogravimetrijskih krivih (DTG) oblasti preloma K0, SH1G1 i SH2G1, prikazani su na slici 4.56. TGA kriva kompozita epoksid-staklena vlakna pokazuje gubitak mase od 6,7% u oblasti oko $117\text{ }^{\circ}\text{C}$, usled isparavanja vode i malih isparljivih molekula. Urea-formaldehid (UF) se razlaže od oko $155\text{ }^{\circ}\text{C}$ do $320\text{ }^{\circ}\text{C}$ sa jakim DTG pikom na $280\text{ }^{\circ}\text{C}$, gde radikali nastali cepanjem lanca dovode do formiranja gasnih komponenti, među kojima su voda, formaldehid, amonijak, ugljen-monoksid i dioksid [262]. Proces termičke oksidativne degradacije umreženog epoksida odvija se u dve faze [253-270]. Prva faza je u temperaturnom opsegu od 155 do $400\text{ }^{\circ}\text{C}$, što odgovara jakom DTG pikom na $280\text{ }^{\circ}\text{C}$. Ukupni gubitak mase u ovoj oblasti je oko 43%. U ovoj oblasti dolazi do različitih hemijskih reakcija dejstvom kiseonika, uključujući cepanje lanaca i račvanje.

Druga faza je u opsegu od 390 do 590 °C, gde dolazi do najvećih gubitaka, sa jakim pikom na 510 °C [271].



Slika 4.56 DTG krive preloma kompozita K0, SH1G1 i SH2G1

SH1G1 uzorak pokazuje isti trend degradacije za UF koji se nalazi u zidu omotača i na staklenim vlaknima, sa masenim gubitkom od 21% na oko 280 °C. Jak DTG pik sa gubitkom mase od 36% i maksimumom na 337 °C potiče od elektropredenih PS vlakana [272]. Pik na 441 °C, poreklom od PDCPD, pokazuje gubitak mase od 38%, sa malim naknadnim pikom usled degradacije epoksida na 490 °C.

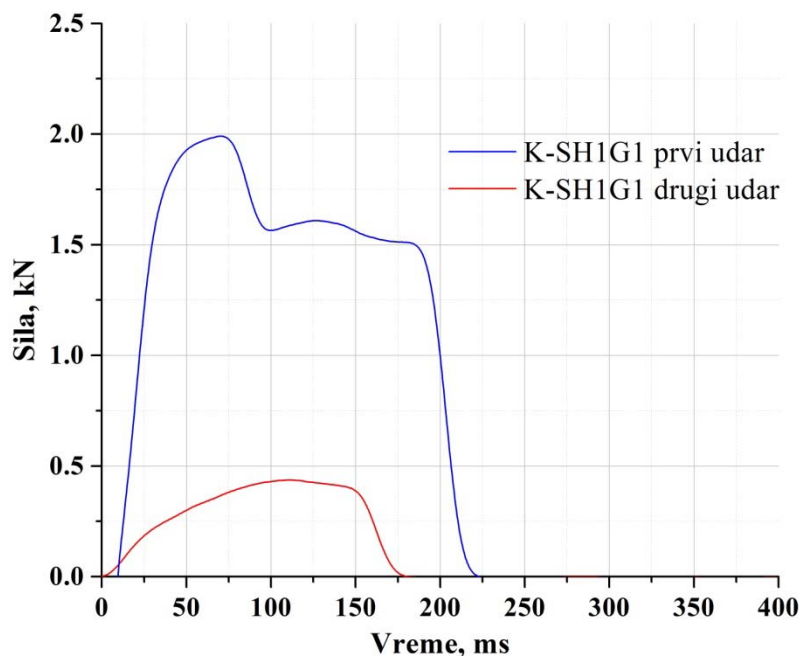
Uzorak SH2G1 pokazuje slično ponašanje, sa masenim gubitkom od 22% u oblasti između 180 °C i 310 °C, i 40% između 310 °C i 400 °C, sa dva pika, na 341 °C i 387 °C, nastalim usled dekompozicije polistirena do stirena i manje isparljivih jedinjenja. Ističe se veliki gubitak između 400 °C i 550 °C, sa pikom na 462 °C i masenim gubitkom od 35%, koji potiče od PDCPD [273-275]. Maseni ostaci na 600 °C se pripisuju pepelu i staklenim vlaknima.

Jedna od pretpostavki prilikom TGA analize je da, ukoliko je disperzija katalizatora u kompozitu uniformna, isti odnos agenasa zalečenja (G1 i DCPD) u uzorcima SH1G1 i SH2G1 treba da obezbedi slične udele PDCPD, rastvorenog PS i UF na mestima

zalečenja. TGA-DTG krive pokazuju da uzorci sa različitih mesta zalečenja u oba kompozita SH1G1 i SH2G1 imaju skoro isti sadržaj PS, UF i PDCPD, što ukazuje na to da je ista količina katalizatora obezbeđena za polimerizaciju DCPD. Ove analize su u skladu sa FESEM analizom, gde nisu primećeni aglomerati katalizatora, što omogućava dodatnu pretpostavku - PS vlakna omogućavaju dobru disperziju G1 katalizatora kroz ceo kompozit.

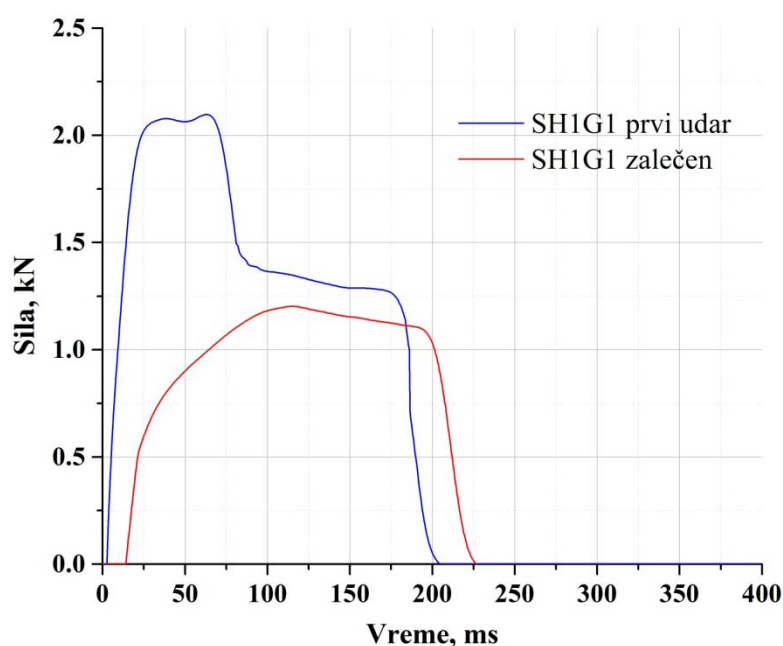
4.2.3.5 Analiza krivih dobijenih ispitivanjem udarom kontrolisane energije

Rezultati nakon udara kontrolisanom energijom na sobnoj temperaturi ukazuju na to da postoji velika zavisnost efikasnosti zalečenja od koncentracije katalizatora i monomera u uzorku. Krive sila-vreme dobijene ispitivanjem udarom kontrolisane energije na sobnoj temperaturi (25 °C) prikazane su na slikama 4.57-4.60. U poređenju sa kontrolnim uzorcima epoksid-staklena vlakna (K0), kontrolni uzorci K-SH1G1 i K-SH2G1, koji sadrže 0,52 mas% i 1,04 mas% PUF mikrokapsula redom, pokazuju porast u ukupnoj apsorbovanoj energiji prilikom udara (E_{tot}).



Slika 4.57 Krive opterećenje-vreme dobijene testom udarom kontrolisane energije za kontrolnu seriju K-SH1G1

Ovaj porast je posledica kompatibilnosti između epoksidne matrice i PUF zidova mikrokapsula, što znači da mikrokapsule predstavljaju otpor širenju prsline, ojačavajući tako matricu. Međutim, slično kao i kod uzoraka sa staklenim kapilarama, mikrokapsule prouzrokuju stvaranje prsline veće zapremine, što rezultuje padom ukupne apsorbovane energije pri drugom udaru, za 25% kod K-SH1G1 i 38% kod K-SH2G1. Ubacivanje malih količina PSG1 vlakana u uzorke SH1G1 i SH2G1 nije uticalo na ponašanje materijala pri udaru u poređenjenju sa odgovarajućim kontrolnim uzorcima, K-SH1G1 i K-SH2G1 [276-278].



Slika 4.58 Krive opterećenje-vreme dobijene testom udarom kontrolisane energije za seriju SH1G1

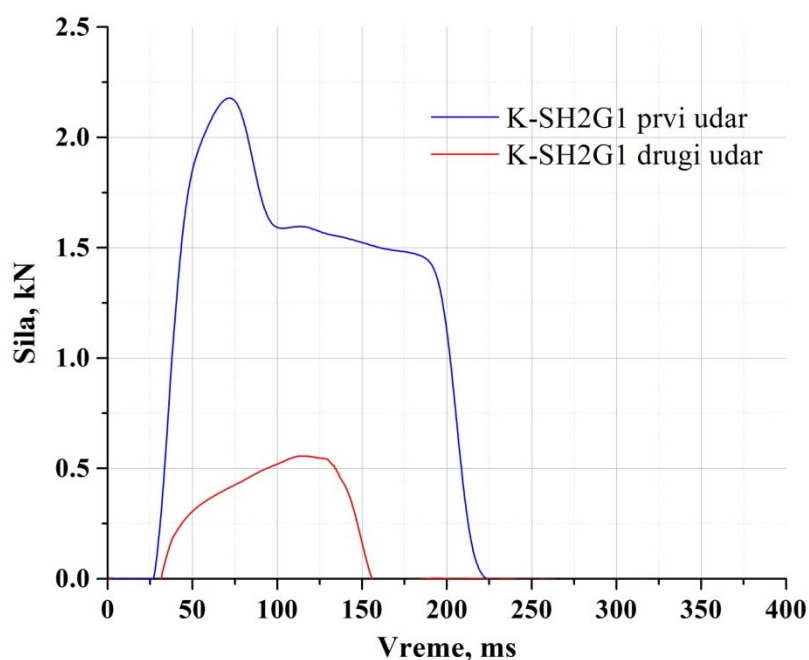
Prema obliku krive se može uočiti prelazak sa žilavog loma pri prvom udaru, na žilavo-krti lom pri drugom udaru [279]. Kao i kod uzoraka sa kapilarama, žilavi lom se javlja jer uzorci nisu podvrgnuti naknadnom umrežavanju. Uzrok za prelaz na žilavo-krti lom leži u formiranju krtog *trans*-PDCPD i zaostaloj prsline [253,280].

Uzorci sa PSG1 vlaknima su pokazali visoku efikasnost samozalečenja, što podrazumeva da je PS pružio zadovoljavajuću zaštitu za katalizator. Tabela 4.4 prikazuje vrednosti ukupne apsorbovane energije i izračunate efikasnosti za uzorke ove serije.

Tabela 4.4 Poređenje vrednosti ukupne apsorbovane energije i efikasnosti samozalečenja pri udaru kontrolisanom energijom

Uzorak	E_{tot} , prvi udar, J	E_{tot} , zalećeni uzorak, J	η , %
SH1G1	4,28±0,20	2,65±0,14	61,9
SH2G1	4,50±0,22	4,05±0,24	90,0

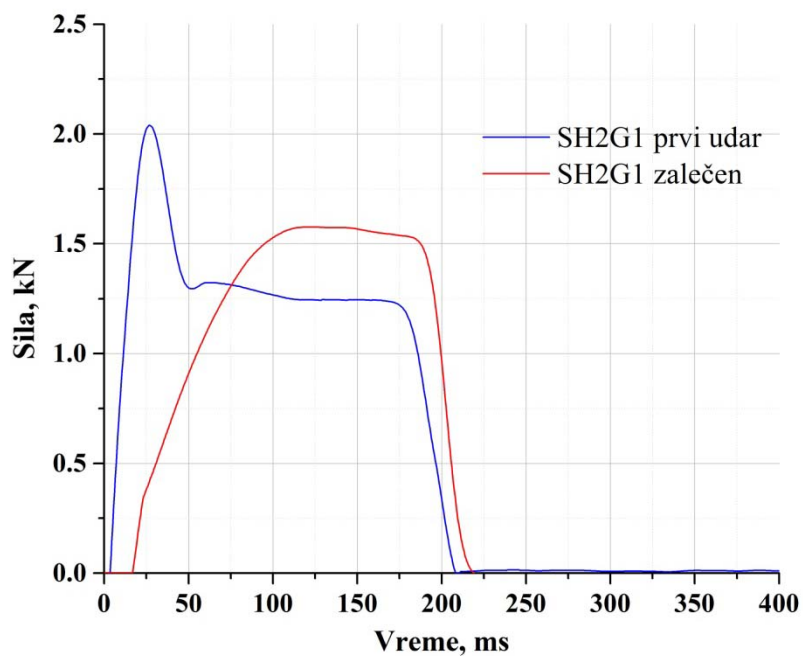
Očigledno je da postoji velika zavisnost između efikasnosti i koncentracije agenasa samozalečenja u kompozitu. Uzorak SH2G1 je pokazao skoro 50% veću efikasnost u poređenju sa SH1G1.



Slika 4.59 Krive opterećenje-vreme dobijene testom udarom kontrolisane energije za kontrolnu seriju K-SH2G1

S obzirom na to da su rezultati termogravimetrijske analize ukazali na uniformnu raspoređenost agenasa po uzorcima, jedini razlog za veliku razliku u efikasnosti samozalečenja između SH1G1 i SH2G1 može biti različita koncentracija agenasa.

Maseni udeo G1 od 0,035% i mikrokapsula od 0,52% ne obezbeđuju dovoljnu količinu PDCCPD za potpuno zalečenje.

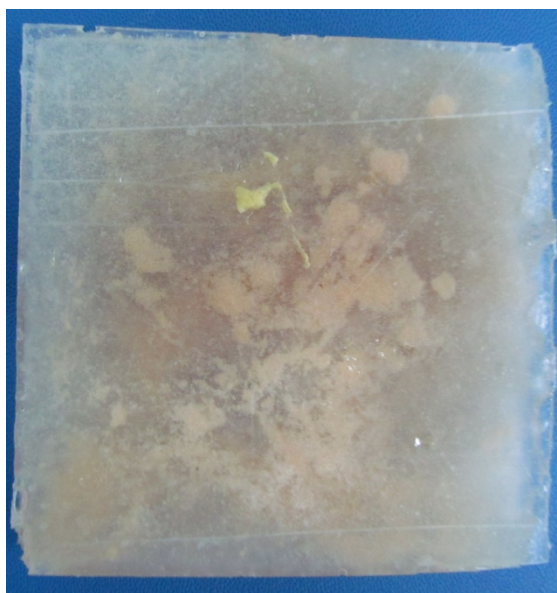


Slika 4.60 Krive opterećenje-vreme dobijene testom udarom kontrolisane energije za seriju SH2G1

U skladu sa znatno višom efikasnošću SH2G1, svi eksperimenti koji slede, uključujući i kompozite sa G2, sprovedeni su na uzorcima u kojima je bilo 0,07 mas% katalizatora i 1,04 mas% mikrokapsula.

4.2.4 Efikasnost samozalečenja hibridnih nanokompozita sa PSG2 vlaknima nakon udara kontrolisanom energijom

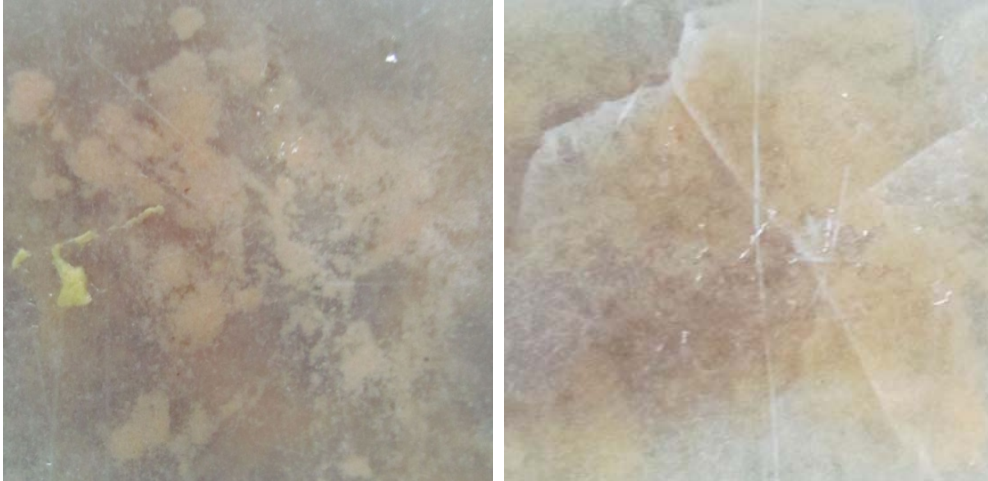
Na slici 4.61 prikazan je kompozit sa PSG2 vlaknima i DCPD-PUF jezgro-omotač mikrokapsulama. Debljina uzoraka je bila ravnomerna i iznosila je 7 mm.



Slika 4.61 Kompozit sa PSG2 vlaknima i DCPD-PUF jezgro-omotač mikrokapsulama

4.2.4.1 Analiza digitalnih fotografija oštećenja

Fotografije uzorka pre i neposredno nakon udara mogu se videti na slici 4.62. PSG2 vlakna su tokom procesiranja zadržala bledo braon, bež boju, što ukazuje na to da katalizator nije degradirao. Vlakna su tokom procesiranja zadržala bež boju, što ukazuje na to da je G2 bio adekvatno zaštićen od umreživača na bazi amina [276].



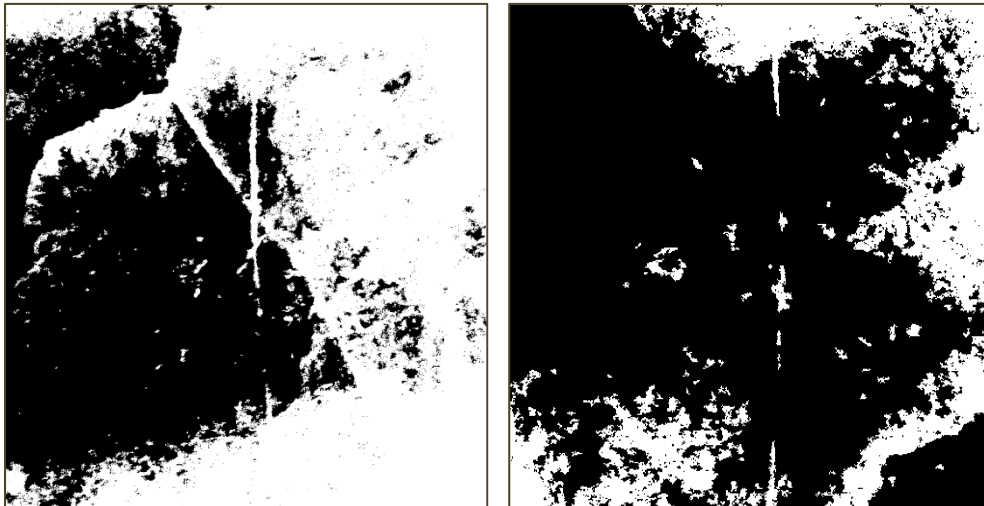
Slika 4.62 Fotografije zone oštećenja: pre udara i neposredno nakon udara

Slika 4.63 prikazuje zonu oštećenja nakon 24 sata. Neposredno nakon udara, pojavila se prslina iznad sloja u kome su se nalazile mikrokapsule i PSG2 vlakna. Kao što slika prikazuje, nakon 24 sata, zalečenje je malo slabije u poređenju sa zalečenjem kompozita sa PSG1.



Slika 4.63 Fotografija zone oštećenja 24 sata nakon udara

Površina oštećenja je određena digitalnom analizom fotografija zona oštećenja odmah i 24 sata nakon udara, na osnovu kojih su napravljene maske koje ističu površine oštećenja. Maske zona oštećenja prikazane su na slici 4.64.

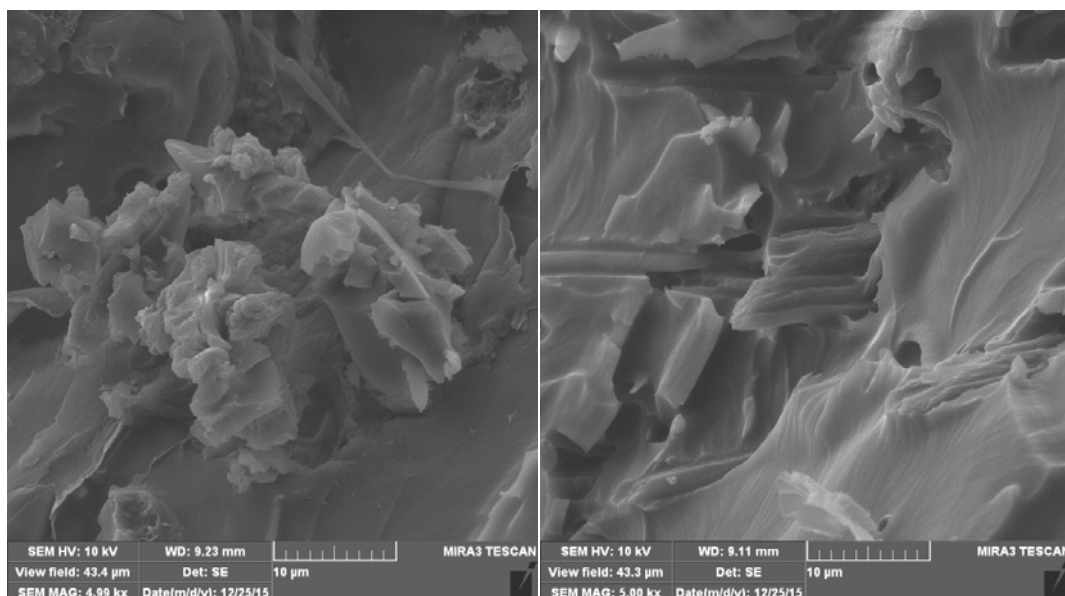


Slika 4.64 Maske oštećenja: neposredno nakon udara (levo) i nakon zalečenja (desno)

Bele zone predstavljaju oštećenje, i kao što se vidi sa slika, nakon 24 sata dolazi do vidnog smanjenja njihove površine. Na osnovu maski je izračunato da je 73% površine uzorka zalečeno.

4.2.4.2 FESEM analiza preloma

Na mikrografu preloma/mesta zalečenja prikazanom na slici 4.65 vidi se formirani PDPCD (svetla zona-levo).

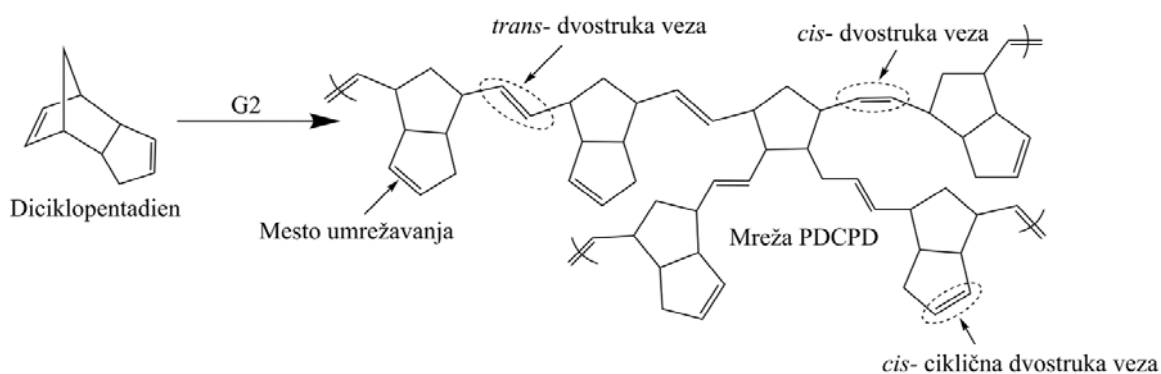


Slika 4.65 Različita mesta preloma SHG2

Mikrograf na slici 4.65 pokazuje PSG2 vlakna pokrivena epoksidom (desno), ali i mesta na kojima je došlo do izvlačenja vlakana pri razaranju materijala za potrebe analize. Razaranjem materijala je potvrđeno da je površinska interakcija između vlakana i matrice bazirana na van der Valsovim silama koje nisu dovoljno jake, te stoga pri potpunom lomu dolazi do izvlačenja vlakana.

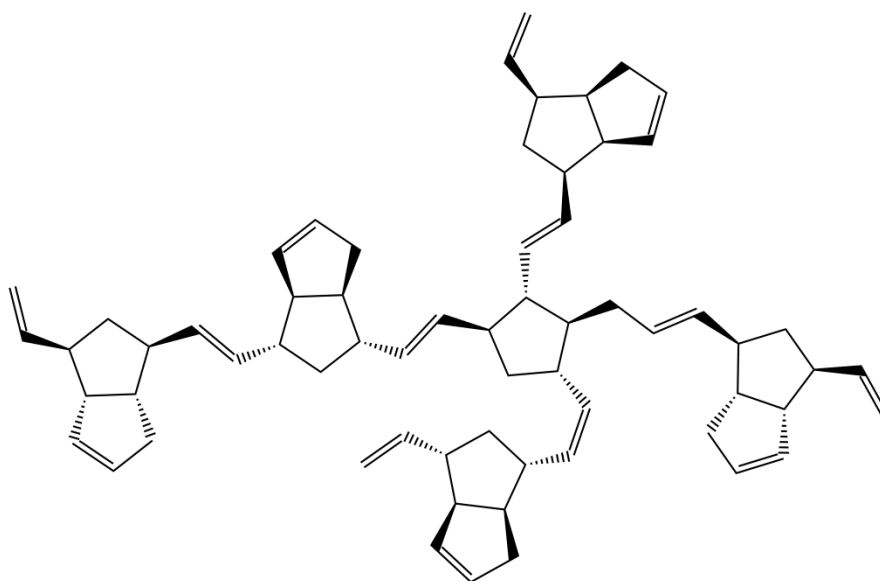
4.2.4.3 FTIR analiza preloma

Reakcija polimerizacije DCPD otvaranjem prstena i metatazom u prisustvu G2 prikazana je na slici 4.66. G1 i G2 pokazuju bitnu razliku u stereoselektivnosti.



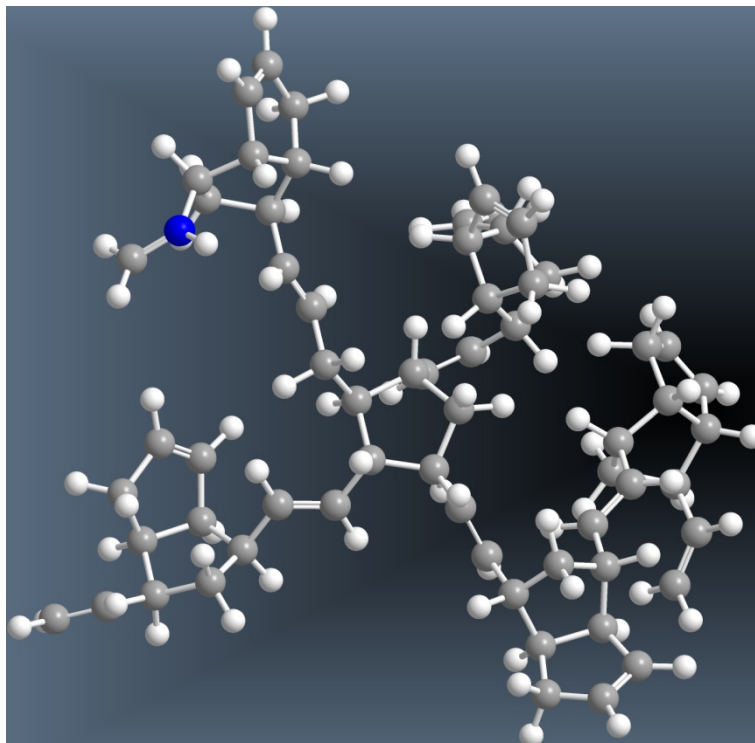
Slika 4.66 Reakcija polimerizacije DCPD u prisustvu G2

Dok G1 favorizuje *trans*-stereoizimere, G2 ne pokazuje diastereoselektivnost [253]. Slika 4.67 prikazuje strukturu segmenta PDCPD nastalog u prisustvu G2, gde se vidi postojanje *cis*- i *trans*- dvostrukih veza nakon otvaranja prstena. Ukoliko se utvrdi formiranje *cis-trans*- PDCPD u prisustvu G2, mogu se očekivati različita mehanička svojstva u poređenju sa *trans*- PDCPD nastalim u prisustvu G1.



Slika 4.67 Strukturna formula *cis- trans-* PDCPD

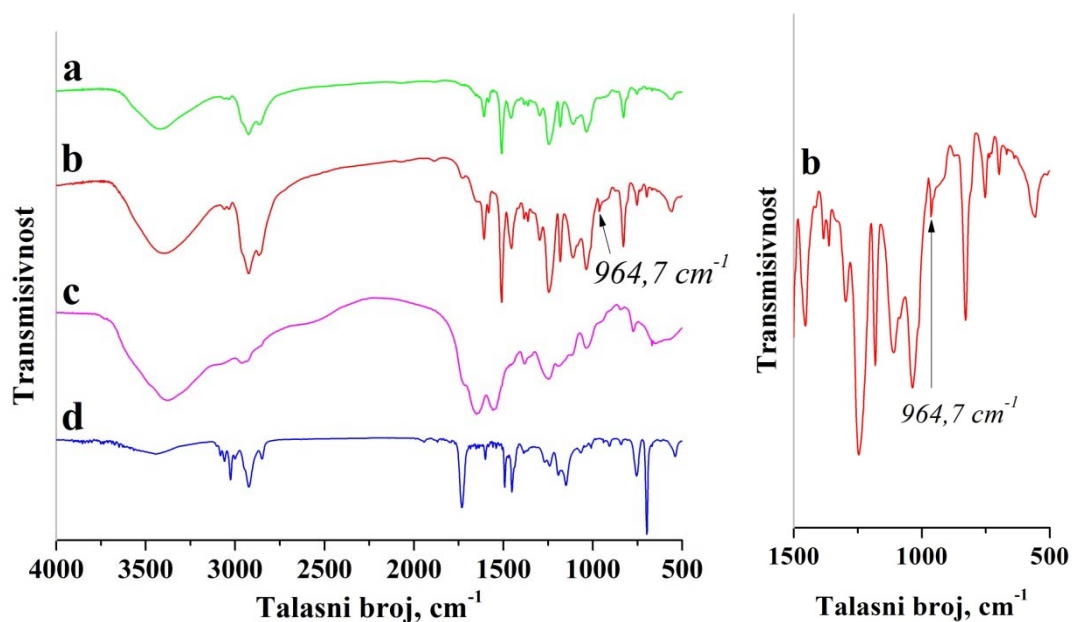
Slika 4.68 prikazuje 3D model segmenta PDCPD dobijenog na ovaj način, koji daje uvid u prostorni raspored atoma i veza, te se može pretpostaviti da će se njegova svojstva razlikovati od PDCPD nastalog u prisustvu G1.



Slika 4.68 3D model *cis- trans-* PDCPD

U cilju identifikacije PDCPD, spektar preloma SHG2 je upoređen sa spektrima epoksid-staklena vlakna, DCPD i mikrokapsula. FTIR spektri su prikazani na slici 4.69.

Spektar zalečenja/preloma pokazuje jaku vezu na $3416,0\text{ cm}^{-1}$, širok i tipičan za vodonične veze -NH i -OH grupa. Pikovi na $2924,6\text{ cm}^{-1}$ i $2863,1\text{ cm}^{-1}$ potiču od asimetričnih i simetričnih istezanja aromatičnih -CH_2 veza, respektivno. Jedan jak pik zabeležen je na $1729,4\text{ cm}^{-1}$, i dodeljen karbonilnom istezanju C=O veze iz omotača mikrokapsula i UF iz staklenih vlakana. Na $1606,5\text{ cm}^{-1}$ pojavljuje se veza iz aromatičnog prstena vibracija istezanja C=C veza i na $1506,0\text{ cm}^{-1}$ istezanje C-C veza aromatičnog prstena. Kao i na spektru epoksid-stakleni mat, asimetrično i simetrično istezanje C-C-O-C veza iz bisfenol A diglicidil etra pojavljuje se na $1241,8\text{ cm}^{-1}$ i $1181,2\text{ cm}^{-1}$, respektivno. C-N istezanja, iz zalečenog amina epoksida i UF mikrokapsula, zabeleženi su na $1108,9\text{ cm}^{-1}$. FTIR analiza nije pokazala stvaranje novih kovalentnih veza između PS i epoksida, što ukazuje na prisustvo van der Valsovih sila. Pik na spektru zalečenja koji potiče od *trans*- dvostruke veze PDCPD zabeležen je na $964,7\text{ cm}^{-1}$ [248]. Pomenuti pik se nije pojavio u drugim spektrima, čime se potvrđuje da potiče iz ROMP reakcije DCPD. Međutim, spektar preloma pokazuje na $669,2\text{ cm}^{-1}$ pik koji potiče od *cis*- dvostruke veze polimernog lanca.

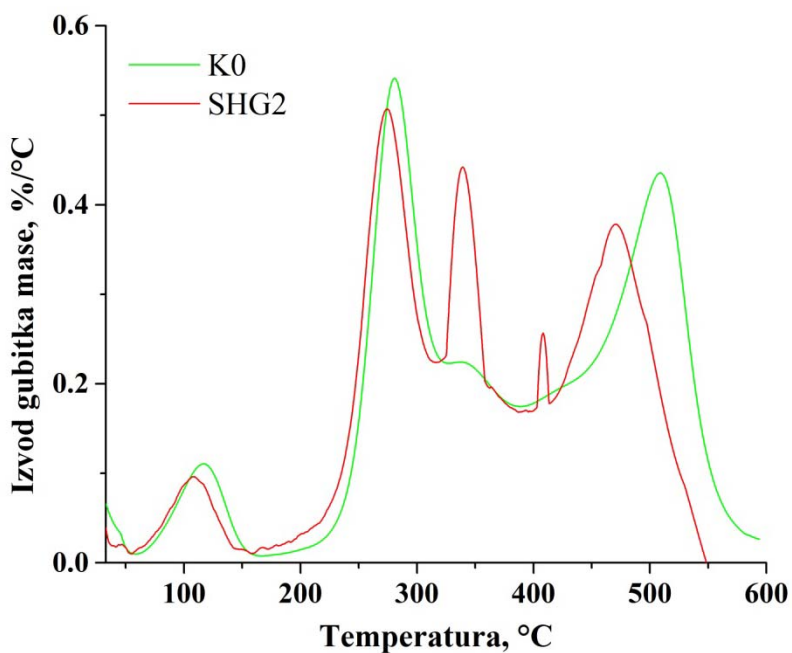


Slika 4.69 FTIR spektri: a) K0; b) mesta preloma SHG2; c) DCPD-UF mikrokapsula; d) PSG2 vlakana

Ovaj pik je znatno izraženiji nego na spektru SH2G1, što ukazuje na to da G2 promoviše nastanak *cis*- i *trans*- konfiguracija, u skladu sa novim otkrićima iz ove oblasti.

4.2.4.4 Termogravimetrijska analiza preloma kompozita

DTG kriva preloma kompozita sa PSG2 predstavljena na slici 4.70 pokazuje gubitak mase od 5,7% u oblasti oko 118 °C, što je posledica isparavanja vode i malih molekula. Odsustvo pika na 170 °C ukazuje na to da nema zaostalog DCPD na mestu preloma. Uzorak SHG2 pokazuje maseni gubitak od 38% u oblasti između 180 °C i 310 °C, sa DTG pikom na 280 °C, gde UF degradira na male molekule. Gubitak mase od 32% javlja se u oblasti između 310 °C i 400 °C, sa pikom na 340 °C, usled dekompozicije polistirena.



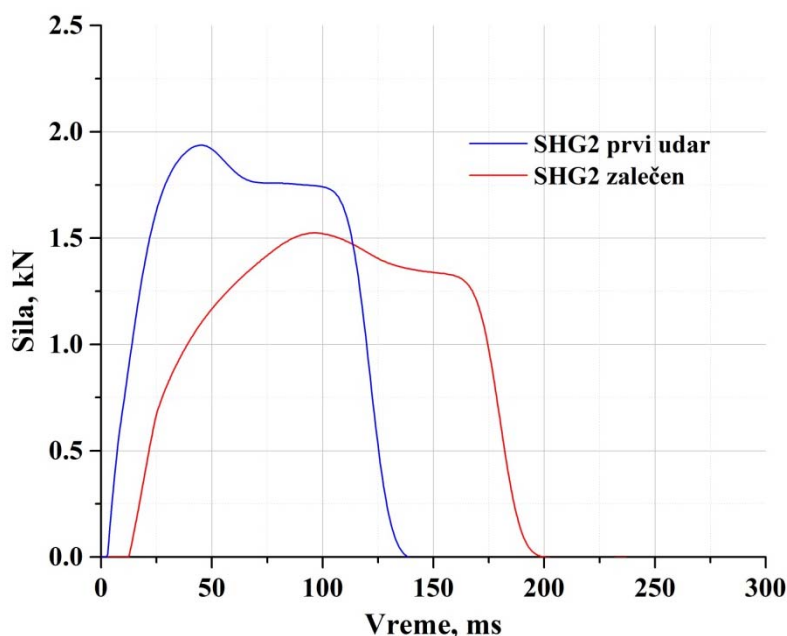
Slika 4.70 DTG krive preloma kompozita K0 i SHG2

Između 400 °C i 500 °C, ističe se gubitak mase od 37%, sa dva DTG pika na 412 °C i 470 °C, koji potiču od PDCPD [60]. Temperatura degradacije PDCPD nastalog u prisustvu G2 je malo pomerenka ka nižim temperaturama u odnosu na PDCPD nastalog u prisustvu G1, što može biti posledica različitih konfiguracija, *cis*- konfiguracija može

doprineti sniženju temperature degradacije. Kao i kod ostalih uzoraka, maseni ostaci na 600 °C se pripisuju pepelu i staklenim vlaknima. S obzirom na to da je sastav na prelomu sličan kao kod SH1G1 i SH2G1, opravdana je pretpostavka o formiranju *cis*- i *trans*- stereoizomera zasnovana na osnovu FTIR analize.

4.2.4.5 Analiza krivih dobijenih ispitivanjem udarom kontrolisane energije

Krive sila-vreme dobijene na uređaju za ispitivanje udarom kontrolisane energije prikazane na slici 4.71, pokazuju znatno žilavije ponašanje SHG2 u poređenju sa SH2G1. Ovaj rezultat potvrđuje rezultate FTIR i termogravimetrijske analize, koji su ukazivali na postojanje *cis*- konfiguracije, koja doprinosi žilavosti materijala.



Slika 4.71 Krive sila-vreme za uzorak SHG2

Visoka efikasnost samozalečenja SHG2 serije ukazuje na uspešnu zaštitu katalizatora polimerom. S obzirom da rezultati FTIR i termogravimetrijske analize pokazuju formiranje PDCPD na mestu loma u istoj meri kao i kod serije uzoraka sa PSG1, može se pretpostaviti da je slabija uniformnost disperzije po uzorku doprinosi smanjenju apsorbovane energije u poređenju sa SH2G1 i može se korigovati u samom rastvoru pre procesa elektropredenja. Tabela 4.5 prikazuje vrednosti ukupne apsorbovane energije

pri udaru kontrolisanom energijom za uzorak SHG2 pre i nakon zalečenja, kao i efikasnost samozalečenja. Slično kao i kod uzoraka sa PSG1, ubacivanje malih količina vlakana ne menja bitno sposobnost apsorbovanja energije hibridnih nanokompozitnih materijala u poređenju sa kontrolnim uzorcima, K0 i K-SH2G1, koji su isti za serije sa PSG1 i za serije sa PSG2.

Tabela 4.5 Vrednosti ukupne apsorbovane energije i efikasnosti samozalečenja pri udaru kontrolisanom energijom za uzorak SHG2

Uzorak	E_{tot}, prvi udar, J	E_{tot}, zalećeni uzorak, J	η, %
SHG2	4,22±0,17	3,05±0,14	72,0

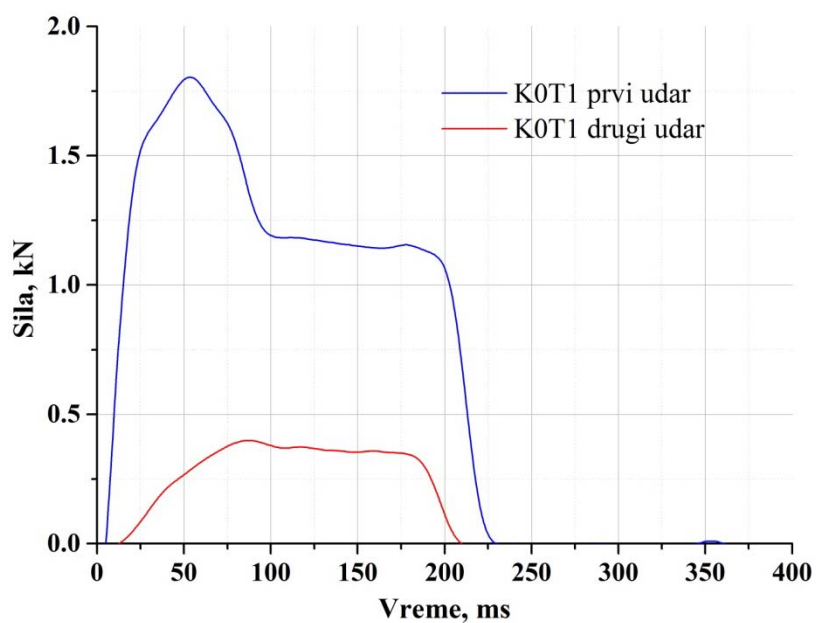
4.2.5 Efikasnost samozalečenja pri različitim temperaturnim režimima

Sa ciljem oponašanja spoljašnjih uslova kojima su kompozitni materijali često izloženi, sprovedena su ispitivanja udarom kontrolisane energije pod različitim temperaturnim uslovima. Krive sila-vreme dobijene na uređaju za ispitivanje udarom kontrolisane energije prikazane su na slikama 4.72-4.77. Tabela 4.6 prikazuje vrednosti ukupnih apsorbovanih energija i efikasnosti samozalečenja za sve uzorke izložene promenama temperature.

Svojstva polimera su u jakoj korelaciji sa temperaturom i vremenom dejstva opterećenja, pa je korisno imati uvid u ponašanje procesiranih hibridnih nanokompozita ukoliko se oponašaju uslovi dana i noći tokom letnjih meseci, s obzirom na to da u tom periodu mogu postojati značajne varijacije u temperaturi u zavisnosti od doba dana. Takođe, temperaturne razlike izazivaju širenje i skupljanje materijala, te vremenom dovode do stvaranja mikroprrsline koje kasnije rezultuju katastrofalnim lomom. Vrlo je važno ispitati sposobnost sistema da se zaleči pri ovakvim uslovima.

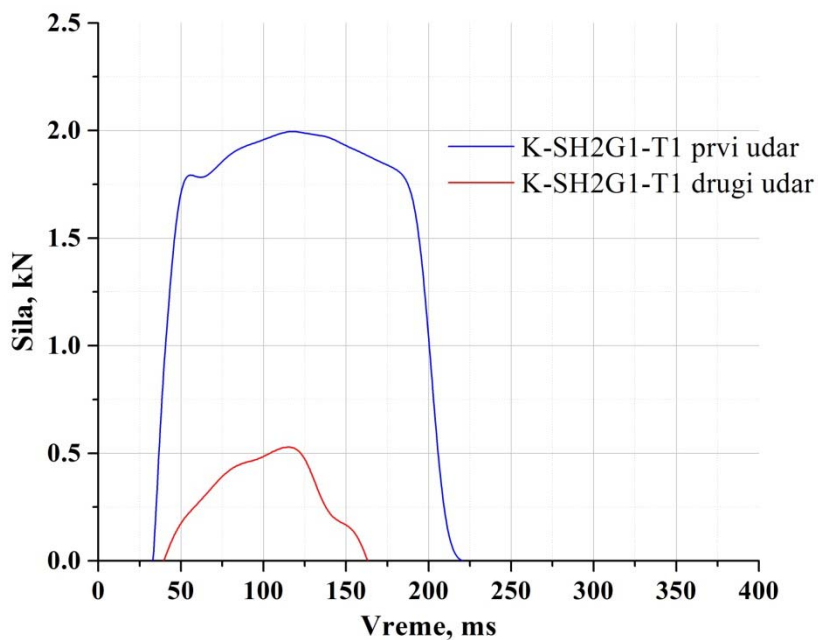
Tabela 4.6 Poređenje vrednosti ukupne absorbovane energije i efikasnosti samozalečenja pri udaru kontrolisanom energijom

Uzorak	E_{tot} , prvi udar, J	E_{tot} , zalečeni uzorak, J	η , %
K-SH2G1	4,50±0,23	0,68±0,08	15,1
SH2G1	4,50±0,22	4,05±0,24	90,0
K-SH2G1-T1	3,87±0,18	0,77±0,06	19,9
SH2G1-T1	3,59±0,13	4,00±0,18	111,4
K-SH2G1-T2	2,92±0,11	0,57±0,05	19,5
SH2G1-T2	2,83±0,15	2,70±0,11	95,4



Slika 4.72 Krive sila-vreme dobijene udarom kontrolisane energije za uzorak K0T1

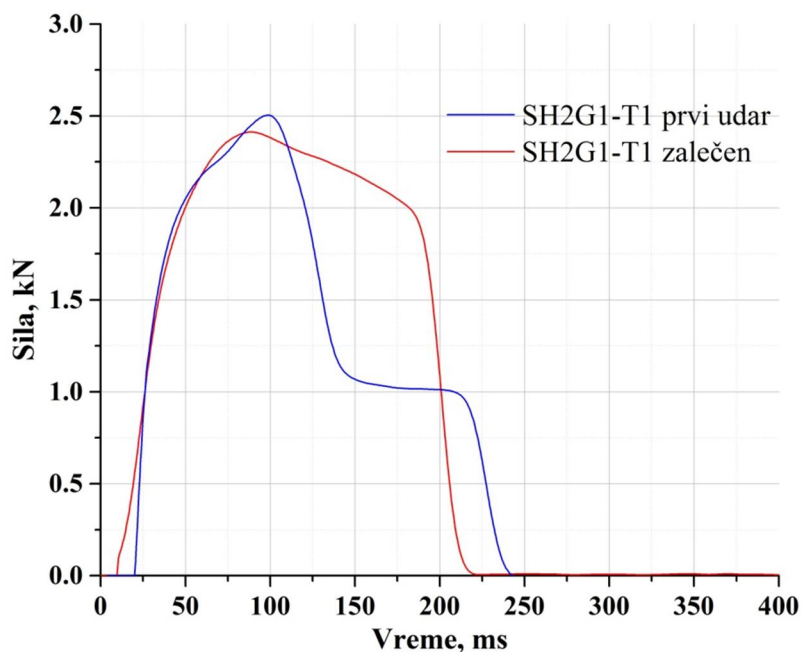
Pri promenama temperature, kontrolni uzorci pokazuju isti trend kao na sobnoj temperaturi – mikrokapsule doprinose porastu ukupne apsorbovane energije.



Slika 4.73 Krive sila-vreme dobijene udarom kontrolisane energije za uzorak K-SH2G1-T1

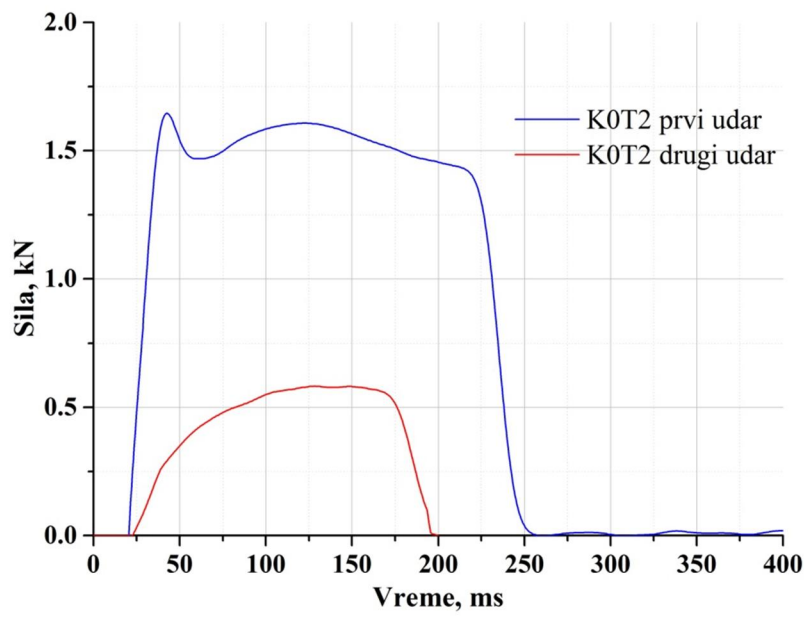
Pri drugom udaru slabi sposobnost apsorbovanja energije usled stvaranja veće prsline, prouzrokovanog pucanjem mikrokapsula. Međutim, K-SH2G1-T2 pokazuje porast energije pri drugom udaru u odnosu na K0, što ukazuje na to da mikrokapsule poboljšavaju izdržljivost materijala pri cikličnoj promeni temperature.

Očigledno je da udarna čvrstoća materijala opada sa izlaganjem promenama temperature. Zagrevani uzorci SH2G1-T1 serije pokazuju pad apsorbovane energije od blizu 20%, dok serija SH2G1-T2 pokazuje gubitak od čak 37% u poređenju sa uzorcima ispitivanim na sobnoj temperaturi. Odgovarajući kontrolni uzorci pokazuju isto ponašanje, što znači da PS ne doprinosi ponašanju kompozita pri promenama temperature. Međutim, uzorci iz serije SH2G1-T1 uspešno su povratili 85,5% udarne čvrstoće uzoraka ispitivanih na sobnoj temperaturi – SH2G1.

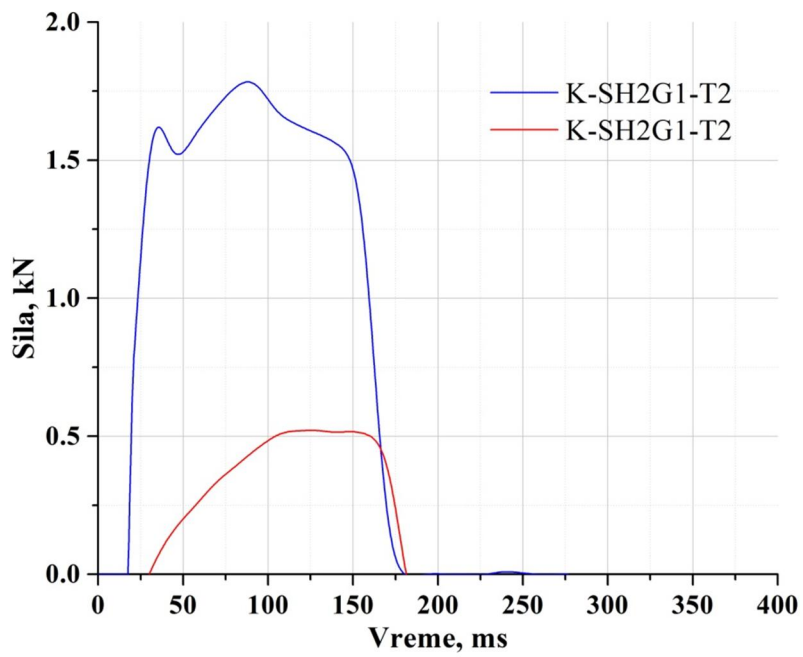


Slika 4.74 Krive sila-vreme dobijene udarom kontrolisane energije za uzorak SH2G1-T1

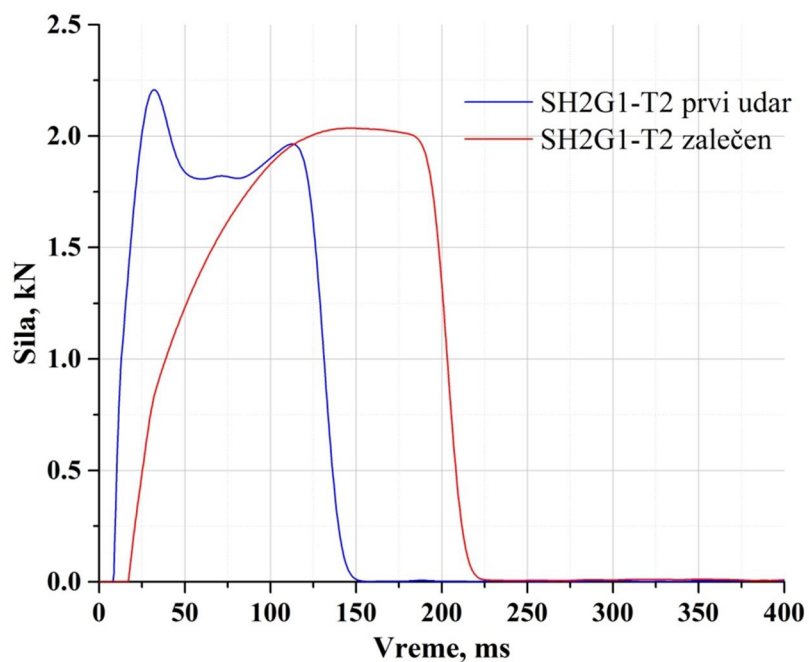
Efikasnost samozalečenja od preko 100% svrstava ih u rang sa novim, znatno skupljim i komplikovanim sistemima [281]. Visoka efikasnost može biti posledica dodatne polimerizacije DCPD i umrežavanja nastalog PDCPD.



Slika 4.75 Krive sila-vreme dobijene udarom kontrolisane energije za uzorak K0T2



Slika 4.76 Krive sila-vreme dobijene udarom kontrolisane energije za uzorak K-SH2G1-T2



Slika 4.77 Krive sila-vreme dobijene udarom kontrolisane energije za uzorak SH2G1-T2

SH2G1-T2 uzorci su takođe pokazali visoku efikasnost, ali kod njih već nastupa opšte slabljenje materijala usled dejstva povećanog broja ciklusa zagrevanja i hlađenja. U tabeli 4.7 prikazane su uporedne vrednosti apsorbovanih energija pri maksimalnoj sili za uzorke iste koncentracije PSG1 i PSG2. Najveći skok pokazuje upravo uzorak SH2G1-T2 koji očigledno pruža najveći otpor širenju prsline, što može ukazivati na naknadno umrežavanje DCPD termičkim tretiranjem. Iako materijal nema udarnu čvrstoću kao ostali, kroz ovu vrednost se vidi koliko je zapravo visoka efikasnost njegovog samozalečenja.

Tabela 4.7 Poređenje vrednosti apsorbovanih energija pri maksimalnoj sili i efikasnosti samozalečenja pri udaru kontrolisanom energijom

Uzorak	E_{fmax} prvi udar, J	E_{fmax} zalečeni uzorak, J	η, %
K-SH2G1	1,99±0,12	0,33±0,03	16,5
SH2G1	2,01±0,13	1,68±0,09	83,6
SH2G2	2,35±0,12	1,86±0,10	79,1
K-SH2G1-T1	2,68±0,15	0,58±0,03	21,6
SH2G1-T1	2,86±0,15	2,82±0,12	98,6
K-SH2G1-T2	1,70±0,08	0,44±0,04	25,8
SH2G1-T2	1,66±0,09	2,53±0,13	152,4

Iz navedenih rezultata se može zaključiti da sistemi sa PUF mikrokapsulama i PS vlaknima u koja su inkorporirani G1 i G2 pokazuje veliki potencijal za korišćenje u hibridnim nanokompozitnim materijalima koji se koriste na mestima izloženim temperaturnim promenama u letnjim mesecima. Mikrokapsule doprinose stabilnosti materijala, a s obzirom na to da se pokazalo da ne pucaju sve pri prvom udaru, nude mogućnost ponovljenog samozalečenja. Polimerna elektropredena vlakna takođe ostaju jednim delom netaknuta nakon udara, tako da je katalizator ponovo dostupan pri sledećem udaru. Na ovaj način se materijalu može znatno produžiti vek trajanja i smanjiti troškovi održavanja i zamene. Rezultatima su potvrđena nova saznanja iz oblasti organometalne katalize, dat je teorijski uvid u različito ponašanje katalizatora pri elektropredanju, i nastali novi hibridni nanokompozitni materijali sa efektom samozalečenja pariraju novim sistemima za samozalečenje koji su višestruko komplikovaniji i skuplji [281-288].

5. ZAKLJUČAK

U okviru ove disertacije izvedena su istraživanja sa ciljem da se napravi efikasan sistem samozalečenja novom metodom zaštite Grabsovog katalizatora u kompozitima sa epoksidnom matricom. Prvi deo istraživanja je obuhvatio rezultate eksperimenata vezanih za procesiranje i karakterizaciju hibridnih nanokompozita sa efektom samozalečenja čije se zalečenje bazira na sistemu sa staklenim kapilarama-cevčicama punjenim rastvorima katalizatora G1 i monomera DCPD. Staklene kapilare su punjene sa dve vrste različitih rastvora i naizmenično poredane u kompozitni materijal. Prvi rastvor je bila smeša 10 mas% DCPD u DMF, koji je korišćen u svim uzorcima, uključujući i kontrolne. Druga vrsta rastvora je bio 1 mas% rastvor G1 u različitim rastvaračima, dihlormetanu i toluenu. Nakon 24 sata stajanja u komori sa podešenom sobnom temperaturom (25 °C), uzorak G1DCM nakon drugog udara apsorbuje 60% energije u odnosu na prvi udar, što je znatno više u odnosu na vrednost apsorbovane energije kontrolnih uzoraka pri drugom udaru. Ove vrednosti ukazuju na to da je zalečenjem povraćen visok procenat početne udarne čvrstoće. G1DCM zadržava žilavo ponašanje, što ukazuje na to da DCPD nije u potpunosti umrežen. Uzorak G1TO već pri prvom udaru pokazuje žilavo-krti lom i taj tip loma zadržava pri drugom udaru, dok mu je efikasnost zalečenja samo 40%. Očigleno je da nakon 24 sata zaostaje značajan deo oštećenja, što se potvrđuje nakon uvida u rezultate FESEM analize. FTIR analiza je takođe ukazala na malu količinu nastalog PDCPD po površini preloma. G1 ostaje stabilan u oba rastvarača. Ovaj sistem pokazuje potencijal u samozalečenju, ali razdvajanje matrice i nemogućnost efikasnog otparavanja rastvarača na sobnoj temperaturi ograničavaju njegovu buduću primenu.

U drugom poglavlju su predstavljeni ekstrinzični hibridni nanokompoziti sa efektom samozalečenja, čije se zalečenje bazira na sistemu sa monomerom DCPD u PUF mikrokapsulama i katalizatorom G1 u elektropredenim vlaknima, kao i sa monomerom DCPD u PUF mikrokapsulama i katalizatorom G2 u elektropredenim vlaknima, redom. Grabsov katalizator je zaštićen dispergovanjem u polistirenskim vlaknima, dobijenim korišćenjem tehnike elektropredenja. U cilju ispitivanja efikasnosti sistema samozalečenja u konkretnom materijalu, procesirani su kompoziti epoksidna smola/staklena vlakna sa ubačenim aktivnim komponentama za samozalečenje (PS

vlakna sa Grabsovim katalizatorom i PUF mikrokapsule sa DCPD). Elektropredena PS vlakna su uspešno zaštitila katalizator od deaktivacije tokom procesiranja kompozita. Rezultati ispitivanja su pokazali da PS vlakna kao nosači katalizatora poseduju veliki potencijal za korišćenje u materijalima koji su izloženi različitim spoljašnjim uticajima. Takođe, neophodna količina katalizatora za uspešan proces samozalečenja znatno je redukovana u poređenju sa prethodnim istraživanjima. Samim tim, očekuje se i znatno smanjenje troškova prilikom proizvodnje materijala sa efektom samozalečenja. Epoksidne smole ojačane staklenim vlaknima i PUF mikrokapsulama ispunjenim DCPD su izabrane za pripremu hibridnog materijala radi lakšeg poređenja efikasnosti zalečenja sa drugim uobičajenim sistemima samozalečenja. Ispitivan je uticaj koncentracije monomera i katalizatora na efikasnost samozalečenja i utvrđeno je da je efikasnost u direktnoj korelaciji sa koncentracijom. Takođe, s obzirom na to da su kompozitni materijali često izloženi različitim spoljašnjim uticajima, izvršena su ispitivanja uticaja promene temperature na efikasnost samozalečenja. Ispitivanje efikasnosti je vršeno poređenjem apsorbovanih energija pri udaru pre i posle zalečenja materijala. Sa ciljem identifikacije nastalog polimera kojim se materijal zalećuje, izvršene su različite analize, kao što su skenirajuća elektronska mikroskopija (FESEM), infracrvena spektroskopija sa Furijeovom transformacijom (FTIR) i termička degradacija. FTIR analizom je utvrđeno da G1 favorizuje trans-stereoizomere, dok G2 ne pokazuje stereoselektivnost. Termička analiza je pokazala da je opravdana pretpostavka o formiranju *cis*- i *trans*-stereoizomera zasnovana na osnovu FTIR analize. Takođe, krive sila-vreme dobijene na uređaju za ispitivanje udarom kontrolisane energije pokazuju znatno žilavije ponašanje SH2G2 u poređenju sa SH2G1. Ovaj rezultat potvrđuje rezultate FTIR i termogravimetrijske analize koji su ukazivali na postojanje *cis*- konfiguracije, koja doprinosi žilavosti materijala. Sistem sa G1 pokazuje višu efikasnost samozalečenja u odnosu na sistem sa G2, što može biti posledica bolje disperzije G1 u PS vlaknima. Na osnovu rezultata efikasnosti, izvršena su ispitivanja udarom kontrolisane energije termički tretiranih uzoraka sa G1. Sa ciljem oponašanja spoljašnjih uslova kojima su kompozitni materijali često izloženi, sprovedena su ispitivanja udarom kontrolisane energije pod različitim temperaturnim uslovima. Prema našim saznanjima, uticaj cikličnih promena temperature na efikasnost samozalečenja nije bio predmet ranijih istraživanja. Rezultati udara su pokazali da se najveća efikasnost postiže nakon jednog

ciklusa hlađenja i zagrevanja, preko 111%, verovatno kao posledica dodatnog umrežavanja smole i nastalog PDCPD na mestu zalečenja. Nakon dva ciklusa zagrevanja i hlađenja, materijal je pokazao smanjenu sposobnost da apsorbuje energiju pri udaru. Međutim, termičko tretiranje nije drastično umanjilo sposobnost samozalečenja, pa je efikasnost iznosila preko 95%. Time je pokazano da materijali sa ovim sistemom poseduju potencijal za korišćenje u komponentama koje su izložene spoljašnjim uslovima.

Navedene analize i poređenje rezultata sistema sa staklenim kapilarama i sistema sa elektropredenim PSG1 i PSG2 vlaknima pokazale su da je sistem sa elektropredenim PS vlaknima u ulozi nosača Grabsovog katalizatora veoma uspešan i da nudi veliki potencijal na polju hibridnih nanokompozitnih materijala sa efektom samozalečenja. Lako procesiranje, odsustvo neisparljivih rastvarača, zaštićenost katalizatora pri procesiranju, kao i znatno poboljšana disperzija katalizatora u polimernoj matrici, značajne su prednosti koje ovaj sistem nudi.

Literatura:

1. White SR, Sottos NR, Geubelle PH, Moore JS, Kessler MR, Sriram SR et al. Autonomic healing of polymer composites, *Nature* 2001; 409: 794–797.
2. Blaiszik BJ, Sottos NR and White SR. Nanocapsules for self-healing materials. *Compos Sci Technol* 2008; 68: 978–986.
3. Rule JD, Brown EN, Sottos NR, White SR and Moore JC. Wax-Protected Catalyst Microspheres for Efficient Self-Healing Materials. *Adv Mater* 2005; 17: 205–208.
4. Brady GS, Clauser HR and Vaccari JA. *Materials Handbook*. 15th ed. New York: McGraw Hill; 2002.
5. Callister WD Jr. *Materials Science and Engineering: An Introduction*. 7th ed. New York: John Wiley & Sons, Inc; 2007.
6. Kaw AK. *Mechanics of Composite Materials*. 2nd ed. Boca Raton: CRC Press; 2006.
7. Chung DDL. *Composite Materials: Science and Applications*. 2nd ed. London: Springer-Verlag; 2010.
8. Reddy JN. *Mechanics of Laminated Composite Plates and Shells: Theory and Analysis*. 2nd ed. Boca Raton: CRC Press LLC; 2004.
9. Shi C and Mo YL. High-Performance Construction Materials: Science and Applications. In *Engineering Materials for Technological Needs Vol. 1*. Editor, Chung, DDL. Singapore: World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd; 2004.
10. Aleksić R. *Osnovi kompozitnih materijala*. Beograd:TMF; 2004.
11. Topolov VYu and Bowen CR. *Electromechanical Properties in Composites Based on Ferroelectrics*. London: Springer-Verlag; 2009.
12. Newnham RE, Skinner DP and Cross LE. Connectivity and piezoelectric-pyroelectric composites *Mater Res Bull*. 1978; 13(5): 525–36.
13. Newnham RE. *Properties of Materials: Anisotropy, Symmetry, Structure*. New York: Oxford University Press; 2005.
14. Pal R. *Rheology of Particulate Dispersions and Composites*. Series editor, Hubbard AT. Boca Raton: CRC Press; 2007.

15. Jones RM. Mechanics of composite materials. 2nd ed. Philadelphia: Taylor and Francis Inc; 1999.
16. Hancoxs NL. An overview of the impact behaviour of fibre-reinforced composites. In: Editors, Reid R and Zhou G. Impact behaviour of fibre-reinforced composite materials and structures. Cambridge: Woodhead Publishing Ltd; 2000.
17. Bucknall CB. New criterion for craze initiation. *Polymer*. 2007; 48(4):1030–41.
18. Tan EPS, Lim CT. Mechanical characterization of nanofibers – A review. *Composites Science and Technology*. 2006; 66(9):1102–11.
19. Zhang J, Lin T, Cheung SCP, Wang CH. The effect of carbon nanofibres on self-healing epoxy/poly(ϵ -caprolactone) blends. *Compos Sci Technol*. 2012; 72(15):1952–9.
20. Huang ZM, Zhang YZ, Kotaki M and Ramakrishna S. A review on polymer nanofibers by electrospinning and their applications in nanocomposites *Compos Sci Technol*. 2003; 63: 2223–53.
21. Frenot A and Chronakis IS. Polymer nanofibers assembled by electrospinning. *Curr Opin Colloid In*. 2003; 8:64–75.
22. Daelemans L, van der Heijden S, De Baere I, Rahier H, Van Paepegem W, De Clerck K. Nanofibre bridging as a toughening mechanism in carbon/epoxy composite laminates interleaved with electrospun polyamide nanofibrous veils. *Compos Sci Technol*. 2015;117:244–56.
23. Mallick PK. Fiber-reinforced composites : materials, manufacturing, and design. Boca Raton: Taylor & Francis Group, LLC CRC Press; 2008.
24. Hull D. An introduction to composite materials. Cambridge: Cambridge University Press; 1981.
25. Plavšić M. Polimerni materijali – nauka i inženjerstvo. Beograd: Naučna knjiga; 1996.
26. Pascault JP and Williams RJJ. General Concepts about Epoxy Polymers. In: Editors, Pascault JP and Williams RJJ. Epoxy Polymers New Materials and Innovations. Weinheim: WILEY-VCH Verlag GmbH & Co.KGaA; 2010.

27. Penn LS and Wang H. Epoxy resins. In: Editor, Peters ST. Handbook of Composites. 2nd ed. London: Chapman & Hall; 1998.
28. Halley PJ. Morphology Development in Thermoset Nanocomposites. In: Editor, Mittal V. Optimization of Polymer Nanocomposite Properties. Weinheim WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA; 2010.
29. Kalia S and Fu SY. Polymers at Cryogenic Temperatures . Heidelberg: Springer-Verlag Berlin; 2013.
30. Ellyin F and Maser R. Environmental effects on the mechanical properties of glass-fiber epoxy composite tubular specimens. *Compos Sci Technol.* 2004; 64(12):1863–74.
31. Jesheng Liu, Saopeng Wu, Siqiang Huang, Cong P and Yixuan Mi. Preparation of Epoxy Modified Polysiloxane Microemulsions. *Iran Polym J.* 2009; 18 (2):159–66.
32. Korayem AH, Barati MR, Simon GP, Zhao XL and Duan WH. Reinforcing brittle and ductile epoxy matrices using carbon nanotubes masterbatch. *Composites: Part A.* 2014; 61:126–33.
33. Kim JG, Choi I, Lee DG and Seo IS. Flame and silane treatments for improving the adhesive bonding characteristics of aramid/epoxy composites. *Compos Struct.* 2011; 93(11):2696–705.
34. KICKELBICK G. Introduction to Hybrid Materials. In: Editor, KICKELBICK G. Hybrid Materials Synthesis, Characterization, and Applications. Weinheim: WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA; 2007.
35. Chau JLH, Lin MY, Li AK, Su WF, Chang KS, Hsu SLC, Li TL. Transparent high refractive index nanocomposite thin films. *Mater Lett.* 2007; 61:2908–10.
36. Dadkar N, Tomar BS and Satapathy BK. Evaluation of flyash-filled and aramid fibre reinforced hybrid polymer matrix composites (PMC) for friction braking applications. *Mater Design.* 2009; 30:4369–76.
37. Gibson RF. A review of recent research on mechanics of multifunctional composite materials and structures. *Compos Struct.* 2010; 92(12):2793–810.
38. Nji J, Li G. A biomimic shape memory polymer based self-healing particulate composite. *Polymer.* 2010; 51(25):6021–9.

39. Akcora P, Liu H, Kumar SK, Moll J, Li Y, Benicewicz BC, et al. Anisotropic self-assembly of spherical polymer-grafted nanoparticles. *Nat Mater.* 2009; 8(4):354–9.
40. Gupta S, Zhang Q, Emrick T, Balazs AC and Russell TP. Entropy-driven segregation of nanoparticles to cracks in multilayered composite polymer structures. *Nat Mater.* 2006; 5(3):229–33.
41. Guo Y, Guan J, Yang J, Wang Y, Zhang C and Ke Q. Hybrid Nanostructured Hydroxy apatite/Chitosan Composite Scaffold: Bioinspired Fabrication, Mechanical Property and Biological Property. *J Mater Chem B.* 2015; DOI: 10.1039/C5TB00175G.
42. Ruoff RS. Special issue on nanocomposites. *Compos Sci Technol.* 2006; 66(9):1099–101.
43. Ballas RG. Piezoelectric Multilayer Beam Bending Actuators: Static and Dynamic Behavior and Aspects of Sensor Integration. Heidelberg: Springer-Verlag: Berlin; 2007.
44. Zhou Q, Lau S, Wu D and Shung KK. Piezoelectric single crystal ultrasonic transducers for biomedical applications. *Prog Mater Sci.* 2011; 56:87–111.
45. Wolfram T and Ellialtioglu S. Electronic and Optical Properties of d-band Perovskites. New York: Cambridge University Press; 2006.
46. Heywang W, Lubitz K and Wersing W. Piezoelectricity: Evolution and Future of a Technology. Heidelberg: Springer-Verlag; 2008.
47. Yu J and Chu J. Nanocrystalline barium titanate. In: Editor, Nalwa HS. Encyclopedia of Nanoscience and Nanotechnology. Vol. 6. American Scientific Publishers; 2004.
48. McCann JT, Chen JIL, Li D, Ye ZG and Xia Y. Electrospinning of polycrystalline barium titanate nanofibers with controllable morphology and alignment. *ChemPhys Lett.* 2006; 424:162–66.
49. Hou C, Huang T, Wang H, Yu H, Zhang Q and Li Y. A strong and stretchable self-healing film with self-activated pressure sensitivity for potential artificial skin applications. 2013; DOI: 10.1038/srep03138
50. Skorb EV and Andreeva DV. Self-healing properties of layer-by-layer assembled multilayers. *Polym Int.* 2015; 64(6):713–23.

51. Scheiner M, Dickens TJ and Okoli O. Progress towards self-healing polymers for composite structural applications. *Polymer*. 2016; 83:260–82.
52. Zhang P and Li G. Advances in healing-on-demand polymers and polymer composites. *Prog Polym Sci*. 2016; 57:32–63.
53. Singh AV, Rahman A, Sudhir Kumar NVG, Aditi AS, Galluzzi M, Bovio S, et al. Bio-inspired approaches to design smart fabrics. *Mater Design*. 2012; 36:829–39.
54. Abrate S. Impact on composite structures. New York: Cambridge University Press; 1998.
55. Trias D and Maimí P. Micromechanical Analysis of Mode I Crack Growth in Carbon Fibre Reinforced Polymers. In: Editor, Tamin MN. Damage and Fracture of Composite Materials and Structures. Heidelberg: Springer-Verlag Berlin; 2012.
56. Ghosh SK. Self-healing Materials: Fundamentals, Design Strategies, and Applications. In: Editor, Ghosh SK. Self-healing Materials Fundamentals, Design Strategies, and Applications. Weinheim: WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA; 2009.
57. Zhang MQ and Rong MZ. Self-healing polymers and polymer composites. Hoboken, New Jersey: John Wiley & Sons, Inc; 2011.
58. Nosonovsky M and Bhushan B. Surface self-organization: From wear to self-healing in biological and technical surfaces. *Appl Surf Sci*. 2010; 256(12):3982–7.
59. Diesendruck CE, Sottos NR, Moore JS and White SR. Biomimetic Self-Healing. *Angew Chem Int Ed*. 2015; 54: 10428–47.
60. Thakur VK and Kessler MR. Self-healing polymer nanocomposite materials: A review. *Polymer* 2015; 69:369–83.
61. Willocq B, Bose RK, Khelifa F, Garcia SJ, Dubois P, Raquez JM. Healing by the Joule effect of electrically conductive poly(ester-urethane)/carbon nanotube nanocomposites. *J Mater Chem A*. 2016; 4(11):4089–97.
62. Takacs L. The historical development of mechanochemistry. *Chem Soc Rev*. 2013; 42(18):7649–59.

63. Yue HB, Fernández-Blázquez JP, Beneito DF and Vilatela JJ. Real time monitoring of click chemistry self-healing in polymer composites. *J Mater Chem A*. 2014; 2(11):3881–7.
64. Davis DA, Hamilton A, Yang J, Cremar LD, Van Gough D, Potisek SL, et al. Force-induced activation of covalent bonds in mechanoresponsive polymeric materials. *Nature*. 2009; 459(7243):68–72.
65. Diesendruck CE, Steinberg BD, Sugai N, Silberstein MN, Sottos NR, White SR, et al. Proton-coupled mechanochemical transduction: a mechanogenerated acid. *J Am Chem Soc*. 2012; 134(30):12446–9.
66. Verstraeten F, Göstl R and Sijbesma RP. Stress-induced colouration and crosslinking of polymeric materials by mechanochemical formation of triphenylimidazolyl radicals. *Chem Commun*. 2016; 52: 8608–11.
67. Beiermann BA, Davis DA, Kramer SLB, Moore JS, Sottos NR and White SR. Environmental effects on mechanochemical activation of spiropyran in linear PMMA. *J Mater Chem*. 2011; 21(23):8443–7.
68. Ramirez AL, Kean ZS, Orlicki JA, Champhekar M, Elsagr SM, Krause WE, et al. Mechanochemical strengthening of a synthetic polymer in response to typically destructive shear forces. *Nat Chem*. 2013; 5(9):757 – 61.
69. Kingsbury CM, May PA, Davis DA, White SR, Moore JS and Sottos NR. Shear activation of mechanophore-crosslinked polymers. *J Mater Chem*. 2011; 21(23):8381–8.
70. Rhaman MA, Penco M, Spagnoli G, Grande AM, Di Landro L. Self-Healing Behavior of Blends Based on Ionomers with Ethylene/Vinyl Alcohol Copolymer or Epoxidized Natural Rubber. *Macromol Mater Eng*. 2011; 296(12):1119–27.
71. Kalista SJ, Jr., Ward TC. Thermal characteristics of the self-healing response in poly(ethylene-co-methacrylic acid) copolymers. *J R Soc Interface*. 2007; 4(13):405–11.
72. Huang L, Yi N, Wu Y, Zhang Y, Zhang Q, Huang Y, Ma Y and Chen Y. Multichannel and Repeatable Self-Healing of Mechanical Enhanced Graphene-Thermoplastic Polyurethane Composites. *Adv Mater*. 2013; 25:2224–8.

73. Michael P and Binder WH. A Mechanochemically Triggered “Click” Catalyst. *Angew Chem Int Ed*. 2015; 54: 13918–22.
74. Paulusse JMJ and Sijbesma RP. Selectivity of mechanochemical chain scission in mixed palladium(II) and platinum(II) coordination polymers. *Chem Commun* 2008; 37:4416–8.
75. Piermattei A, Karthikeyan S and Sijbesma RP. Activating catalysts with mechanical force. *Nat Chem* 2009; 1:133–7.
76. Blanco V, Leigh DA and Marcos V. Artificial switchable catalysts. *Chem Soc Rev*. 2015; 44(15):5341–70.
77. Bergman SD and Wudl F. Mendable polymers. *J Mater Chem*. 2008;18(1):41–62.
78. Tasdelen MA. Diels–Alder “click” reactions: recent applications in polymer and material science. *Polymer Chemistry*. 2011; 2(10):2133–45.
79. Park JS, Kim HS and Thomas Hahn H. Healing behavior of a matrix crack on a carbon fiber/mendomer composite. *Compos Sci Technol*. 2009; 69(7-8):1082–7.
80. Xu Z, Zhao Y, Wang X, and Lin T. A thermally healable polyhedral oligomeric silsesquioxane (POSS) nanocomposite based on Diels-Alder chemistry. *Chem Commun (Camb)*. 2013; 49(60):6755–7.
81. Jong SP, Takahashi K, Guo Z, Wang Y, Bolanos E, Hamann-Schaffner C, et al. Towards Development of a Self-Healing Composite using a Mendable Polymer and Resistive Heating. *J Compos Mater*. 2008; 42(26):2869–81.
82. Hargou K, Pingkarawat K, Mouritz AP and Wang CH. Ultrasonic activation of mendable polymer for self-healing carbon–epoxy laminates. *Composites Part B*. 2013; 45(1):1031–9.
83. Park JS, Darlington T, Starr AF, Takahashi K, Riendeau J and Thomas Hahn H. Multiple healing effect of thermally activated self-healing composites based on Diels–Alder reaction. *Compos Sci Technol*. 2010; 70(15):2154–9.
84. Park JS, Kim HS and Thomas Hahn H. Healing behavior of a matrix crack on a carbon fiber/mendomer composite. *Compos Sci Technol*. 2009; 69(7-8):1082–7.

85. Peterson AM, Jensen RE and Palmese GR. Thermoreversible and remendable glass–polymer interface for fiber-reinforced composites. *Compos Sci Technol*. 2011; 71(5):586–92.
86. Pingkarawat K, Wang CH, Varley RJ and Mouritz AP. Self-healing of delamination cracks in mendable epoxy matrix laminates using poly[ethylene-co-(methacrylic acid)] thermoplastic. *Composites Part A*. 2012; 43(8):1301–7.
87. Pingkarawat K, Wang CH, Varley RJ and Mouritz AP. Mechanical properties of mendable composites containing self-healing thermoplastic agents. *Composites Part A*. 2014; 65:10–8.
88. Meure S, Wu D-Y and Furman SA. FTIR study of bonding between a thermoplastic healing agent and a mendable epoxy resin. *Vib Spectrosc*. 2010; 52(1):10–5.
89. Kuang X, Liu G, Dong X, Liu X, Xu J and Wang D. Facile fabrication of fast recyclable and multiple self-healing epoxy materials through diels-alder adduct cross-linker. *J Polym Sci: Pol Chem*. 2015; 53(18):2094–103.
90. Kuhl N, Geitner R, Bose RK, Bode S, Dietzek B, Schmitt M, et al. Self-Healing Polymer Networks Based on Reversible Michael Addition Reactions. *Macromol Chem Physic*. 2016; 217(22):2541–50.
91. Lu YX and Guan Z. Olefin Metathesis for Effective Polymer Healing via Dynamic Exchange of Strong Carbon–Carbon Double Bonds. *J Am Chem Soc*. 2012; 134:14226–31.
92. Xu D, Hawk JL, Loveless DM, Jeon SL and Craig SL. Mechanism of Shear Thickening in Reversibly Cross-Linked Supramolecular Polymer Networks. *Macromolecules*. 2010; 43:3556–65.
93. Karthikeyan S, Potisek SL, Piermattei A and Sijbesma RP. Highly Efficient Mechanochemical Scission of Silver–Carbene Coordination Polymers. *J Am Chem Soc* 2008; 130:14968–9.
94. Peterson AM, Kotthapalli H, Rahmathullah MAM nad Palmese GR. Investigation of interpenetrating polymer networks for self-healing applications. *Compos Sci Techol* 2012; 72: 330–6.

95. Nakahata M, Mori S, Takashima Y, Yamaguchi H and Harada A. Self-Healing Materials Formed by Cross-Linked Polyrotaxanes with Reversible Bonds. *Chem.* 2016; 1(5):766–75.
96. Plaisted TA and Nemat-Nasser S. Quantitative evaluation of fracture, healing and re-healing of a reversibly cross-linked polymer. *Acta Mater.* 2007; 55(17):5684–96.
97. Hart LR, Harries JL, Greenland BW, Colquhoun HM and Hayes W. Healable supramolecular polymers. *Polym Chem.* 2013; 4(18):4860.
98. Roy N, Buhler E, Lehn J-M. Double dynamic self-healing polymers: supramolecular and covalent dynamic polymers based on the bis-iminocarbohydrazide motif. *Polym Int.* 2014; 63(8):1400-5.
99. Lendlein A and Sauter T. Shape-Memory Effect in Polymers. *Macromol Chem Physic.* 2013; 214(11):1175–7.
100. Li G, Ajisafe O and Meng H. Effect of strain hardening of shape memory polymer fibers on healing efficiency of thermosetting polymer composites. *Polymer.* 2013; 54(2):920–8.
101. Kim JH, Kang TJ and Yu W-R. Thermo-mechanical constitutive modeling of shape memory polyurethanes using a phenomenological approach. *Int J Plasticity.* 2010; 26(2):204–18.
102. Amendola V and Meneghetti M. Self-healing at the nanoscale. *Nanoscale.* 2009; 1(1):74–88.
103. Chortos A, Liu J and Bao Z. Pursuing prosthetic electronic skin. *Nat Mater.* 2016; 15(9):937–50.
104. Murphy EB and Wudl F. The world of smart healable materials. *Prog Polym Sci.* 2010; 35(1-2):223–51.
105. Yin T, Rong MZ, Wu J, Chen H and Zhang MQ. Healing of impact damage in woven glass fabric reinforced epoxy composites. *Composites Part A.* 2008; 39(9):1479–87.
106. Wang CH, Sidhu K, Yang T, Zhang J and Shanks R. Interlayer self-healing and toughening of carbon fibre/epoxy composites using copolymer films. *Composites Part A.* 2012; 43(3):512–8.

107. Zhu DY, Rong MZ and Zhang MQ. Self-healing polymeric materials based on microencapsulated healing agents: From design to preparation. *Prog Polym Sci.* 2015; 49-50:175–220.
108. Zhao Y, Zhang W, Liao L-p, Wang S-j, Li W-j. Self-healing coatings containing microcapsule. *App Surf Sci.* 2012; 258(6):1915–8.
109. Samadzadeh M, Boura SH, Peikari M, Kasiriha SM and Ashrafi A. A review on self-healing coatings based on micro/nanocapsules. *Prog Org Coat.* 2010; 68(3):159–64.
110. Blaiszik BJ, Sottos NR and White SR. Nanocapsules for self-healing materials. *Compos Sci Technol.* 2008; 68(3-4):978-86.
111. Suryanarayana C, Rao KC and Kumar D. Preparation and characterization of microcapsules containing linseed oil and its use in self-healing coatings. *Prog Org Coat.* 2008; 63(1):72-8.
112. Bailey BM, Leterrier Y, Garcia SJ, van der Zwaag S and Michaud V. Electrically conductive self-healing polymer composite coatings. *Prog Org Coat.* 2015; 85:189–98.
113. Taguchi Y, Saito N, Fuchigami K, Tanaka M. Preparation of hybrid microcapsules and application to self-healing agent. *Polym Adv Technol.* 2014; 25(1):41–7.
114. Yuan YC, Rong MZ and Zhang MQ. Preparation and characterization of microencapsulated polythiol. *Polymer* 2008; 49:2531–41.
115. Jin H, Mangun CL, Stradley DS, Moore JS, Sottos NR and White SR. Self-healing thermoset using encapsulated epoxy-amine healing chemistry. *Polymer* 2012; 53: 581–7.
116. Thanawala K, Mutneja N, Khanna A and Raman R. Development of Self-Healing Coatings Based on Linseed Oil as Autonomous Repairing Agent for Corrosion Resistance. *Materials.* 2014; 7(11):7324–38.
117. Mirabedini SM, Dutil I and Farnood RR. Preparation and characterization of ethyl cellulose-based core-shell microcapsules containing plant oils. *Colloid Surface A.* 2012; 394:74–84.

118. Mirabedini SM, Dutil I, Gauquelin L, Yan N and Farnood RR. Preparation of self-healing acrylic latex coatings using novel oil-filled ethyl cellulose microcapsules. *Prog Org Coat.* 2015; 85:168–77.
119. Nesterova T, Dam-Johansen K and Kiil S. Synthesis of durable microcapsules for self-healing anticorrosive coatings: A comparison of selected methods. *Prog Org Coat.* 2011; 70(4):342–52.
120. Nesterova T, Dam-Johansen K, Pedersen LT and Kiil S. Microcapsule-based self-healing anticorrosive coatings: Capsule size, coating formulation, and exposure testing. *Prog Org Coat.* 2012; 75(4):309–18.
121. Lee J, Bhattacharyya D, Zhang MQ and Yuan YC. Fracture behaviour of a self-healing microcapsule-loaded epoxy system. *Express Polym Lett* 2011; 5: 246–53.
122. Boura HS, Peikari M, Ashrafi A and Samadzadeh M. Self-healing ability and adhesion strength of capsule embedded coatings—Micro and nano sized capsules containing linseed oil. *Prog Org Coat* 2012; 75: 292–300.
123. Brown EN, Kessler MR, Sottos NR and White SR. In situ poly(urea-formaldehyde) microencapsulation of dicyclopentadiene. *J Microencapsul.* 2003; 20(6):719–30.
124. Wang R, Li H, Hu H, He X and Liu W. Preparation and characterization of self-healing microcapsules with poly(urea-formaldehyde) grafted epoxy functional group shell. *J Appl Polym Sci.* 2009; 113(3):1501–6.
125. Rountree SM, Lagunas MC, Hardacre C and Davey PN. Dimerisation of cyclooctene using Grubbs' catalysts. *Appl Catal A: Gen.* 2011; 408(1-2):54–62.
126. Bond I, White S and Sottos N. Introduction: self-healing polymers and composites. *J R Soc Inter.* 2007; 4(13):347–8.
127. Le Gac PY, Choqueuse D, Paris M, Recher G, Zimmer C and Melot D. Durability of polydicyclopentadiene under high temperature, high pressure and seawater (offshore oil production conditions). *Polym Degrad Stab.* 2013; 98(3):809–17.
128. Lee JK and Gould GL. Polydicyclopentadiene based aerogel: a new insulation material. *J Sol-Gel Sci Techn.* 2007; 44(1):29–40.

129. Mohite DP, Mahadik-Khanolkar S, Luo H, Lu H, Sotiriou-Leventis C and Leventis N. Polydicyclopentadiene aerogels grafted with PMMA: I. Molecular and interparticle crosslinking. *Soft Matter*. 2013; 9(5):1516–30.
130. Yerro O, Radojevic V, Radovic I, Petrovic M, Ukokovic P, Stojanovic DB and Aleksic R. Thermoplastic acrylic resin with self-healing properties. *Polym Eng Sci*. 2015; DOI: 10.1002/pen.24244
131. Hillewaere XKD and Prez FED. Fifteen chemistries for autonomous external self-healing polymers and composites. *Prog Polym Sci* 2015; 49–50: 121–153.
132. Brown E, White S and Sottos N. Retardation and repair of fatigue cracks in a microcapsule toughened epoxy composite – Part I: Manual infiltration. *Compos Sci Technol*. 2005; 65(15-16):2466–73.
133. Brown E, White S and Sottos N. Retardation and repair of fatigue cracks in a microcapsule toughened epoxy composite—Part II: In situ self-healing. *Compos Sci Technol*. 2005; 65(15-16):2474–80.
134. Liu X, Sheng X, Lee JK, Kessler MR and Kim JS. Rheokinetic evaluation of self-healing agents polymerized by Grubbs catalyst embedded in various thermosetting systems. *Compos Sci Technol*. 2009; 69(13):2102–7.
135. Kessler MR, Sottos NR, White SR. Self-healing structural composite materials. *Composites Part A*. 2003; 34(8):743–53.
136. Moll JL, White SR and Sottos NR. A Self-sealing Fiber-reinforced Composite. *J Compos Mater*. 2010; 44:1573–85.
137. Hayes SA, Zhang W, Branthwaite M and Jones FR. Self-healing of damage in fibre-reinforced polymer-matrix composites. *J R Soc Inter*. 2007; 4(13):381–7.
138. Blaiszik BJ, Baginska M, White SR and Sottos NR. Autonomic Recovery of Fiber/Matrix Interfacial Bond Strength in a Model Composite. *Adv Funct Mater*. 2010; 20(20):3547–54.
139. Lee J, Bhattacharyya D, Zhang MQ and Yuan YC. Mechanical properties of a self-healing fibre reinforced epoxy composites. *Composites Part B*. 2015; 78:515–9.
140. Patel AJ, Sottos NR, Wetzel ED and White SR. Autonomic healing of low-velocity impact damage in fiber-reinforced composites. *Composites Part A*. 2010; 41(3):360–8.

141. Scholl M, Ding S, Lee CW and Grubbs RH. Synthesis and Activity of a New Generation of Ruthenium-Based Olefin Metathesis Catalysts Coordinated with 1,3 -Dimesityl-4,5-dihydroimidazol-2-ylidene Ligands. *Org Lett.* 1999; 1:953–56.
142. Hryniewicka A, Suchodolski S, Wojtkielewicz A, Morzycki JV and Witkowski S. New metathesis catalyst bearing chromanyl moieties at the N-heterocyclic carbene ligand. *J Org Chem.* 2015; 11:2795–804.
143. Odom SA, Jackson AC, Prokup AM, Chayanupatkul S, Sottos NR, White SR, et al. Visual indication of mechanical damage using core-shell microcapsules. *ACS Appl Mater Interfaces.* 2011; 3(12):4547 – 51.
144. Jackson AC, Bartelt JA, Marczewski K, Sottos NR and Braun PV. Silica-Protected Micron and Sub-Micron Capsules and Particles for Self-Healing at the Microscale. *Macromol Rapid Commun.* 2011; 32:82–7.
145. Schrodi J and Pederson RL. Evolution and Applications of Second-Generation Ruthenium Olefin Metathesis Catalysts. *Aldrichchim Acta* 2007; 40:45–52.
146. Guadagno L, Longo P, Raimondo M, Naddeo C, Mariconda A, Vittoria V, Iannuzzo G and Russo S. Use of Hoveyda–Grubbs’ second generation catalyst in self-healing epoxy mixtures. *Composites: Part B.* 2011; 42:296–301.
147. Wilson GO, Porter KA, Weissman H, White SR, Sottos NR and Moore JS. Stability of Second Generation Grubbs’ Alkylidenes to Primary Amines: Formation of Novel Ruthenium-Amine Complexes. *Adv Synth Catal.* 2009; 351:1817–25.
148. Bang A, Mohite D, Saeed AM, Leventis N and Sotiriou-Leventis C. Polydicyclopentadiene aerogels from first- versus second-generation Grubbs’ catalysts: a molecular versus a nanoscopic perspective. *J Sol-Gel Sci Techn.* 2015; 75(2):460–74.
149. de Brito Sá É and de Matos JME. Ring closing metathesis by Hoveyda–Grubbs catalysts: A theoretical approach of some aspects of the initiation mechanism and the influence of solvent. *Inorg Chim Acta.* 2015;426:20–8.
150. Morgans GL, Yadav DB, Fernandes MA, de Koning CB, Michael JP, van Otterlo WAL. Formation of an unexpected rearrangement product using

- Grubbs' second generation catalyst: 2-allyl-3,4-dihydro-2H-1,4-benzothiazines from diene precursors. *Tetrahedron Lett.* 2012; 53(19):2384–7.
151. Pijnenburg NJM, Tomás-Mendivil E, Mayland KE, Kleijn H, Lutz M, Spek AL, et al. Monomeric and dendritic second generation Grubbs- and Hoveyda–Grubbs-type catalysts for olefin metathesis. *Inorg Chim Acta.* 2014; 409:16–73.
 152. Chitra S and Easwaramo D. Studies on ruthenium bi-pyridine complexes. *Adv Stud Theor Phys.* 2013; 7:1221–9.
 153. Öztürk BÖ and Şehitoğlu SK. Applications of ruthenium indenylidene catalysts on ROMP-based self-healing epoxy systems. *Polymer.* 2015; 69:343–8.
 154. Ding F, Sun Y-g, Verpoort F, Dragutan V and Dragutan I. Catalytic activity and selectivity of a range of ruthenium complexes tested in the styrene/EDA reaction system. *J Mol Catal A: Chem.* 2014; 386:86–94.
 155. Öztürk BÖ, Sariaslan B and Karabulut Şehitoğlu S. Tuning the molecular weight of ROMP polymers by using Grubbs type catalysts and terminal alkynes. *J Organometallic Chem.* 2016; 822:13–9.
 156. Dimonie D , Dimonie M, Munteanu V, Iovu H, Couve J and Abadie MJ. Nature of the first exothermic peak on the DSC curve of linear polydicyclopentadiene obtained with a special catalytic system *Polym Degrad Stab.* 2000; 70:319–24.
 157. Aïssa B, Therriault D, Haddad E, Jamroz W. Self-Healing Materials Systems: Overview of Major Approaches and Recent Developed Technologies. *Adv Mater Sci Eng.* 2012; 2012:1–17.
 158. Liu X, Sheng X, Lee JK and Kessler MR. Synthesis and characterization of melamine-urea-formaldehyde microcapsules containing ENB-based self-healing agents. *Macromol Mater Eng* 2009; 294:389–95.
 159. Wang XC, Zhang XX, Tao XM, Yick K. Structure and thermal stability of microencapsulated phase-change materials. *Coll Polym Sci.* 2004; 282(4):330–6.
 160. Radovic IM, Stojanovic DB, Kojovic A, Petrovic M, Uskokovic PS, Radojevic VJ and Aleksic RR. Healing efficiency of polystyrene electrospun nanofibers

- with Grubbs catalyst in thermosetting composite. *J Compos Mater.* 2016; DOI: 10.1177/0021998316681832
161. Rule JD, Sottos NR and White SR. Effect of microcapsule size on the performance of self-healing polymers. *Polymer.* 2007; 48(12):3520–9.
 162. Zhang X-C, Ji H-W and Qiao Z-X. Residual stress in self-healing microcapsule-loaded epoxy. *Mater Lett.* 2014; 137:9–12.
 163. Yuan L, Liang G, Xie J, Li L and Guo J. Preparation and characterization of poly(urea-formaldehyde) microcapsules filled with epoxy resins. *Polymer.* 2006; 47(15):5338–49.
 164. Yuan L, Gu A and Liang G. Preparation and properties of poly(urea-formaldehyde) microcapsules filled with epoxy resins. *Mater Chem Physic.* 2008; 110(2-3):417–25.
 165. Xiao DS, Rong MZ and Zhang MQ. A novel method for preparing epoxy-containing microcapsules via UV irradiation-induced interfacial copolymerization in emulsions. *Polymer.* 2007; 48(16):4765–76.
 166. Jin H, Mangun CL, Stradley DS, Moore JS, Sottos NR and White SR. Self-healing thermoset using encapsulated epoxy-amine healing chemistry. *Polymer.* 2012; 53(2):581–7.
 167. Zhang H, Wang P and Yang J. Self-healing epoxy via epoxy-amine chemistry in dual hollow glass bubbles. *Compos Sci Technol.* 2014; 94:23–9.
 168. Yin T, Rong M, Zhang M and Yang G. Self-healing epoxy composites – Preparation and effect of the healant consisting of microencapsulated epoxy and latent curing agent. *Compos Sci Technol.* 2007; 67(2):201–12.
 169. Lee J, Bhattacharyya D, Zhang MQ and Yuan YC. Mechanical properties of a self-healing fibre reinforced epoxy composites. *Composites Part B.* 2015; 78:515–9.
 170. Jones AR, Blaiszik BJ, White SR and Sottos NR. Full recovery of fiber/matrix interfacial bond strength using a microencapsulated solvent-based healing system. *Compos Sci Technol.* 2013; 79:1–7.
 171. Jones AR, Watkins CA, White SR and Sottos NR. Self-healing thermoplastic-toughened epoxy. *Polymer.* 2015; 74:254–61.

172. Yuan YC, Yin T, Rong MZ and Zhang MQ. Self healing in polymers and polymer composites. Concepts, realization and outlook: A review. *Express Polym Lett.* 2008; 2(4):238–50.
173. Yuan YC, Rong MZ, Zhang MK, Chen J, Yang GC and Li XM. Self Healing Polymeric Materials Using Epoxy/Mercaptan as the Healant. *Macromolecules.* 2008; 41:5197–202
174. Yin T, Rong MZ, Wu J, Chen H and Zhang MQ. Healing of impact damage in woven glass fabric reinforced epoxy composites. *Composites Part A.* 2008; 39(9):1479–87.
175. Keller MW, White SR and Sottos NR. Torsion fatigue response of self-healing poly(dimethylsiloxane) elastomers. *Polymer.* 2008; 49(13-14):3136–45.
176. Lee J, Bhattacharyya D, Zhang MQ and Yuan YC. Fracture behaviour of a self-healing microcapsule-loaded epoxy system. *Express Polym Lett.* 2011; 5(3):246–53.
177. Li Q, Siddaramaiah, Kim NH, Hui D and Lee JH. Effects of dual component microcapsules of resin and curing agent on the self-healing efficiency of epoxy. *Composites Part B.* 2013; 55:79–85.
178. Celestine A-DN, Sottos NR and White SR. Autonomic healing of PMMA via microencapsulated solvent. *Polymer.* 2015; 69:241–8.
179. Brown, E. N., White, S. R., & Sottos, N. R. Microcapsule induced toughening in a self-healing polymer composite. *J Mater Sci.* 2004. 39, 1703–10.
180. Jin H, Miller GM, Pety SJ, Griffin AS, Stradley DS, Roach D, et al. Fracture behavior of a self-healing, toughened epoxy adhesive. *Int J Adhes and Adhes.* 2013; 44:157–65.
181. Jones AS and Dutta H. Fatigue life modeling of self-healing polymer systems. *Mech Mater.* 2010; 42(4):481–90.
182. Kirkby EL, Michaud VJ, Månson JAE, Sottos NR and White SR. Performance of self-healing epoxy with microencapsulated healing agent and shape memory alloy wires. *Polymer.* 2009; 50(23):5533–8.
183. Kirkby EL, Rule JD, Michaud VJ, Sottos NR, White SR and Månson J-AE. Embedded Shape-Memory Alloy Wires for Improved Performance of Self-Healing Polymers. *Adv Funct Mater.* 2008; 18(15):2253–60.

184. Mercadé-Prieto R, Allen R, York D, Preece JA, Goodwin TE and Zhang Z. Compression of elastic–perfectly plastic microcapsules using micromanipulation and finite element modelling: Determination of the yield stress. *Chem Eng Sci.* 2011; 66(9):1835–43.
185. Esser-Kahn AP, Odom SA, Sottos NR, White SR and Moore JS. Triggered Release from Polymer Capsules. *Macromolecules.* 2011; 44(14):5539–53.
186. Hayes SA, Jones FR, Marshiya K and Zhang W. A self-healing thermosetting composite material. *Composites Part A.* 2007; 38(4):1116–20.
187. Tsangouri E, Aggelis D and van Hemelrijck D. Quantifying thermoset polymers healing efficiency: A systematic review of mechanical testing. *Prog Polym Sci.* 2015; 49-50:15–74.
188. Williams G, Trask R and Bond I. A self-healing carbon fibre reinforced polymer for aerospace applications. *Composites Part A.* 2007; 38(6):1525–32.
189. Wang CH, Sidhu K, Yang T, Zhang J and Shanks R. Interlayer self-healing and toughening of carbon fibre/epoxy composites using copolymer films. *Composites Part A.* 2012; 43(3):512–8.
190. Wu DY, Meure S and Solomon D. Self-healing polymeric materials: A review of recent developments. *Prog Polym Sci* 2008; 33: 479–522.
191. Zainuddin S, Arefin T, FahimA, Hosur MV, Tyson JD, Kumar A, Trovillion J and Jeelani S. Recovery and improvement in low-velocity impact properties of e-glass/epoxy composites through novel self-healing technique. *Compos Struct* 2014; 108:277–86.
192. Engel T and KICKELBICK G. Self-healing nanocomposites from silica – polymer core – shell nanoparticles. *Polym Int.* 2014; 63(5):915–23.
193. Lee MW, Sett S, Yoon SS and Yarin AL. Fatigue of Self-Healing Nanofiber-based Composites: Static Test and Subcritical Crack Propagation. *ACS Appl Mater Interfaces.* 2016; 8(28):18462–70.
194. Dry C and Sottos NR. Passive smart self-repair in polymer matrix composite-materials. *Proc. SPIE 1916, Smart Structures and Materials 1993: Smart Materials.* July 23, 1993; pp. 438–44.
195. Dry C. Procedures developed for self-repair of polymer matrix composite materials. *Compos Struct.* 1996; 35:263–69.

196. Motuku M, Vaidya UK and Janowski GM. *Smart Mater Struct.* 1999; 8:623–38.
197. Bleay SM, Loader CB, Hawykes VJ, Humberstone L and Curtis V. *Composites A.* 2001; 32:1767–76.
198. Hucker M, Bond I, Foreman A and Hudd J. *Adv Compos Lett.* 1999; 8(4):181–9.
199. Trask RS and Bond IP. *Smart Mater Struct.* 2006; 15:704–10.
200. Pang JWC and Bond IP. A hollow fibre reinforced polymer composite encompassing self-healing and enhanced damage visibility. *Compos Sci Technol.* 2005; 65(11-12):1791–9.
201. Toohey KS, Sottos NR, Lewis JA, Moore JS and White SR. Self-healing materials with microvascular networks. *Nat Mater.* 2007; 6(8):581–5.
202. Hansen CJ, Wu W, Toohey KS, Sottos NR, White SR and Lewis JA. Self-Healing Materials with Interpenetrating Microvascular Networks. *Adv Mater.* 2009; 21:4143–7.
203. Toohey KS, Hansen CJ, Lewis JA, White SR and Sottos NR. Delivery of Two-Part Self-Healing Chemistry via Microvascular Networks. *Adv Funct Mater.* 2009; 19:1399–405.
204. Norris CJ, I.P. Bond and R.S. Trask. Interactions between propagating cracks and bioinspired self-healing vasculature embedded in glass fibre reinforced composites. *Compos Sci Technol* 2011; 71:847–53.
205. Norris CJ, Meadway GJ, O'Sullivan MJ, Bond IP and Trask RS. Self-Healing Fibre Reinforced Composites via a Bioinspired Vasculature. *Adv Funct Mater.* 2011; 21(19):3624–33.
206. Williams HR, Trask RS, Bond IP. Self-healing composite sandwich structures. *Smart Mater Struct.* 2007; 16:1198–207.
207. Wu W. Doctoral Dissertation. Direct ink writing of microvascular networks. University of Illinois at Urbana-Champaign, 2010.
208. Hansen CJ, White SR, Sottos NR and Lewis JA. Accelerated Self-Healing Via Ternary Interpenetrating Microvascular Networks. *Adv Funct Mater.* 2011; 21(22):4320–6.

209. Guo S Z, Gosselin F, Guerin N, Lanouette AM, Heuzey MC and Therriault D. Solvent-cast three-dimensional printing of multifunctional microsystems. *Small*. 2013; 9:4118–22.
210. Gergely RCR, Pety SJ, Krull BP, Patrick JF, Doan TQ, Coppola AM and White SR. Multidimensional vascularized polymers using degradable sacrificial templates. *Adv Funct Mater*. 2014; 25(7):1043–52.
211. White SR, Moore JS, Sottos N R, Krull B, Santa Cruz WA and Gergely RCR. Restoration of large damage volumes in polymers. *Science*. 2014; 344:620–3.
212. Choi NW, Cabodi M, Held B, Gleghorn JP, Bonassar LJ and Stroock AD. Microfluidic scaffolds for tissue engineering. *Nat Mater*. 2007; 6:908–15.
213. Huang JH, Kim J, Agrawal N, Sudarsan AP, Maxim JE, Jayaraman A and Ugaz VM. Rapid fabrication of bio-inspired 3D microfluidic vascular networks. *Adv Mater*. 2009; 21:3567–71.
214. Zucchelli A, Focarete ML, Gualandi C and Ramakrishna S. Electrospun nanofibers for enhancing structural performance of composite materials. *Polym Adv Technol*. 2011; 22(3):339–49.
215. Greiner A and Wendorff JH. Electrospinning: a fascinating method for the preparation of ultrathin fibers. *Angew Chem Int Ed Engl*. 2007; 46(30):5670–703.
216. Teo WE, Inai R and Ramakrishna S. Technological advances in electrospinning of nanofibers. *Sci Technol Adv Mater* 2011; 12:013002(19pp).
217. Bhardwaj N and Kundu SC. Electrospinning: A fascinating fiber fabrication technique. *Biotechnol Adv* 2010; 28:325–47.
218. Ramakrishna S, Fujihara K, Teo WE, Lim TC and Ma Z. An introduction to electrospinning and nanofibers. Singapore: World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd; 2005.
219. Mohammadzadehmoghadam S, Dong Y and Jeffery Davies I. Recent progress in electrospun nanofibers: Reinforcement effect and mechanical performance. *J Polym Sci Part B: Polym Phys*. 2015; 53(17):1171–212.
220. Reneker DH, Yarin AL, Zussman E and Xu H. Electrospinning of Nanofibers from Polymer Solutions and Melts. *Adv Appl Mech*. 2007; 41:345–6.

221. Thompson CJ, Chase GG, Yarin AL and Reneker DH. Effects of parameters on nanofiber diameter determined from electrospinning model. *Polymer*. 2007; 48(23):6913–22.
222. Arinstein A and Zussman E. Electrospun polymer nanofibers: Mechanical and thermodynamic perspectives. *J Polym Sci Part B: Polym Phys*. 2011; 49(10):691–707.
223. Wannatong L, Sirivat A and Supaphol P. Effects of solvents on electrospun polymeric fibers: preliminary study on polystyrene. *Polym Int*. 2004; 53(11):1851–9.
224. Radović I, Dukali R, Yerro O, Stojanović D, Uskoković P, Radojević V and Aleksić R. Uticaj rastvarača na stabilnost procesa elektropredenja polimernih nanovlakana, *Tehnika*. 2014; 1:19–26.
225. Reneker DH, Yarin AL, Fong H and Koombhongse S. Bending instability of electrically charged liquid jets of polymer solutions in electrospinning. *J Appl Phys*. 2000; 87:4531–47.
226. Connolly, M. Analytical molecular surface calculation. *J Appl Cryst*. 1983; 16:548–58.
227. Zeng J, Xu X, Chen X, Liang Q, Bian X, Yang L and Ling X. Biodegradable electrospun fibers for drug delivery, *J Control Release*. 2003; 92:227–31.
228. Bellan LM, Coates GW and Craighead HG. Poly(dicyclopentadiene) Submicron Fibers Produced by Electrospinning. *Macromol Rapid Commun*. 2006; 27(7):511–5.
229. Chen X, Wei S, Gunesoglu C, Zhu J, Southworth CS, Sun L, et al. Electrospun Magnetic Fibrillar Polystyrene Nanocomposites Reinforced with Nickel Nanoparticles. *Macromol Chem Physic*. 2010; 211(16):1775–83.
230. He J-H, Wu Y, Zuo W-W. Critical length of straight jet in electrospinning. *Polymer*. 2005; 46(26):12637–40.
231. Rojas OJ, Montero GA and Habibi Y. Electrospun nanocomposites from polystyrene loaded with cellulose nanowhiskers. *J Appl Polym Sci*. 2009; 113(2):927–35.

232. Son WK, Youk JH, Lee TS and Park WH. The effects of solution properties and polyelectrolyte on electrospinning of ultrafine poly(ethylene oxide) fibers. *Polymer*. 2004; 45:2959–66.
233. Ifegwu OC, Anyakora C, Chigome S and Torto N. Electrospun nanofiber sorbents for the pre-concentration of urinary 1-hydroxypyrene. *J Anal Sci Technol*. 2015; 6(1):14. doi:10.1186/s40543-015-0055-4.
234. Taylor G. Disintegration of Water Drops in an Electric Field. *Proc R Soc Lond A*. 1964; 280:383–97.
235. Huan S, Liu G, Han G, Cheng W, Fu Z, Wu Q, et al. Effect of Experimental Parameters on Morphological, Mechanical and Hydrophobic Properties of Electrospun Polystyrene Fibers. *Materials*. 2015; 8(5):2718–34.
236. Mazinani S, Aiji A and Dubois C. Morphology, structure and properties of conductive PS/CNT nanocomposite electrospun mat. *Polymer*. 2009; 50(14):3329–42.
237. Subbiah T, Bhat GS, Tock RW, Parameswaran S and Ramkumar SS. Electrospinning of nanofibers. *J Appl Polym Sci*. 2005; 96(2):557–69.
238. Park JH and Braun PV. Coaxial electrospinning of self-healing coatings. *Adv Mater*. 2010; 22(4):496–9.
239. Sinha-Ray S, Pelot DD, Zhou ZP, Rahman A, Wu XF and Yarin AL. Encapsulation of self-healing materials by coelectrospinning, emulsion electrospinning, solution blowing and intercalation. *J Mater Chem*. 2012; 22(18):9138–46.
240. Mitchell TJ and Keller MW. Coaxial electrospun encapsulation of epoxy for use in self-healing materials. *Polym Int*. 2013; 62(6):860–6.
241. Bijlard A-C, Kaltbeitzel A, Avlasevich J, Crespy D, Hamm M, Landfester K and Taden A. Dual-compartment nanofibres: separation of two highly reactive components in close vicinity. *RSC Adv*. 2015; 5:97477–84.
242. Zhou FL, Parker GJ, Eichhorn SJ, Hubbard Cristinacce PL. Production and cross-sectional characterization of aligned co-electrospun hollow microfibrillar bulk assemblies. *Mater Charact*. 2015; 109:25–35.

243. Lee MW, An S, Lee C, Liou M, Yarin AL and Yoon SS. Self-Healing Transparent Core-Shell Nanofiber Coatings for Anti-Corrosive Protection. *J Mater Chem A* 2014; 2:7045–53.
244. Radović I, Radojević V, Uskoković PS, Stojanović DB, Kojović A, Aleksić R. Electrospun Core-shell Fibers for Self-healing of Thermoplastic Polymer Composite. *The Fifteenth Annual Conference YUCOMAT 2013 Programme and The Book of Abstracts*. Herceg Novi. 2013; p. 118.
245. Radović I, Radojević V, Uskoković PS, Stojanović DB, Kojović A, Aleksić R. Core-shell fibers for composite materials with self-healing ability. *Twelfth Young Researchers' Conference - Materials Science and Engineering: Program and the Book of Abstracts*. Belgrade 2013; p. 43.
246. Monfared Zanjani JS, Okan BS, Letofsky-Papst I, Menciloglu Y and Yildiz M. Repeated self-healing of nano and micro scale cracks in epoxy based composites by tri-axial electrospun fibers including different healing agents. *RSC Adv*. 2015; 5(89):7313–45.
247. Guadagno L and Raimondo M. *Infrared Spectroscopy - Materials Science, Engineering and Technology*, Rijeka: InTech, 2012.
248. Tolstoy VP, Chernyshova IV and Skryshevsky VA. Handbook of infrared spectroscopy of ultrathin films. New Jersey: John Wiley & Sons, Inc; 2003.
249. Newbury DE, Joy DC, Echlin P, Fiori CE and Goldstein JI. Advanced scanning electron microscopy and X-ray microanalysis. New York: Springer Science+Business Media; 1986.
250. Bottom R. Thermogravimetric Analysis. In: Editor, Gabbott P. Principles and Applications of Thermal Analysis. Singapore: Blackwell Publishing Ltd; 2008.
251. Prime BR, Bair HE, Vyazovkin S, Gallagher PK and Riga A. Thermogravimetric analysis (TGA). In: Editors, Menczel JD and Prime BR. Thermal analysis of polymers: Fundamentals and Applications. New Jersey: John Wiley & Sons, Inc; 2009.
252. Greenland BW and Hayes W. Healable Polymeric Materials. In: Healable Polymer Systems. Editors, Hayes W and Greenland BW. Cambridge: The Royal Society of Chemistry; 2013.

253. Czichos H, Saito T and Smith L. Springer Handbook of Materials Measurement Methods: Germany Springer Science+Business Media Inc.; 2006.
254. Chowdhury RA, Hosur MV, Nuruddin Md, Tcherbi-Narteh A, Kumar A, Boddu V and Jeelani S. Self-healing epoxy composites: preparation, characterization and healing performance. *J Mater Res Technol.* 2015; 4:33–3.
255. Lenhardt JM, Kim SH, Nelson AJ, Singhal P, Baumann TF and Satcher JH Jr. Increasing the oxidative stability of poly(dicyclopentadiene) aerogels by hydrogenation. *Polymer* 2013; 54:542–7.
256. Schaubroeck D, Brughmans S, Vercaemst C, Schaubroeck J and Verpoort F. Qualitative FT-Raman investigation of the ring opening metathesis polymerization of dicyclopentadiene. *J Molecul Catal A: Chem.* 2006; 254(1-2):180–5.
257. Barnes SE, Brown EC, Corrigan N, Coates PD, Harkin-Jones E and Edwards HG. Raman spectroscopic studies of the cure of dicyclopentadiene (DCPD). *Spectrochim Acta A Mol Biomol Spectrosc.* 2005; 61(13-14):2946–52.
258. Della Martina A, Garamszegi L and Hilborn JG. Surface functionalization of cross-linked poly(dicyclopentadiene). *Reac Funct Polym.* 2003; 57(1):49–55.
259. Jeong W and Kessler MR. Toughness Enhancement in ROMP Functionalized Carbon Nanotube/Polydicyclopentadiene Composites. *Chem Mater* 2008; 20:7060–8.
260. Pushpadass HA, Weber RW, Dumais JJ and Hanna MA. Biodegradation characteristics of starch–polystyrene loose-fill foams in a composting medium *Bioresour Technol* 2010; 101:7258–64. doi:10.1016/j.biortech.2010.04.039
261. Kim S-W, Li X, Gao H and Kumar S. In situ observations of crack arrest and bridging by nanoscale twins in copper thin films. *Acta Mater.* 2012; 60(6-7):2959–72.
262. Yuan L, Liang G, Xie JQ, Li L and Guo J. Preparation and characterization of poly(urea-formaldehyde) microcapsules filled with epoxy resins. *Polymer* 2006; 47:5338–49. doi:10.1016/j.polymer.2006.05.051

263. Ahamad T, Alshehri SM. Thermal degradation and evolved gas analysis: A polymeric blend of urea formaldehyde (UF) and epoxy (DGEBA) resin. *Arab J Chem.* 2014; 7(6):1140–7.
264. Wang X, Hu Y, Song L, Xing W, Lu H, Lv P, et al. Flame retardancy and thermal degradation mechanism of epoxy resin composites based on a DOPO substituted organophosphorus oligomer. *Polymer.* 2010; 51(11):2435–45.
265. Tcherbi-Narteh A, Hosur M, Triggs E, Jeelani S. Thermal stability and degradation of diglycidyl ether of bisphenol A epoxy modified with different nanoclays exposed to UV radiation. *Polym Degrad Stab.* 2013; 98(3):759–70.
266. Tcherbi-Narteh A, Hosur M, Triggs E, Owuor P, Jelaani S. Viscoelastic and thermal properties of full and partially cured DGEBA epoxy resin composites modified with montmorillonite nanoclay exposed to UV radiation. *Polym Degrad Stab.* 2014; 101:81–91.
267. Luo K, Xie T, Rzayev J. Synthesis of thermally degradable epoxy adhesives. *J Polym Sci Part A: Polym Chem.* 2013; 51(23):4992–7.
268. Hirose S, Hatakeyama T, Hatakeyama H. Glass transition and thermal decomposition of epoxy resins from the carboxylic acid system consisting of ester-carboxylic acid derivatives of alcoholysis lignin and ethylene glycol with various dicarboxylic acids. *Thermochim Acta.* 2005; 431(1-2):76–80.
269. González-Benito J. The nature of the structural gradient in epoxy curing at a glass fiber/epoxy matrix interface using FTIR imaging. *J Coll Inter Sci.* 2003; 267(2):326–32.
270. Mert EH, Slugovc C and Krajnc P. Tailoring the mechanical and thermal properties of dicyclopentadiene polyHIPEs with the use of a comonomer *Express Polym Lett* 2015; 9:344–53.
271. Bellenger V, Fontaine E, Fleishmann A, Saporito J and Verdu J. Thermogravimetric Study of Amine Cross-Linked Epoxies. *Polym Degrad Stab* 1984; 9:195–208.
272. Chen X, Wei S, Gunesoglu C, Zhu J, Southworth CS, Sun L, Karki AB, Young DP and Guo Z. Electrospun Magnetic Fibrillar Polystyrene Nanocomposites Reinforced with Nickel Nanoparticles. *Macromol Chem Phys* 2010; 211:1775–83.

273. Richaud E, Le Gac PY and Verdu J. Thermooxidative aging of polydicyclopentadiene in glassy state. *Polym Degrad Stab.* 2014; 102:95–104.
274. Vidavsky Y, Navon Y, Ginzburg Y, Gottlieb M and Lemcoff NG. Thermal properties of ruthenium alkylidene-polymerized dicyclopentadiene. *Beilstein J Org Chem.* 2015; 11:1469–74.
275. Yang G and Lee JK. Effect of Grubbs' catalysts on cure kinetics of endo-dicyclopentadiene. *Thermochim Acta.* 2013; 566:105–11.
276. Kulkarni A, Bambole VA and Mahanwar PA. Electrospinning of Polymers, Their Modeling and Applications. *Polym-Plast Technol.* 2010; 49: 427–41.
277. Mohammadzadehmoghadam S, Dong Y and Davies IJ. Recent Progress in Electrospun Nanofibers: Reinforcement Effect and Mechanical Performance. *J Polym Sci Part B: Polym Phys.* 2015; 53: 1171-212.
278. Sedransk KL, Kaminski CF, Hutchings LR, Moggridge GD. The metathetic degradation of polyisoprene and polybutadiene in block copolymers using Grubbs second generation catalyst. *Polym Degrad Stab.* 2011; 96(6):1074–80.
279. Shah V. Handbook of plastics testing and failure analysis. New Jersey: John Wiley & Sons; 2007.
280. Elder RM, Knorr DB, Andzelm JW, Lenhart JL and Sirk TW. Nanovoid formation and mechanics: a comparison of poly(dicyclopentadiene) and epoxy networks from molecular dynamics simulations. *Soft Matter.* 2016; 12(19):4418–34.
281. Lee MW, Yoon SS and Yarin AL. Solution-Blown Core-Shell Self-Healing Nano- and Microfibers. *ACS Appl Mater Interfaces.* 2016; 8(7):4955–62.
282. Mauldin TC, Kessler MR. Enhanced bulk catalyst dissolution for self-healing materials. *J Mater Chem.* 2010; 20(20):4198–206.
283. Moses Ezhil Raj A, Resmi LB, Jothy VB, Jayachandran M and Sanjeeviraja C. Ultrasonic study on binary mixture containing dimethylformamide and methanol over the entire miscibility range ($0 < x < 1$) at temperatures 303–323K. *Fluid Phase Equilibr.* 2009; 281(1):78–86.
284. Paredes-Gil K and Jaque P. Theoretical characterization of first and second generation Grubbs catalysts in styrene cross-metathesis reactions: insights from conceptual DFT. *Catal Sci Technol.* 2016; 6(3):755–66.

285. Staub H, Kleitz F, Fontaine F-G. Confinement of the Grubbs catalyst in alkene-functionalized mesoporous silica. *Micropor Mesopor Mat.* 2013; 175:170–7.
286. van der Westhuizen HJ, Roodt A and Meijboom R. Kinetics of thermal decomposition and of the reaction with oxygen, ethene and 1-octene of first generation Grubbs' catalyst precursor. *Polyhedron.* 2010; 29(14):2776–9.
287. Vehlow K, Gessler S and Blechert S. Deactivation of ruthenium olefin metathesis catalysts through intramolecular carbene-arene bond formation. *Angew Chem Int Ed Engl.* 2007; 46(42):8082–5.
288. Li G. *Self-Healing Composites: Shape Memory Polymer Based Structures.* 1st ed. Chichester: John Wiley and Sons Ltd; 2015.

Прилог 1.

Изјава о ауторству

Потписана: Ивана Радовић

број индекса: 4030/2016

Изјављујем

да је докторска дисертација под насловом

ХИБРИДНИ НАНОКОМПОЗИТНИ МАТЕРИЈАЛИ СА ЕФЕКТОМ САМОЗАЛЕЧЕЊА

- резултат сопственог истраживачког рада,
- да предложена дисертација у целини ни у деловима није била предложена за добијање било које дипломе према студијским програмима других високошколских установа,
- да су резултати коректно наведени и
- да нисам кршио/ла ауторска права и користио интелектуалну својину других лица.

Потпис докторанда

У Београду, 10.02.2017.



Прилог 2.

Изјава о истоветности штампане и електронске верзије докторског рада

Име и презиме аутора: Ивана Радовић

Број индекса: 4030/2016

Студијски програм: Инжењерство материјала

Наслов рада: Хибридни наноконтрозитни материјали са ефектом самозалечења

Ментор: др Весна Радојевић, ред. проф.

Потписана Ивана Радовић

Изјављујем да је штампана верзија мог докторског рада истоветна електронској верзији коју сам предао/ла за објављивање на порталу **Дигиталног репозиторијума Универзитета у Београду.**

Дозвољавам да се објаве моји лични подаци везани за добијање академског звања доктора наука, као што су име и презиме, година и место рођења и датум одбране рада.

Ови лични подаци могу се објавити на мрежним страницама дигиталне библиотеке, у електронском каталогу и у публикацијама Универзитета у Београду.

Потпис докторанда

У Београду, 10.02.2017.



Прилог 3.

Изјава о коришћењу

Овлашћујем Универзитетску библиотеку „Светозар Марковић“ да у Дигитални репозиторијум Универзитета у Београду унесе моју докторску дисертацију под насловом:

ХИБРИДНИ НАНОКОМПОЗИТНИ МАТЕРИЈАЛИ СА ЕФЕКТОМ САМОЗАЛЕЧЕЊА

која је моје ауторско дело.

Дисертацију са свим прилозима предао/ла сам у електронском формату погодном за трајно архивирање.

Моју докторску дисертацију похрањену у Дигитални репозиторијум Универзитета у Београду могу да користе сви који поштују одредбе садржане у одабраном типу лиценце Креативне заједнице (Creative Commons) за коју сам се одлучио/ла.

1. Ауторство

2. Ауторство - некомерцијално

3. Ауторство – некомерцијално – без прераде

4. Ауторство – некомерцијално – делити под истим условима

5. Ауторство – без прераде

6. Ауторство – делити под истим условима

(Молимо да заокружите само једну од шест понуђених лиценци, кратак опис лиценци дат је на полеђини листа).

Потпис докторанда

У Београду, 10.02.2017.



1. Ауторство - Дозвољаваате умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, и прераде, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце, чак и у комерцијалне сврхе. Ово је најслободнија од свих лиценци.

2. Ауторство – некомерцијално. Дозвољаваате умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, и прераде, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце. Ова лиценца не дозвољава комерцијалну употребу дела.

3. Ауторство - некомерцијално – без прераде. Дозвољаваате умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, без промена, преобликовања или употребе дела у свом делу, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце. Ова лиценца не дозвољава комерцијалну употребу дела. У односу на све остале лиценце, овом лиценцом се ограничава највећи обим права коришћења дела.

4. Ауторство - некомерцијално – делити под истим условима. Дозвољаваате умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, и прераде, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце и ако се прерада дистрибуира под истом или сличном лиценцом. Ова лиценца не дозвољава комерцијалну употребу дела и прерада.

5. Ауторство – без прераде. Дозвољаваате умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, без промена, преобликовања или употребе дела у свом делу, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце. Ова лиценца дозвољава комерцијалну употребу дела.

6. Ауторство - делити под истим условима. Дозвољаваате умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, и прераде, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце и ако се прерада дистрибуира под истом или сличном лиценцом. Ова лиценца дозвољава комерцијалну употребу дела и прерада. Слична је софтверским лиценцама, односно лиценцама отвореног кода.