

Ispitivanje mikrotvrdoće nezasićenih poliestarskih smola sa ojačanjima na bazi aluminijum oksida

ABDUSALAM M. DRAH, Univerzitet u Beogradu,

Tehnološko-metalurški fakultet, Beograd

NATAŠA Z. TOMIĆ, Univerzitet u Beogradu,

Inovacioni centar Tehnološko-metalurškog fakulteta, Beograd

MARIJA M. VUKSANović, Univerzitet u Beogradu,

Inovacioni centar Tehnološko-metalurškog fakulteta, Beograd

VELJKO R. ĐOKIĆ, Univerzitet u Beogradu,

Inovacioni centar Tehnološko-metalurškog fakulteta, Beograd

DUNJA D. DANIĆIĆ, Univerzitet u Beogradu,

Tehnološko-metalurški fakultet, Beograd

ALEKSANDAR D. MARINKOVIĆ, Univerzitet u Beogradu,

Tehnološko-metalurški fakultet, Beograd

RADMILA M. JANČIĆ HAINEMANN, Univerzitet u Beogradu,

Tehnološko-metalurški fakultet, Beograd

Originalni naučni rad

UDC: 678.742.2

DOI: 10.5937/tehnika1805621D

Komercijalni aluminijum oksid u formi viskera (Al_2O_3 w) i sintentizovane Al_2O_3 čestice proizvedene sol-gel tehnikom (Al_2O_3 m) korišćene su kao ojačanja nezasićenih poliestarskih smola (NZPE). Pripremljeni su kompozitni materijali sa udelom ojačanja od 0,1 mas. %, 0,25 mas. %, 0,5 mas. %, 1,0 mas. % i 2,5 mas. %. Strukturna analiza korišćenih ojačanja i dobijenih kompozita NZPE/ Al_2O_3 izvršena je FTIR spektroskopijom. Morfologija korišćenih ojačanja ispitana je pomoću skenirajućeg elektronskog mikroskopa (SEM). Ispitivanje mikrotvrdoće urađeno je Vikersovom metodom. Dobijeni rezultati su pokazali da je povećanje mikrotvrdoće kod kompozita NZPE/ Al_2O_3 w do 66,4% a kod kompozita NZPE/ Al_2O_3 m do 52,3% u odnosu na čistu poliestarsku matricu NZPE.

Ključne reči: nezasićene poliestarske smole, kompoziti, mikrotvrdoća, aluminijum oksid

1. UVOD

Poliestri predstavljaju najrasprostranjeniju grupu sintetičkih polimera koji imaju široku primenu u proizvodnji vlakana, smola, kompozita i premaza.

Poli(etilen tereftalat) (PET) je termoplastični polimer sa dobrim mehaničkim svojstvima, hemijskom otpornošću, termičkom stabilnošću itd. Primenjuje se u prehambrenoj, automobilskoj, elektro, tekstilnoj i drugim industrijskim oblastima [1]. Njegova široka upotreba za PET ambalažu dovodi do stvaranja velike količine otpada, pa hemijska reciklaža polimera i razvoj

novih materijala koji su bazirani na recikliranim sirovinama dobijaju na izuzetnom značaju. Reciklažom polimera dobija se na uštedi prirodnih resursa, smanjenju količine otpada i potrošnje energije a samim tim se postiže ekološka i ekonomska korist [2, 3].

Nezasićene poliestarske smole koriste se kao polimerna matrica u kompozitima zbog niske cene, široke primene i mogućnosti da se podvrgnu reakcijama nakon polimerizacije [4]. Nezasićena poliestarska smola je krhka zbog velike gustine unakrsnih veza što utiče na slabu otpornost na rast i širenje pukotina. Prema tome, ove smole nisu pogodni materijali za primene gde su žilavost i postojanost od velikog značaja [5]. Loša žilavost kompozita na bazi nezasićenih poliestarskih smola može se poboljšati dodatkom nano i mikro punioca na bazi aluminijum oksida [6].

Umrežene nezasićene poliestarske smole (NZPE) bez dodataka punioca imaju slaba fizičko-mehanička

Adresa autora: Abdusalam Drah, Univerzitet u Beogradu, Tehnološko-metalurški fakultet, Beograd, Karnegejeva 4

e-mail: drah_20017@yahoo.com

Rad primljen: 15.05.2018.

Rad prihvaćen: 16.07.2018.

svojstva, za razliku od kompozitnih materijala koji su bazirani na tim smolama [7-9]. Poboljšanje svojstava NZPE smola postignuto je dodavanjem različitih neorganskih punioca kao što su TiO_2 [10], kaolinske gline [11], modifikovani silicijum dioksid [12], ugljenične nanocevi [13] i organskih punioca kao što su kristalne nanočestice celuloze (NC) [14, 15].

Aluminijum oksid (Al_2O_3) se javlja u različitim kristalnim strukturama kao što su α -, γ -, η -, δ -, κ -, θ -, γ -, ρ - Al_2O_3 , pri čemu je α - Al_2O_3 (korund) termodinamički najstabilniji i ima najveću primenu kao ojačanje u kompozitnim materijalima [16, 17]. Nanočestice Al_2O_3 imaju široku upotrebu. Koriste se kao temperaturni i električni izolatori, visokonaponski izolatori, materijali za oblaganje žica i navoja, elektronske podloge, balistički oklop, senzori termometra, a najveću primenu imaju u proizvodnji kompozita.

Dinamičko-mehanička svojstva kompozita sa nanočesticama Al_2O_3 zavise od metode njihove pripreme, veličine i opterećenja [18]. Korišćenje većih čestica i njihova velika količina dovodi do pojave aglomeracije i do smanjenja mehaničkih svojstava dobijenih kompozita.

Cilj ovog rada je ispitivanje tvrdoće kompozitnih materijala na bazi umreženih nezasićenih poliestarskih smola ojačanih različitim vrstama punioca na bazi Al_2O_3 . Korišćena ojačanja su mikronske čestice Al_2O_3 proizvedene sol-gel tehnikom (Al_2O_3 m) i komercijalni Al_2O_3 u formi viskersa nano dimenzija (Al_2O_3 w).

2. EKSPERIMENTALNI DEO

PET otpad, koji se koristi za proizvodnju nezasićene poliestarske smole (NZPE), prikupljan je iz mekih flaša za piće, koje su usitnjene na komade (oko $0,5 \times 0,5$ cm) i oprane su organskim rastvaračima za uklanjanje nečistoća (RKS Kompoziti Ltd., Čelarevo, Srbija).

Komercijalni Al_2O_3 u formi viskersa koji su korišćeni kao ojačanje u kompozitnim materijalima kupljeni su od proizvođača Sigma-Aldrich (prečnika 2–4 nm i dužine 200–400 nm) i u radu će biti označeni kao Al_2O_3 w. Mikronske čestice aluminijum oksida pripremljene su sol-gel tehnikom i označene kao Al_2O_3 m. Polazne sirovine za pripremu mikronskih čestica aluminijum oksida su aluminijum hlorohidrat (Locron L; $\text{Al}_2(\text{OH})_5\text{Cl} \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$) kupljen od proizvođača Clariant company i destilovana voda. Priprema aluminijum oksidnih čestica sol-gel tehnikom opisana je u prethodnom radu [19].

Kompoziti NZPE/ Al_2O_3 (w, m) pripremljeni su homogenizacijom polimerne matrice NZPE i punioca na bazi aluminijum oksida u količinama 0,1 mas. %, 0,25 mas. %, 0,5 mas. %, 1,0 mas. % i 2,5 mas. % [20].

Strukturna analiza dobijenih nezasićenih poliestarskih smola i punioca na bazi aluminijum oksida izvedena je FTIR spektroskopijom (Bomem MB-102), u rasponu od 400 – 4000 cm^{-1} , pre rezoluciji od 4 cm^{-1} .

Morfologija kompozita ispitana je pomoću skenirajućeg elektronskog mikroskopa (FE-SEM), MIRA3 TESCAN, koji radi na 20 kV.

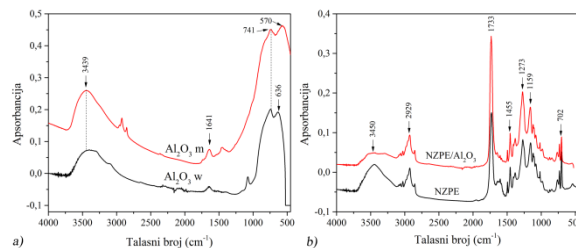
Polimernim kompozitima izmerena je tvrdoća na mikro Vikersu uređajem Leitz, Kleinhartepuffer DURIMETI, sa četvorougonom piramidom sa dijamanstskim utiskivačem sa uglom od 136° [20]. Tvrdoća je ispitana pod opterećenjem od 500 g tokom 25 s, pri čemu je za svako opterećenje urađeno tri uboda prema standardu ASTM E384-16 [21]. Uzorci su slikani na optičkom mikroskopu (Carl Zeiss – Jena, NU2) i na dobijenim slikama izmerene su dijagonale otisaka softverom za analizu slike Image Pro Plus. Srednja vrednost dijagonala korišćena je za izračunavanje kompozitne tvrdoće prema sledećoj jednačini:

$$HV = 2 \cos \frac{22^\circ P}{d^2} = \frac{1.8544P}{d^2} \quad (1)$$

gde je HV – tvrdoća po Vikersu, P (kgf) primenjeno opterećenje i d (mm) dužina dijagonale otiska [22].

3. REZULTATI I DISKUSIJA

FTIR spektri mikronskih čestica i viskersa na bazi aluminijum oksida i kompozita NZPE/ Al_2O_3 (m, w) prikazani su na slici 1.



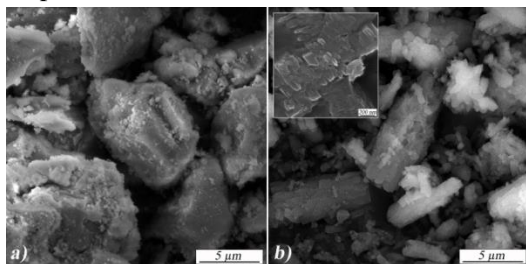
Slika 1 – FTIR spektri: a) aluminijum oksidnih ojačanja (Al_2O_3 m i Al_2O_3 w), b) čiste matrice NZPE i kompozita NZPE/ Al_2O_3

U FTIR spektrima ojačanja na bazi aluminijum oksida (slika 1a), primećen je karakterističan pik na ~ 3450 cm^{-1} koji potiče od prisustva OH grupa. Značajno povećanje OH grupa primećeno je za Al_2O_3 m čestice. Prisustvo hidroksilnih grupa dodatno je potvrđeno i apsorpcijom srednjeg intenziteta na $1636/1639$ cm^{-1} , koja se odnosi na OH vibraciju savijanja [23]. Apsorpcioni pikovi između 740 i 500 cm^{-1} mogu se pripisati vibracionim modovima koji su povezani sa $[\text{M}^{\text{II,III}}(\text{OH})_6]^{4-,3-}$ kompleksima koji su raspoređeni duž slojeva dvostrukih hidroksida (LDH) koji su uglavnom pripisani γ kristalnoj strukturi Al_2O_3 [24, 25].

Karakteristični pik za NZPE i kompozite baziranih na tim smolama (slika 1b) na ~ 3450 cm^{-1} , pripisuju se OH grupama. Dva pika na 2929 cm^{-1} i na 1455

cm^{-1} potiču od istezanja i savijanja metil i metilenske grupe, datim redom. Pik na 1733 cm^{-1} može se pripisati karbonilnoj $\text{C}=\text{O}$ grupi. Na 1236 cm^{-1} i 1465 cm^{-1} pojavljuju se pikovi koji se odnose na prisustvo $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ koji potiču od estarskih veza polimerne matrice NZPE. Pik na 702 cm^{-1} potiče od vibracija $\gamma(\text{CH})$ suptituisanog benzenovog prstena [20].

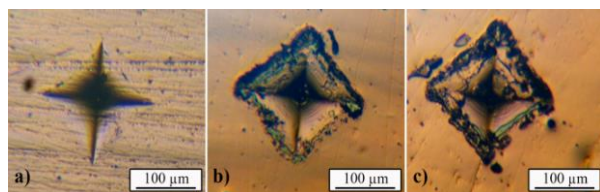
Morfologija ojačanja na bazi aluminijum oksida ispitana je korišćenjem skenirajućeg elektronskog mikroskopa, slika 2.



Slika 2 - FE-SEM slike morfologije ojačanja: a) $\text{Al}_2\text{O}_3 m$, b) $\text{Al}_2\text{O}_3 w$

Softver za analizu slike Image Pro Plus 6.0 (Media Cybernetics) korišćen je za analizu prečnika ojačanja u kompozitnim materijalima. Analizom čestica dobijeno je da 10% čestica ima prečnik ispod $0,407 \mu\text{m}$, 50% ispod $0,602 \mu\text{m}$ i 90% ispod $1,224 \mu\text{m}$. Srednji prečnik viskera je oko $1.1 \mu\text{m}$ [17].

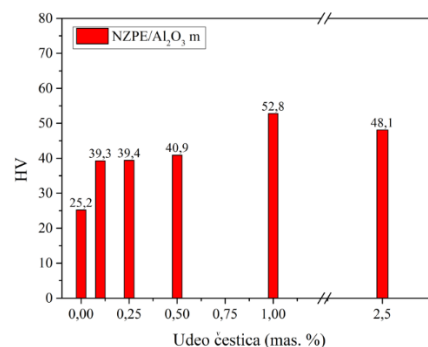
Ispitivanje mikrotvrdoće po Vikersu izvodi se kako bi se utvrdila otpornost materijala na prodiranje nekog stranog tela (dijamantske piramide). Prikaz otisaka posle ispitivanja mikrotvrdoće Vikersovom metodom dati su na slici 3.



Slika 3 - Prikaz otisaka posle ispitivanja mikrotvrdoće: a) NZPE matrice, b) $\text{NZPE}/\text{Al}_2\text{O}_3 m$ i c) $\text{NZPE}/\text{Al}_2\text{O}_3 w$

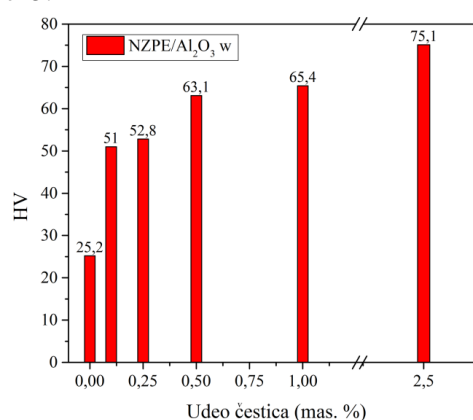
Za čistu NZPE smolu HV iznosi $25,21 \pm 0,28$. Dodatak čestica i viskera na bazi aluminijum oksida utiče na povećanje vrednosti mikrotvrdoće kompozitnih materijala sa NZPE matricom. Prikaz promene mikrotvrdoće kompozita $\text{NZPE}/\text{Al}_2\text{O}_3 m$ u zavisnosti od različitog udela čestica data je na slici 4.

Na osnovu dobijenih rezultata vidi se da dodatak čestica na bazi aluminijum oksida utiče na povećanje mikrotvrdoće kompozitnog materijala. Dodatak samo 0,1 mas. % čestica povećava tvrdoću 39,5%. Povećanje udela čestica od 1,0 mas. % povećava vrednosti mikro tvrdoće i to do 52,3%. Veći udeo čestica dovodi do pojave aglomeracije što utiče na smanjenje vrednosti mikrotvrdoće kompozitnog materijala.



Slika 4 - Raspodela mikrotvrdoće kompozita $\text{NZPE}/\text{Al}_2\text{O}_3 m$ u zavisnosti od udela čestica

Zavisnost mikrotvrdoće kompozitnog materijala sa dodatkom aluminijum oksidnih viskera, prikazana je na slici 5.



Slika 5 - Raspodela mikrotvrdoće kompozita $\text{NZPE}/\text{Al}_2\text{O}_3 w$ u zavisnosti od udela viskera

Dodatak 0,1 mas. % i 0,5 mas. % aluminijum oksidnih viskera utiče na povećanje mikrotvrdoće kompozitnog materijala $\text{NZPE}/\text{Al}_2\text{O}_3 w$ 50,6 – 52,3%. Veći udeo viskera dovodi do povećanja mikrotvrdoće do 66,4%.

Mikrotvrdoća kompozita koja se postigne sa 1,0 mas. % aluminijum oksidnih čestica, sa viskersima na bazi aluminijum oksida se postigne sa 0,25 mas. %. Rezultati ispitane mikrotvrdoće kompozitnih materijala ukazuju na uticaj veličine i oblika korišćenih ojačanja. Ojačanja nanometarskih dimenzija imaju drugačija površinska i strukturna svojstva u odnosu na ojačanja mikrometarskih dimenzija. Nanoviskersi ($\text{Al}_2\text{O}_3 w$) imaju veću specifičnu površinu i na taj način ostvaruju bolji kontakt sa matricom što dovodi do značajnog efekta ojačanja. Čestice mikrometarskih dimenzija ($\text{Al}_2\text{O}_3 m$) pokazuju tendenciju agregisanja u kompozitu na bazi NZPE što ne dovodi do znatnog poboljšanja mehaničkih svojstava NZPE kompozita.

4. ZAKLJUČAK

U ovom radu izmerena je mikrotvrdoća kompozitnih materijala koji imaju nezasićenu poliestarsku smolu (NZPE). Kao ojačanja korišćena su aluminijum

oksidne čestice pripremljene sol-gel tehnikom (Al_2O_3 m) i komercijalni nanoviskersi aluminijum oksida (Al_2O_3 w). Dodatak različitog udela ojačanja pokazuju znatno poboljšanje mikrotvrdoće kompozita dodatkom obe vrste ojačanja. Najbolji rezultati za kompozite sa mikro česticama dobijaju se dodatkom 1 mas. % Al_2O_3 m čestica jer veći udeo čestica ukazuje na pojavu aglomeracije čestica koje nisu dobro dispergovane u matrici. Kod kompozita sa ojačanjima Al_2O_3 w, najveće povećanje mikrotvrdoće postiže se sa 2,5 mas. % i ide do 66,4% u odnosu na čistu NZPE matricu. Ako se uporede vrednosti mikrotvrdoće za kompozite sa različitim ojačanjima na bazi aluminijum oksida, vidi se da viskeri pri znatno manjim udelima postižu bolje vrednostu mikrotvrdoće nego kada se u kompozitima koriste čestična ojačanja mikronskih dimenzija dobijenih sol-gel tehnikom.

5. ZAHVALNICA

Ovo istraživanje finansira Ministarstvo prosvete, nauke i tehnološkog razvoja Republike Srbije u okviru projekta TR 34011.

LITERATURA

- [1] Malek F, El Mejjatti A, Harit T, Riahi A, Khiari R, Bouabdallah I, Chemical recycling of poly(ethylene terephthalate). Application to the synthesis of multiblock copolyesters, *eXPRESS Polymer Letters*, Vol. 8, pp. 544-553, 2014.
- [2] Guo C, Zhou L, Lv J, Effects of expandable graphite and modified ammonium polyphosphate on the flame-retardant and mechanical properties of wood flour-polypropylene composites, *Polymers and Polymer Composites*, Vol. 21, pp. 449-456, 2013.
- [3] Al-Salem SM, Lettieri P, Baeyens J, Recycling and recovery routes of plastic solid waste (PSW): A review, *Waste Management*, Vol. 29, pp. 2625-2643, 2009.
- [4] Chaeichian S, Pourmahdian S, Afshar Taromi F, Synthesis of unsaturated polyester resins from PET wastes: Effect of a novel co-catalytic system on glycolysis and polyesterification reactions, *Designed Monomers and Polymers*, Vol. 11, pp. 187-199, 2008.
- [5] Zhang M, Singh RP, Mechanical reinforcement of unsaturated polyester by Al_2O_3 nanoparticles, *Materials Letters*, Vol. 58, pp. 408-412, 2004.
- [6] Singh RP, Zhang M, Chan D, Toughening of a brittle thermosetting polymer: Effects of reinforcement particle size and volume fraction, *Journal of Materials Science*, Vol. 37, pp. 781-788, 2002.
- [7] Sengupta R, Bhattacharya M, Bandyopadhyay S, Bhowmicka AK, A review on the mechanical and electrical properties of graphite and modified graphite reinforced polymer composites, *Progress in Polymer Science*, Vol. 36, pp. 638-670, 2011.
- [8] Varga C, Miskolczi N, Bartha L, Lipóczi G, Improving the mechanical properties of glass-fibre-reinforced polyester composites by modification of fibre surface, *Materials and Design*, Vol. 31, pp. 185-193, 2010.
- [9] Güçlü G, Alkyd resins based on waste PET for water-reducible coating applications, *Polymer Bulletin*, Vol. 64, pp. 739-748, 2010.
- [10][10] Moorthy SS, Manonmani K, Research on sliding wear behavior of TiO_2 filled glass fiber reinforced polymer composite, *Research Journal of Applied Sciences, Engineering and Technology*, Vol. 7, pp. 3356-3361, 2014.
- [11] Jastrzębska M, Janik H, Paukszta D, The investigation of polyester composites filled by modified bentonite, *Polymers*, Vol. 59, pp. 656-661, 2014.
- [12] Wang Y, Guo Y, Cui R, Wang Z, Wu, Preparation and mechanical properties of nano-silica/UPR polymer composite, *Science and Engineering of Composite Materials*, Vol. 21, pp. 471-477, 2014.
- [13] May-Pat A, Cauch-Rodriguez JV, Yazdani-Pedram M, Aviles F, Toro P, Mechanical properties of PET composites using multi-walled carbon nanotubes functionalized by inorganic and itaconic acids, *eXPRESS Polymer Letters*, Vol. 6, pp. 96-106, 2012.
- [14] Kargarzadeh H, Sheltami R. M, Ahmad I, Abdullah I, Dufresne A, Toughened polyester cellulose nanocomposites: Effects of cellulose nanocrystals and liquid epoxidized natural rubber on morphology and mechanical properties, *Industrial Crops and Products*, Vol. 72, pp. 125-132, 2015.
- [15] Kargarzadeh H, Sheltami R. M, Ahmad I, Abdullah I, Dufresne A, Cellulose nanocrystal: A promising toughening agent for unsaturated polyester nanocomposite, *Polymer (Guildf)*, Vol. 56, pp. 346-357, 2015.
- [16] Alzarrag FA, Dimitrijević M. M, Jančić Heinemann RM, Radojević V, Stojanović DB, Uskoković P, Aleksić R, The use of different alumina fillers for improvement of the mechanical properties of hybrid PMMA composites, *Materials & Design*, Vol. 86, pp. 575-581, 2015.
- [17] Ben Hasan S. A, Dimitrijević M. M, Kojović A, Stojanović D. B, Obradović-Đuričić K, Jančić Heinemann R. M and Aleksić R, The effect of the size and shape of alumina nanofillers on the mechanical

- behavior of PMMA matrix composites, *Journal of the Serbian Chemical Society*, Vol. 79, pp. 1295-1307, 2014.
- [18] Fernández-García M, Martínez-Arias A, Hanson JC and Rodriguez J. A, Nanostructured oxides in chemistry: Characterization and properties, *Chemical Reviews*, Vol. 104, pp. 4063–4104, 2004.
- [19] Tomić N. Z, Algellai A. A, Vuksanović M. M, Trifunović D. D, Dimitrijević S. B, Obradović-Đuričić K. D, Jančić Heinemann R, Ispitivanje adhezije polimernih kompozitnih filmova na bazi bis-GMA/TEG-DMA na različitim metalnim podlogama, *Tehnika*, Vol. 69, pp. 218-222, 2018.
- [20] Kovačević T, Rusmirović J, Tomić N, Marinović-Cincović M, Kamberović Ž, Tomić M, Marinković A, New composites based on waste PET and non-metallic fraction from waste printed circuit boards: Mechanical and thermal properties, *Composites Part B: Engineering*, Vol.127, pp. 1-14, 2017.
- [21] ASTM E384 - 16, ASTM E384 - 16 - Stand. Test Method Microindentation Hardness Mater. 201528.
- [22] Iost A, Bigot R, Hardness of coatings, *Surface and Coatings Technology*, Vol. 80, pp. 117–120, 1996.
- [23] Abellán G, Coronado E, Martí-Gastaldo C, Pinilla-Cienfuegos E, Ribera A, Hexagonal nanosheets from the exfoliation of Ni²⁺-Fe³⁺ LDHs: a route towards layered multifunctional materials, *Journal of Materials Chemistry*, Vol. 20, pp. 7451-7455, 2010.
- [24] Busca G, Centi G, Marchetti L, Trifirò F, Chemical and spectroscopic study of the nature of a vanadium oxide monolayer supported on a high-surface-area TiO₂ anatase, *Langmuir*, Vol. 2, pp. 568-577, 1986.
- [25] Draž A, Tomić N, Veličić Z, Marinković AD, Radovanović Ž, Veličković Z, Jančić-Heinemann R, Highly ordered macroporous γ -alumina prepared by modified sol-gel method with PMMA microsphere template for enhanced Pb²⁺, Ni²⁺ and Cd²⁺ removal, *Ceramics International*, Vol. 43, pp. 13817-13827, 2017.

SUMMARY

MICROVICKERS HARDNESS DETERMINATION OF UNSATURATED POLYESTER RESINS REINFORCED WITH ALUMINA BASED REINFORCEMENT

Commercial alumina whiskers (Al₂O₃ w) and synthesized alumina particles via sol-gel technique (Al₂O₃ m) were used as reinforcement in unsaturated polyester resins (UPR). Composite materials with the addition of 0.1 wt. %, 0.25 wt. %, 0.5 wt. %, 1.0 wt. % i 2.5 wt. % of alumina based particles were obtained. Structural analysis of used alumina reinforcement and obtained UPR/Al₂O₃ composites was performed by FTIR spectroscopy. Morphology was studied by scanning electron microscopy (SEM). The microhardness test was done using the Vickers method. Obtained results showed an increase of microhardness of UPR/Al₂O₃ w composites up to 66.4%, while the increase of microhardness of UPR/Al₂O₃ m composite was up to 52.3% compared to UPR matrix.

Key words: *Unsaturated polyester resins (UPR), composites, microvickers, alumina*