

UNIVERZITET U BEOGRADU

TEHNOLOŠKO-METALURŠKI FAKULTET

Nataša Z. Tomić

**Mikromehanička svojstva i termička
stabilnost adheziva za optička vlakna na bazi
kopolimera etilena i vinil-acetata**

Doktorska disertacija

Beograd, 2017.

UNIVERSITY OF BELGRADE

FACULTY OF TECHNOLOGY AND METALLURGY

Nataša Z. Tomić

**Micromechanical properties and thermal
stability of adhesives for optical fibers based
on ethylene-vinyl acetate copolymer**

Doctoral dissertation

Belgrade, 2017

Mentor:

Dr Radmila Jančić Heinemann, redovni profesor
Univerziteta u Beogradu, Tehnološko-metallurški fakultet

Komisija:

Dr Vesna Radojević, redovni profesor
Univerziteta u Beogradu, Tehnološko-metallurški fakultet

Dr Marko Rakin, redovni profesor
Univerziteta u Beogradu, Tehnološko-metallurški fakultet

Dr Jasna Đonlagić, redovni profesor
Univerziteta u Beogradu, Tehnološko-metallurški fakultet

Dr Aleksandar Marinković, docent
Univerziteta u Beogradu, Tehnološko-metallurški fakultet

Dr Vesna Jović, naučni savetnik
Univerziteta u Beogradu, Institut za hemiju, tehnologiju i metalurgiju

Kandidat:

Nataša Z. Tomić, dipl.inž.tehnol.

Datum odbrane disertacije: _____

ZAHVALNICA

Ova doktorska disertacija je urađena na Katedri za konstrukcione materijale Tehnološko-metallurškog fakulteta, Univerziteta u Beogradu, uz rukovodioca dr Radmilu Jančić-Heinemann, redovnog profesora Tehnološko-metallurškog fakulteta, kojoj dugujem veliku zahvalnost na ukazanoj pomoći i podršci prilikom izrade ove doktorske disertacije.

Takođe, želim da odam zahvalnost pokojnom prof. dr Radoslavu Aleksiću koji je pružio svoju pomoć i bio uz mene na početku izrade ove doktorske disertacije.

Zahvaljujem se svim članovima komisije na pomoći prilikom planiranja eksperimentalnog dela, pruženim sugestijama i smernicama za pisanje doktorske disertacije.

Dr Vesni Radojević, kao šefu katedre, koja mi je dala podršku i omogućila izvođenje eksperimentalnih ogleda na Katedri za konstrukcione materijale.

Dr Marku Rakinu na vrlo korisnim savetima i sugestijama prilikom numeričkih potpora eksperimentalnim rezultatima koje su predstavljale veliki izazov i poduhvat tokom izrade ove doktorske disertacije.

Dr Jasni Đonlagić na izuzetno konstruktivnim savetima i smernicama eksperimentirana u doktorskoj disertaciji.

Dr Aleksandru Marinkoviću kome dugujem veliku zahvalnost za pomoć uz koju je ova doktorska disertacija u velikoj meri dobila na kvalitetu, smislu i obimu.

Dr Vesni Jović na pomoći u toku izrade doktorske disertacije i instrumentalne karakterizacije materijala.

Takođe se zahvaljujem kolegama, među kojima izdvajam: dr Đorđa Veljovića na pomoći u oblasti morfološke karakterizacije materijala i obrade slika; dr Bojana Medu na velikoj pomoći prilikom formiranja modela konačnih elemenata; dr Katu Trifković na pomoći u pogledu karakterizacije mehaničkih svojstava adheziva; dr Dušicu Stojanović na izradi eksperimentalnih testova; dr Mariju Vuksanović na pomoći u radu. Pružili su mi veliku pomoć i podršku tokom izrade doktorske disertacije.

Zahvaljujem se Mirjani Svičević na lekturi i korekciji doktorske disertacije.

Zahvaljujem se Ministarstvu prosvete, nauke i tehnološkog razvoja Vlade Republike Srbije na finansijskoj podršci koja je realizovana putem projekta ev. br. TR34011 pod

nazivom: „Razvoj opreme i procesa dobijanja polimernih kompozitnih materijala sa unapred definisanim funkcionalnim svojstvima”.

Posebnu zahvalnost dugujem svojoj porodici zbog iskazanog strpljenja i pružene pomoći.

MSc Nataša Tomić

REZIME

Optička vlakna se koriste za prenos informacija u situacijama kada je potreban pouzdan sistem, a u pojedinim slučajevima potrebno je vlakna transportovati na kalemima i omogućiti kontrolisano i brzo odmotavanje vlakna sa kalema. Za fiskiranje vlakana u ovim situacijama koriste se adhezivi koji moraju da imaju definisana svojstva u pogledu adhezivnosti i starenja. Prikazana istraživanja daju novi pristup u ispitivanju adhezivnih efekata i sila između optičkih vlakana i adheziva, i u ovu svrhu razvijena je eksperimentalna metoda za brzo ispitivanje. Korišćeni su adhezivi na bazi kopolimera etilena i vinil-acetata (EVA) i polimernih blendi sa dodatkom poli(metil-metakrilata) (PMMA).

Karakterizacija optičkih vlakana je vršena primenom optičke i skenirajuće elektronske mikroskopije u cilju ispitivanja morfologije; test na istezanje za utvrđivanje zatezne čvrstoće optičkog vlakna; nanoindentacije za utvrđivanje elastičnih svojstava zaštitne polimerne prevlake optičkog vlakna; infracrvene spektroskopije sa Furijeovom transformacijom (FTIR) za karakterizaciju hemijskog sastava polimerne prevlake optičkog vlakna, kao i dobijenih adheziva. Za ispitivanje adhezivnosti korišćeno je optičko vlakno sa najboljim mehaničkim svojstvima (optičko vlakno pod nazivom SFM 28+ corning). Na osnovu analize hemijskog sastava polimerne prevlake na optičkom vlaknu utvrđeno je da EVA ima zadovoljavajuću kompatibilnost sa završnom prevlakom što je otvorilo mogućnost razvoja adheziva baziranih na tom polimeru.

U cilju poboljšanja termičke stabilnosti EVA kopolimera, korišćeni su i adhezivi na bazi EVA/PMMA polimernih blendi, gde je Elvax 410 korišćen kao EVA kopolimer sa boljom termičkom stabilnošću. Kompatibilizacija EVA/PMMA polimerne blende je izvedena polimerizacijom u masi preko slobodnih radikala, čime je dobijen sirovi adheziv *s*-EVA-*g*-PMMA. Kontrolisana „živa” polimerizacija je korišćena za kontrolu adhezivnosti i kompatibilizacije promenom dužine kalemljenih lanaca. Karakterizacija polimernih blendi je obuhvatala ispitivanje hemijske strukture, adhezivnih i termičkih svojstava u poređenju sa EVA kopolimerima i fizičkom polimernom blendom EVA/PMMA. Adhezionni test dva spojena vlakna je pokazao da je modifikacijom fizičke blende uspostavljena poboljšana adhezija. Optičkom mikroskopijom je utvrđen tip adhezionog loma koji je ukazivao na razliku u adhezivnosti korišćenih polimernih adheziva. Efekat kompatibilizacije je praćen putem optičke mikroskopije posmatranjem

izdvajanja faza polimernih blendi i određivanjem ugla kvašenja optičkog vlakna. Ispitivana su svojstva adheziva nakon ubrzanog starenja na 60 °C tokom 60 i 120 sati. Termogravimetrijskom analizom sa kuplovanom masenom spektroskopijom pokazano je da je u smislu termičke stabilnosti najbolji adheziv *s*-EVA-g-PMMA.

Metoda konačnih elemenata (MKE) je korišćena za simulaciju ponašanja adheziva i dobijanje uvida u raspodelu napona u adhezivnom spoju. Ova metoda dodatno opisuje kvalitet adhezije dobijene u eksperimentalnoj proceduri. Analizom SEM slika su dobijeni podaci o poroznosti, kao i dimenzije pora kontaktne površine adheziva na bazi polimernih blendi, a koji su korišćeni kao polazni podaci u modelovanju mikromehaničkih svojstava adheziva.

Ključne reči: optička vlakna, adhezivi, polimerne blende, kompatibilizacija, kopolimer etilena i vinil-acetata, „živa” polimerizacija, kontrolisana adhezija, metoda konačnih elemenata

Naučna oblast: Tehnološko inženjerstvo

Uža naučna oblast: Inženjerstvo materijala

UDK broj: 66.017:665.939.57:678.7

ABSTRACT

Optical fibers are used for transfer of information when the reliable system was required, and in some situations it is necessary to transport optical fibers on the drums and to enable controlled and fast unwinding from the drum. Adhesives used for fixation of the optical fiber in these situations need to have defined properties regarding to adhesiveness and age resistance. Presented research contributes new approach in investigating of adhesion effects and forces between the optical fibers and adhesive, and in that aim novel experimental method was developed for fast examination of mentioned effects. Ethylene-vinyl acetate copolymers were used (EVA) and the polymer blends with the addition of poly(methyl methacrylate) (PMMA).

Characterization of optical fibers was performed by optical and scanning electron microscopy in the aim of morphology examination; by tensile test for tensile strength determination; nanoindentation to obtain elastic properties of final polymer coating of optical fiber; Fourier transformed infrared spectroscopy for characterization of chemical composition of polymer coating of optical fiber, as well as obtained adhesives. In testing of adhesiveness, optical fiber with outstanding mechanical properties was used (optical fiber denoted as SFM 28+ corning). Based on the analysis of chemical composition of final polymer coating of optical fiber, it was concluded that EVA have satisfied compatibility with the optical fiber final coating, what led to opportunity for developing adhesives based on mentioned copolymer.

In the aim of improving thermal stability of EVA copolymer, adhesives based on EVA/PMMA polymer blends were used, where Elvax 410 was chosen as EVA copolymer with better thermal stability. Compatibilization of EVA/PMMA polymer blends was performed using *in situ* free radical polymerization, where raw EVA-g-PMMA adhesive was synthesized. Controlled „living” polymerization was employed in the aim of controlling the adhesion and compatibilization by graft chain length.

Characterization of polymer blends consists of chemical structure examination, determining of adhesive and thermal properties in relation to EVA copolymers and physical polymer blend EVA/PMMA. The adhesion test of optical fibers with adhesives showed that the improved adhesion was achieved by modification of physical polymer blend. The type of adhesive failure was determined by optical microscopy that showed the difference between used polymeric adhesives. Compatibilization effect was

monitored on optical microscope by phase separation in polymer blends and by determining of wetting angles. Adhesive properties after accelerated aging on 60 °C after 60 and 120 hours were examined. Thermogravimetry coupled with mass spectroscopy indicated that the adhesive raw EVA-g-PMMA had improved thermal stability.

Finite element method (FEM) was used in simulation of adhesive behavior and to obtain an insight into the stress distribution in adhesive layer. This method additionally describes the quality of adhesion obtained in experimental procedure. The information of porosity was gained by SEM image analysis, as well as the pore dimensions on contact surface of adhesives based on polymer blends, and those data were used as input data in micromechanical modeling of adhesive properties.

Keywords: optical fibers, adhesives, polymer blends, compatibilization, ethylene vinyl acetate copolymer, „living” polymerization, controllable adhesion, finite element method

Scientific Field: Technological Engineering

Field of Academic Expertise: Material Engineering

UDC number: 66.017 : 665.939.57 : 678.7

Sadržaj:

UVOD	1
TEORIJSKI DEO	4
1 Optička vlakna.....	4
1.1 Razvoj optičkih vlakana.....	4
1.2 Svojstva optičkih vlakana.....	5
1.3 Numerička apertura	5
1.4 Disperzija	11
1.5 Slabljenje (transmisioni gubici)	11
1.6 Vreme porasta	12
1.7 Širina propusnog opsega	13
1.8 Jačina vlakna	13
1.9 Razvoj premaza za optička vlakna.....	14
1.10 Trajnost prevlake optičkih vlakana.....	15
2 Adhezivi	17
2.1 Adhezija	18
2.2 Adsorpciona teorija lepljenja	24
2.3 Primena adheziva za optička vlakna	24
2.4 Prednosti adheziva.....	25
2.5 Klasifikacija adheziva	26
2.5.1 Opšta klasifikacija adheziva	27
2.5.2 Klasifikacija adheziva po metodi očvršćavanja.....	32
2.5.3 Klasifikacija adheziva po poreklu.....	33
2.6 Izbor adheziva za određenu primenu	34
2.7 Priprema površina pre adhezivnog spajanja materijala.....	35
2.7.1 Odmašćivanje.....	35

2.7.2	Brušenje	36
2.7.3	Hemijski predtretman	36
2.7.4	Fizički predtretman	36
2.8	Poboljšanje adhezije	37
2.8.1	Pripremanje površina	37
2.9	Adhezivni spojevi.....	39
2.9.1	Otkaz adhezivnih spojeva	41
3	Polimerne blende	44
3.1	Mešljive blende	47
3.2	Funkcionalne polimerne blende	49
3.3	Proces umešavanja i uloga kompatibilizera	51
3.3.1	Reologija polimernih blendi	51
4	Kalemljenje polimera	52
4.1	Načini sinteze kalemljenih kopolimera.....	53
4.1.1	Hemijski inicirano kalemljenje	53
4.2	Faktori koji utiču na kontrolu kalemljenja	62
4.2.1	Priroda polimernog lanca.....	62
4.2.2	Efekat monomera.....	62
4.2.3	Uticaj rastvarača	63
4.2.4	Uticaj inicijatora	63
4.2.5	Uticaj aditiva na kalemljenje	64
4.2.6	Efekat temperature	65
5	Termička degradacija polimera	66
5.1	Termička svojstva polimera	67
5.2	Termička degradacija	67
5.3	Opšti hemijski mehanizmi.....	68

5.4	Mehanizam raskidanja lanca	69
5.5	Termička degradacija određenih polimera.....	71
6	Vek trajanja industrijskih polimera	72
6.1	Ubrzano starenje.....	72
6.2	Arenijusov (Arrhenius) model predviđanja veka trajanja.....	74
6.3	Model vremensko-temperaturne superpozicije	75
7	Metode karakterizacije optičkih vlakana i adheziva.....	76
7.1	Ispitivanje hemijske strukture	76
7.1.1	Nuklearna magnetna rezonanca (NMR)	76
7.1.2	Ramanova spektroskopija	77
7.1.3	Furijeova transformacija infracrvene svetlosti	77
7.1	Ispitivanje termičkih svojstava adheziva.....	78
7.1.1	Termogravimetrijske analize u spredi sa instrumentalnim metodama..	78
7.2	Ispitivanje reoloških svojstava polimernih materijala.....	80
7.2.1	Viskozimetrija u karakterisanju adheziva.....	80
7.3	Ispitivanje mikrostrukture adheziva	81
7.3.1	Svetlosna mikroskopija.....	81
7.3.2	Skenirajuća elektronska mikroskopija (SEM)	82
7.3.3	Analiza slike u karakterizaciji adheziva	83
7.3.4	Voronojev dijagram i Delajeva triangulacija kao sredstvo karakterizacije materijala.....	85
7.4	Ispitivanje mehaničkih svojstava polimernih materijala.....	87
7.4.1	Nanoindentacija u cilju ispitavanja nanomehaničkih svojstava	87
7.4.2	Ispitivanje polimernih materijala na istezanje	90
8	Primena metode konačnih elemenata (MKE) u inženjerstvu adheziva.....	93
8.1	Elastično i elasto-plastično ponašanje materijala u proračunima MKE.....	96

8.2 Programski paket za proračune MKE – Abaqus	98
8.2.1 Pre i post procesiranje – Abaqus/CAE.....	99
8.2.2 Moduli programskog paketa Abaqus/CAE.....	102
8.3 Skripte Python za programske pakete Abaqus	103
8.3.1 Funkcionisanje skripti u Abaqus interfejsu	105
EKSPERIMENTALNI DEO	108
9 Uvod	108
10 Korišćeni materijali.....	108
11 Priprema adheziva na bazi EVA kopolimera sa različitim sadržajem VA	109
12 Priprema adheziva na bazi fizičke blende EVA/PMMA	110
13 Priprema adheziva na bazi modifikovane blende sa EVA-g-PMMA	110
14 Priprema kompatibilizera za polimernu blendu EVA/PMMA kontrolisanom „živom” polimerizacijom	111
15 Proces nanošenja adheziva na optička vlakna	116
16 Metode karakterizacije.....	119
16.1 FTIR spektroskopija	119
16.2 NMR spektroskopija.....	119
16.3 Raman spektroskopija	119
16.4 Optička mikroskopija	119
16.5 SEM mikroskopija.....	120
16.6 Analiza slike	120
16.7 Viskozimetrija	120
16.8 Termička analiza.....	121
16.9 Nanoindentacija	121
16.10 Određivanje mehaničkih svojstava istezanjem.....	121
REZULTATI I DISKUSIJA	122

17	Karakterizacija optičkih vlakana.....	122
17.1	Određivanje hemijskog sastava prevlake optičkog vlakna uz pomoć ATR-FTIR analize	122
17.2	Određivanje geometrijskih karakteristika optičkog vlakna	123
17.3	Određivanje mehaničkih karakteristika optičkog vlakna	125
18	Testiranje adheziva na bazi različitog sadržaja vinil-acetata.....	128
18.1	Predložen metod za testiranje mehaničkih svojstava kontakta prevlaka optičkog vlakna – adheziv	130
18.2	Primena numeričkog modela konačnih elemenata za testiranje adhezije EVA kopolimera.....	134
19	Karakterisanje adheziva na bazi polimerne blende EVA/PMMA	136
19.1	Karakterizacije hemijske strukture FTIR spektroskopijom.....	139
19.2	Određivanje inicijalnih centara kalemljenja NMR spektroskopijom	140
19.3	Određivanje stepena kalemljenja.....	143
19.3.1	Određivanje stepena kalemljenja na osnovu FTIR spektroskopije .	144
19.3.2	Određivanje površinskog udela kalemljenog polimera analizom slike	145
19.3.3	Određivanje stepena kalemljenja NMR spektroskopijom.....	146
19.4	Uticaj hemijske strukture i interakcija polimeranih lanaca na viskoznost	147
19.5	Efekat kompatibilizacije praćen u izdvajanja faza prilikom očvršćavanja rastvora polimerne blende	151
19.6	Ugao kvašenja kao mera hemijskih interakcija u polimernim blendama EVA/PMMA.....	153
19.7	Morfološka karakterizacija	153
19.7.1	Analiza slike u karakterizaciji morfologije	154
19.7.2	Voronoevi dijagrami i Delanijeva triangulacija u karakterizaciji pora adheziva	162

19.8	DSC analiza adheziva na bazi EVA/PMMA blende	165
19.9	Određivanje mikro i nanomehaničkih svojstava adheziva na bazi EVA/PMMA polimernih blendi.....	166
19.10	Metoda konačnih elemenata u analizi mikromehaničkih svojstava polimernih blendi EVA/PMMA	169
19.10.1	Parametarska analiza u određivanju uticaja poroznosti na mikromehanička svojstva adheziva.....	178
20	Kontrolisanje adhezivnosti dužinom bočnih lanaca kalemljenog EVA-g-PMMA polimera.....	180
20.1	Karakterizacija hemijske strukture FTIR analizom.....	181
20.2	Karakterizacija strukture Raman analizom.....	183
20.3	Mikrografska analiza sintetisanih kalemljenih polimera EVA-g-PMMA „živom” polimerizacijom	185
20.4	Adhezivna svojstva kontrolisano kalemljenih polimera G8020 i G6040189	
21	Termička stabilnost adheziva za optička vlakna.....	191
21.1	Morfološke promene nakon ubrzanog starenja	191
21.2	Analiza slike morfoloških promena termički tretiranih adheziva	194
21.3	Termička stabilnost adhezivnih svojstava materijala na bazi EVA kopolimera.....	195
21.4	FTIR analiza hemijskih promena nakon termičkog starenja	198
21.5	Sadržaj acetatnih grupa u polimernim adhezivima nakon starenja	200
21.6	Termogravimetrija kuplovana sa masenom spektroskopijom (TG-MS) u ispitivanju termičke stabilnosti adheziva.....	202
21.7	Termo-gravimetrijska analiza kontrolisano kalemljenih polimera G8020 i G6040	208
	Zaključak	211
	Literatura.....	216

Spisak slika:

Slika 1.1 Osnovna struktura optičkog vlakna ¹⁸	5
Slika 1.2 Klasifikacija optičkih vlakana prema modovima prenosa ¹⁸	7
Slika 1.3 Šema procesa dobijanja optičkog vlakna iz predoblika ²⁸	9
Slika 1.4 Zatezna čvrstoća optičkih vlakna sa zaštitnom prevlakom i bez zaštitne prevlake (Ispitivanja su vršena na 100 uzoraka, dužine 300 mm) ¹⁸	10
Slika 1.5 Šematski prikaz poprečnog preseka slojevitog vlakna.....	15
Slika 2.1 Šematski prikaz osnovnih strukturnih komponenata dva predmeta povezanih adhezivom.....	17
Slika 2.2 Šematski prikaz mesta dejstva adhezije i kohezije, odnosno lokacija adhezionih i kohezionih sila ⁴³	19
Slika 2.3 Izgled kapi adheziva nanete na površinu predmeta sa: a) malom i b) velikom površinskom energijom ⁴³	20
Slika 2.4 Šematski prikaz sila površinskog napona i ugla kvašenja kapljive tečnosti na supstratu ⁴³	20
Slika 2.5 Šematski prikaz vezivanja adheziva za površinu poroznog materijala mehaničkom adhezijom ³⁸	21
Slika 2.6 Šematski prikaz specifične adhezije na podlogu kao posledica uspostavljanja hemijske veze ³⁸	22
Slika 2.7 Šematski prikaz rezultata interakcije dipola molekula adheziva i podloge i nastajanje elektrostatičkih privlačnih sila ³⁸	23
Slika 2.8 Vodonične veze između hidroksilnih grupa na površini koja se lepi i hidroksilnih grupa u strukturi adheziva ³⁸	23
Slika 2.9 Šematski prikaz adsorpcije makromolekula veziva za podlogu ¹⁸	24
Slika 2.10 Opšta strukturalna formula alkil-akrilata, komonomera koji se koristi u proizvodnji akrilatnih adheziva	30
Slika 2.11 Klasifikacija adheziva prema poreklu ⁴³	33
Slika 2.12 Šematski prikaz poboljšanja adhezije ⁴³	37
Slika 2.13 Prikaz funkcionalizacije neorganskih površina organosilanima	39
Slika 2.14 Šematski prikaz tipičnih sila u adhezionim spojevima	40
Slika 2.15 Šematski prikaz vrsta adhezionih spojeva ⁴⁵	40
Slika 2.16 Šematski prikaz vrsta adhezionih ispuna ⁴⁵	41

Slika 2.17 Šematski prikaz vrsta loma adhezivnih spojeva ⁴³	43
Slika 3.1 Morfologija blende u zavisnosti od relativne količine jedne komponente.....	44
Slika 3.2 Različiti tipovi faznih dijagrama rastvora polimera sa temperaturama razdvajanja faza; osenčena površina označava dvofaznu oblast rastvora polimera	46
Slika 3.3 Zavisnost Gibbsove energije od sastava pri $p,T = \text{const}$ (krive 1-3); kriva 4 – binodalna, kriva 5 – spinodalna kriva.....	46
Slika 3.4 Vrednosti T_g blende u zavisnosti od sastava blende.....	48
Slika 3.5 Zavisnost T_g blende od sastava blende; a) polimeri se jače vezuju sami sa sobom nego međusobno; b) polimeri se jače vezuju između sebe nego sami sa sobom	48
Slika 3.6 Tipična klasifikacija polimernih blendi.....	49
Slika 3.7 Variranje svojstava polimerne blende sa sastavom dva polimera A i B u različitim slučajevima: a) aditivna linije – kompatibilne komponente, b) nekompatibilne komponente – pogoršavanje svojstava, c) delimično poboljšanje svojstava i d) sinergistični efekat	50
Slika 4.1 Šematski prikaz načina modifikacije polimera	53
Slika 4.2 Promene slobodne energije ($\Delta G^{\circ}_{298} /(\text{kcal/mol})$) i relativne vrednosti za K_{ATRP} za homolitičko kidanje veze alkil-bromida izvedene iz DFT proračuna (<i>Density functional theory</i> – funkcionalna teorija gustine) na 25 °C u poređenju sa metil-2-bromopropionatom ($K_{\text{ATRP}}=1$) ⁶⁷	59
Slika 4.3 ATRP konstante brzine aktivacije ($\text{u M}^{-1} \text{ s}^{-1}$) za različite ligande sa etil-2-bromoizobutiratom u prisustvu CuBr u acetonitrilu na 35 °C.....	60
Slika 4.4 Vrednosti za konstante aktivacije ($\text{u M}^{-1} \text{ s}^{-1}$) u ATRP za različite inicijatore sa CuX/PMDETA u MeCN na 35 °C [49]	61
Slika 5.1 Povratna sprega ciklusa energije prilikom sagorevanja polimera	66
Slika 5.2 Opšti mehanizmi degradacije polimera.....	68
Slika 5.3 Reakcije depolimerizacije: (a) intramolekularni H transfer, (b) inermolekularni H transfer, i (c) raskidanje lanaca	70
Slika 6.1 Promene u svojstvu sa vremenom, na tri temperature ispitivanja.....	74
Slika 6.2 Arenijusov dijagram	75
Slika 6.3 Princip izrade master-zbirne krive kroz vremensko-temperaturnu superpoziciju	75
Slika 7.1 Proces prikupljanja informacija o snimanom objektu	84

Slika 7.2 Euklidska mapa rastojanja (desno) na primeru očvrslih rastvora nekompatibilne polimerne blende EVA/PMMA (levo)	85
Slika 7.3 Voronojev dijagram nacrtan od strane Renea Dekarta i njegova rekalkulacija prikazom žutih voronojevih regiona, sa dvojnom Delanijevom triangulacijom (plave linije) ¹¹⁵	87
Slika 7.4 Šematski prikaz: a) postupka indentacije u preseku i b) prikaz tipične krive .	89
Slika 7.5 Šematski prikaz mašine za ispitivanje istezanjem.....	91
Slika 7.6 Eksperimentalni dijagram zatezanja delimično kristaliničnog polimera	92
Slika 8.1 Jednodimenzionalni i dvodimenzionalni domen i aproksimacija konačnim elementima.....	95
Slika 8.2 Položaj integracionih tačaka u konačnim elementima: redukovana (a) i puna integracija (b).....	96
Slika 8.3 Komponente glavnog prozora programskega paketa Abaqus/CAE	100
Slika 8.4 Komponente prozora za prikaz rezultata u Abaqusu 6.14 CAE u vizualizacionom modulu.....	102
Slika 8.5 Naredbe <i>Abaqus Scripting Interface</i> i <i>Abaqus/CAE</i>	105
Slika 8.6 Koraci koji prate izvršenje numeričke simulacije (proračuna) u Abaqusu ...	107
Slika 13.1 Sokslet (<i>Soxhlet</i>) ekstrakcija homopolimera PMMA acetonom iz <i>s</i> -EVA-g-PMMA sintetisan polimerizacijom preko slobodnih radikala.....	111
Slika 14.1 Prečišćavanje monomera MMA destilacijom u cilju uklanjanja inhibitora i PMMA polimera.....	113
Slika 14.2 Prečišćavanje soli CuCl za korišćenje kao liganda u „živoj” polimerizaciji	114
Slika 14.3 Hidroliza EVA kopolimera u suvim uslovima u inertnoj atmosferi azota sa rastvorom NaOH/EtOH u refluksu uz mešanje	114
Slika 14.4 Sinteza makroinicijatora: a) rastvaranje hidrolizovane EVAOH, b) hlađenje rastvora u ledenom kupatilu, c) finalna faza reakcije pre taloženja	115
Slika 14.5 Kontrolisano kalemljenje sa praćenjem stepena konverzije MMA, ekstrakcijom definisane zapremine reakcione smeše i taloženjem u metanolu.....	116
Slika 15.1 Aparatura za nanošenje adheziva na optička vlakna sa zadatim parametrima: temperatura grejnog fluida, aksijalne i radijalne brzine	117
Slika 15.2 Aparatura korišćenja u procesu nanošenja adheziva na optičko vlakno	118
Slika 17.1 Poređenje FTIR spektara korišćenih optičkih vlakana.....	123

Slika 17.2 Deo optičkog vlakna: a) sa prevlakom na levoj strani, i ostatkom degradirane prevlake na sredini, i b) ogoljeno stakleno vlakno korišćeno za određivanje geometrijskih karakteristika	124
Slika 17.3 SEM slike poprečnog preseka optičkog vlakna SFM 28+	125
Slika 17.4 Dijagram nanoindentacije za dva optička vlakna sa najboljim i najlošijim mehaničkim karakteristikama.....	126
Slika 17.5 Lom optičkog vlakna: a) na mikrozateznoj kidalici, b) pod optičkim mikroskopom nakon testiranja	127
Slika 18.1 Optička vlakna spojena adhezivom.....	129
Slika 18.2 (a) SEM slike kontaktne površine između adhezivnog spoja i optičkog vlakna, (b) bliži pogled na uniformnost premaza adheziva, (c) površinski prikaz urađen na slici (b)	130
Slika 18.3 Optička vlakna pripremljena za test na mikromehaničkoj kidalici	130
Slika 18.4 Testiranje adhezivnosti: a) u kidalici, i b) lom adheziva pod optičkim mikroskopom.....	131
Slika 18.5 SEM slika kombinovanog adheziono-kohezionog loma adheziva kopolimera EVA sa 40% VA, primjenjen kao 20 mas.% rastvor.....	132
Slika 18.6 Tipovi dijagrama adhezivnog testa na kidalici za adhezive: a) Elvax 40w, 15% rastvor, b) Elvax 410, 15% rastvor.....	133
Slika 18.7 Granični uslovi uvedeni u simulaciji sa konačnim elementima	135
Slika 18.8 Raspodela smicajnog napona (a) i glavne deformacije (b)	135
Slika 18.9 Poređenje sila dobijenih iz eksperimentalnog testa i numeričke analize za Elvax 410, 20 vol.%	136
Slika 19.1 Poređenje FTIR spektara polaznih polimera (EVA, PMMA) i dobijenih adheziva: fizička polimerna blenda (EVA/PMMA), modifikovana blenda (<i>s</i> -EVA- <i>g</i> -PMMA) i prečišćen kalemljeni polimer EVA- <i>g</i> -PMMA	140
Slika 19.2 ^{13}C NMR spektar EVA- <i>g</i> -PMMA i <i>ex</i> -PMMA komponente.....	141
Slika 19.3 ^1H NMR spektri EVA- <i>g</i> -PMMA i <i>ex</i> -PMMA komponenata.....	142
Slika 19.4 Određivanje udela PMMA kao stepena kalemljenja i čistoće PMMA homopolimera: a) FTIR spektar prečišćenog EVA- <i>g</i> -PMMA, PMMA homopolimera i EVA kopolimera, b) kalibraciona kriva za određivanje udela PMMA u EVA/PMMA polimernih blendi.....	145

Slika 19.5 SEM slike površina: a) <i>s</i> -EVA-g-PMMA sa maskom korišćenom u analizi slike za određivanje površinskog udela kalemljenog polimera u polimernoj blendi, i b) prečišćen kalemljeni polimer EVA-g-PMMA od PMMA homopolimera sa maskom korišćenom za analizu slike.....	146
Slika 19.6 Integracija površina pika za EVA i PMMA segmente za izračunavanje stepena kalemljenja iz NMR spektra prečišćenog EVA-g-PMMA.....	147
Slika 19.7 Viskozimetar po Ubelodeu korišćen za merenje viskoznosti polimernih adheziva i polimernih blendi	148
Slika 19.8 Granični viskozitetni broj na 25 °C u hloroformu: prečišćen EVA-g-PMMA, <i>s</i> -EVA-g-PMMA), EVA kopolimer, EVA/PMMA, ekstrahovani homopolimer PMMA (<i>ex</i> -PMMA), komercijalni PMMA (PMMA)	150
Slika 19.9 (I) Očvršćavanje rastvora polimernih blendi: a) fizička polimerna blenda EVA/PMMA, b) <i>s</i> -EVA-g-PMMA, (II) moguće interakcije za: c) EVA/PMMA, e) <i>s</i> -EVA-g-PMMA, (III) Euklidska mapa rastojanja urađena u Image ProPlus morfološkim filterom na 4. stupnju procesa očvršćavanja: d) EVA/PMMA, i f) <i>s</i> -EVA-g-PMMA.	152
Slika 19.10 Ugao kvašenja adheziva na bazi: EVA kopolimera, fizičke polimerne blende, i modifikovane blende sa kalemljenim EVA-g-PMMA polimerom (<i>s</i> -EVA-g-PMMA).....	153
Slika 19.11 SEM slike poprečnog preseka adheziva: a) EVA/PMMA, i b) <i>s</i> -EVA-g-PMMA	154
Slika 19.12 Analiza slike poprečnog preseka adheziva: a) statistički histogram za EVA/PMMA, b) statistički histogram za <i>s</i> -EVA-g-PMMA, c) maska korišćena u analizi za EVA/PMMA i d) maska korišćena za <i>s</i> -EVA-g-PMMA.....	155
Slika 19.13 Statistička raspodela parametara koji opisuju poroznost adheziva na bazi EVA/PMMA i <i>s</i> -EVA-g-PMMA	157
Slika 19.14 Hausdorfova dimenzija urađena na osnovu SEM slika mikrostrukture adheziva EVA/PMMA i <i>s</i> -EVA/PMMA.....	159
Slika 19.15 Euklidska mapa rastojanja urađena na osnovu SEM slika mikrostrukture adheziva EVA/PMMA i <i>s</i> -EVA/PMMA.....	160
Slika 19.16 Površinska mapa mikrostrukture za : a) fizičku polimernu blendu, i b) <i>s</i> -EVA/PMMA.....	160

Slika 19.17 Slike tamnog polja uz korišćenje barijernog filtera OG1, koje prikazuju film iz rastvora debljine 20 μm za: a) Elvax 410, b) EVA/PMMA, c) <i>s</i> -EVA/PMMA, i d) EVA-g-PMMA kalemljeni polimer.....	161
Slika 19.18 Voronojevi dijagrami koji predstavljaju Voronojeve površi sa centrima koji odgovaraju porama u adhezivima na bazi EVA/PMMA i <i>s</i> -EVA/PMMA	163
Slika 19.19 Delanijeva triangulacija u cilju izračunavanja rastojanja između centara pora u adhezivima EVA/PMMA i <i>s</i> -EVA-g-PMMA	164
Slika 19.20 DSC krive za filmove iz rastvora: PMMA, EVA, EVA/PMMA fizičku blendu i modifikovanu blendu <i>s</i> -EVA-g-PMMA	166
Slika 19.21 Ispitivanje adheziva za optička vlakna na bazi: a) fizičke polimerne blende EVA/PMMA, i b) <i>s</i> -EVA-g-PMMA	167
Slika 19.22 Optička vlakna nakon ispitivanja adhezivnosti, snimljena na optičkom mikroskopu: a) EVA/PMMA fizička blenda i b) <i>s</i> -EVA-g-PMMA	168
Slika 19.23 (a) Dijagrami nanoindentacije dobijenih adheziva i (b) ubod nanoindentera na površini <i>s</i> -EVA-g-PMMA	169
Slika 19.24 Karakterističan deo adheziva analiziran u numeričkom modelu u cilju dobijanja raspodele napona u adhezivu u zavisnosti od njegove strukture i svojstava	170
Slika 19.25 Model konačnih elemenata poroznih adheziva izloženih smicanju	171
Slika 19.26 Korišćeni modeli konačnih elemenata za: a) <i>s</i> -EVA-g-PMMA i b) EVA/PMMA.....	171
Slika 19.27 Dijagrami zavisnosti napona smicanja od relativne deformacije polimernih blendi EVA/PMMA i <i>s</i> -EVA-g-PMMA	174
Slika 19.28 Raspodela ekvivalentnog fon Misesovog napona za: a) <i>s</i> -EVA-g-PMMA i b) EVA/PMMA	174
Slika 19.29 Maske dobijene iz analize slike koje su korišćene za uspostavljanje Python skripti za Abaqus u cilju formiranja realnih delova strukture za numeričku simulaciju	175
Slika 19.30 Mreža konačnih elemenata tipa CPE4 korišćenih u numeričkoj simulaciji realne strukture adheziva EVA/PMMA i <i>s</i> -EVA-g-PMMA	175
Slika 19.31 Formiranje geometrije iz realne strukture fizičke blende EVA/PMMA koja sadrži 4x4 jediničnih celija	176

Slika 19.32 Deformisan oblik dela mikrostrukture fizičke polimerne blende EVA/PMMA.....	177
Slika 19.33 Deformisan oblik dela mikrostrukture adheziva <i>s</i> -EVA- <i>g</i> -PMMA	177
Slika 19.34 Deformisan oblik dela mikrostrukture „mirror“ dela fizičke polimerne blende EVA/PMMA	177
Slika 19.35 Poređenje eksperimentalnih i numeričkih rezultata	178
Slika 19.36 Ispitivanje uticaja prečnika pora na mikromehanička svojstva adheziva EVA/PMMA korišćenjem CPE4 elemenata	179
Slika 19.37 Uticaj prečnika pore na maksimalni napon smicanja i modul smicanja za materijal na bazi fizičke polimerne blende EVA/PMMA	179
Slika 19.38 Uticaj poroznosti na modul i maksimalni napon smicanja za adheziv na bazi EVA/PMMA	180
Slika 20.1 FTIR spektri početnog EVA kopolimera, delimično hidrolizovog EVA kopolimera, makroinicijatora EVACl, kalemljenog polimera G8020.....	181
Slika 20.2 Promene strukture prilikom kalemljenja polimera G8020 praćene FTIR spektroskopijom	182
Slika 20.3 Konverzija monomera MMA u kalemljeni polimer G8020 praćena odnosom pikova 1021/1738 i 1070/1738 cm ⁻¹	183
Slika 20.4 Raman spektri početnog EVA kopolimera, delimično hidrolizovanog EVA kopolimera, makroinicijatora EVACl, kalemljenih polimera G8020 i G6040	184
Slika 20.5 SEM slika filma polimera G8020 (a) i G6040 (b) iz rastvora toluena.....	186
Slika 20.6 Slika sa optičkog mikroskopa urađena metodom: (I) propuštene svetlosti: a) G8020, b) G6040, (II) tamnog polja uz korišćenje barijernog filtera OG1: c) G8020, d) G6040, (III) erozivni filter za izdvajanje sfernih zrna uradjen u Image ProPlus na slikama tamnog polja: e) G8020, i f) G6040	187
Slika 20.7 Blaga autofluorescencija polimera sa acetatnim grupama: a) fizička blenda EVA/PMMA, b) kalemljeni polimer G8020, i c) kalemljeni polimer G6040.....	188
Slika 20.8 Optičke slike sa propuštenom svetlošću koje pokazuju razlike u mikrostrukturi i poroznosti tankih filmova polimernih blendi izlivenih iz rastvora sa 1% kalemljenog polimera: a) kompatibilizer G8020, b) površinski izgled slike a), c) kompatibilizer G6040, i d) površinski izgled slike c)	189

Slika 20.9 Zavisnost sile od deformacije adhezivnog testa optičkih vlakana sa adhezivima na bazi kontrolisano kalemljenih polimera G8020 i G6040	190
Slika 20.10 Adheziono-koheziono popuštanje adheziva G6040.....	190
Slika 20.11 Adheziono-koheziono popuštanje adheziva G8020.....	191
Slika 21.1 SEM slike termički tretiranih filmova iz rastvora kopolimera EVA sa 40% VA: a) bez tretmana, b) nakon 60 sati na 60 °C, c) nakon 120 sati na 60 °C	192
Slika 21.2 SEM slike termički tretiranih filmova iz rastvora kopolimera EVA sa 18% VA: a) bez tretmana, b) nakon 60 sati na 60 °C, c) nakon 120 sati na 60 °C	192
Slika 21.3 SEM slike termički tretiranih filmova iz rastvora fizičke blende EVA/PMMA: a) bez tretmana, b) nakon 60 sati na 60 °C, c) nakon 120 sati na 60 °C.....	192
Slika 21.4 SEM slike termički tretiranih filmova iz rastvora <i>s</i> -EVA-g-PMMA: a) bez tretmana, b) nakon 60 sati na 60 °C, c) nakon 120 sati na 60 °C.....	193
Slika 21.5 SEM slike termički tretiranih filmova iz rastvora prečišćenog EVA-g-PMMA: a) bez tretmana, b) nakon 60 sati na 60°C, c) nakon 120 sati na 60°C.....	193
Slika 21.6 Adhesioni test za termički tretirana optička vlakna sa adhezivima: a) EVA adhezivi (18 i 40 % VA) pre i nakon ubrzanog starenja na 60°C nakon 60 i 120 sati, b) fizičke polimerne blende EVA/PMMA, modifikovane blende sa EVA-g-PMMA kompatibilizerom (<i>s</i> -EVA-g-PMMA), i prečišćenim EVA-g-PMMA.....	196
Slika 21.7 Promene u mehanizmu adhezivnog loma prečišćenog EVA-g-PMMA kao adheziva za optička vlakna pre tretmana (0 sati) i nakon 60 i 120 sati termičkog tretmana na 60 °C	197
Slika 21.8 Slike sa optičkog mikroskopa adhezivno-kohezivnog loma adheziva na bazi fizičke polimerne blende EVA/PMMA pre tretmana na 60 °C i nakon 60 i 120 sati ..	198
Slika 21.9 Deo FTIR spektra koji odgovara –O-H vibracijama za: a) Elvax 410 (18% VA), b) EVA/PMMA, c) <i>s</i> -EVA-g-PMMA, i d) EVA-g-PMMA, podvrgnuti ubrzanom starenju na 60°C tokom 60 i 120 sati.....	199
Slika 21.10 FTIR spektri koji pokazuju karbonilni region adheziva: a) Elvax 410 (18% VA), b) EVA/PMMA, c) <i>s</i> -EVA-g-PMMA, i d) EVA-g-PMMA, nakon ubrzanog starenja na 60°C tokom 60 i 120 sati.....	200
Slika 21.11 Koncentracija sirćetne kiseline u vodenom rastvoru termički starenih uzoraka (izražena u nanogramima CH ₃ COOH po težini adheziva) u funkciji vremena starenja na 60 °C.....	201

Slika 21.12 TG/DTG dijagrami netretiranih i termički tretiranih komponenata adheziva: EVA kopolimer, fizička polimerna blenda, komercijalni PMMA, <i>s</i> -EVA-g-PMMA i prečišćen EVA-g-PMMA.....	204
Slika 21.13 (I) TG dijagrami tretiranih adheziva: a) Elvax 410 (18% VA), b) EVA/PMMA, c) <i>s</i> -EVA-g-PMMA; (II) DTG dijagrami: d) Elvax 410 (18% VA), e) EVA/PMMA, i f) <i>s</i> -EVA-g-PMMA.....	204
Slika 21.14 TG-MS spektri za adhezive: EVA kopolimera (18 % VA), fizičke blende EVA/PMMA, <i>s</i> -EVA-g-PMMA sa praćenjem jedinjenja degradacije: a) sirćetna kiselina, b) metan, c) voda, d) etan, e) ugljen dioksid, f) MMA, g) 2,4-pentadiona....	206
Slika 21.15 TG dijagrami EVA kopolimera, komercijalnog PMMA, delimično hidrolizovanog EVA kopolimera – EVAOH, makroinicijatora EVACl, kalemljenih polimera G8020 i G6040	208
Slika 21.16 DTG dijagrami za komponenata	209
Slika 21.17 DSC krive sintetisanih uzoraka i komercijalnih polimera.....	210

Spisak tabela:

Tabela 2.1 Prikaz različitih sila adhezije i dužine veze kod adheziva.....	22
Tabela 2.2 Primena adheziva za spajanje različitih vrsta materijala	34
Tabela 4.1 Vrednosti za K_{ATRP} merene u acetonitrilu (CH_3CN) na 22 °C [49].....	56
Tabela 10.1 Fizičko hemijska svojstva EVA kopolimera	109
Tabela 17.1 Prečnici optičkog vlakna dobijeni analizom slike sa optičkog mikroskopa	124
Tabela 17.2 Vrednosti kontaktne čvrstoće i tvrdoće polimerne prevlake ispitivanih optičkih vlakana pre nanošenja adheziva, određenih iz nanoindentacionih merenja... ..	126
Tabela 17.3 Mehaničke karakteristike optičkih vlakana	128
Tabela 18.1 Sile popuštanja adheziva dobijene testom na istezanje	131
Tabela 18.2 Mehaničke i fizičke karakteristike EVA kopolimera (Elvax 40w and Elvax 410) [133]	134
Tabela 19.1 Statistički podaci karakterisanja pora, dobijenih analizom slike u Image ProPlus programu	156
Tabela 19.2 Statistički podaci raspodele mikrostrukturnih parametara	158
Tabela 19.3 Podaci opisne statistike distribucije Voronojevih površi.....	163
Tabela 19.4 Podaci opisne statistike distribucije rastojanja između centara pora.....	165
Tabela 20.1 Opis tipičnih Raman pomeraja za EVA kopolimer	185
Tabela 20.2 Ugao kvašenja čistih kompatibilizera G8020/G6040 i kompatibilizovanih blendi EVA/PMMA.....	188
Tabela 21.1 Statistički rezultati karakteristika poroznih adheziva pre i nakon termičkog starenja na 60 °C	195
Tabela 21.2 Temperaturne promene i entalpije procesa degradacije iz DSC-TGA dijagrama	205
Tabela 21.3 Entalpije endotermnih prelaza i termičke degradacije.....	210
Tabela 21.4 Jačine hemijskih veza	210

UVOD

Optička vlakna se transportuju i skladište na kalemima te je način njihovog pakovanja od izuzetnog značaja za očuvanje funkcionalnosti. U nekim slučajevima u uslovima primene, vlakna se odmotavaju velikim rotacionim brzinama sa kalema, što dovodi do pojave značajnih centrifugalnih sila koje teže da poremete poredak slojeva vlakana. Iz navedenog razloga, optička vlakna se fiksiraju na kalemima korišćenjem adheziva koji treba da zadovolji određene zahteve. Dodatak sloja adheziva na površinu optičkog vlakna povlači nova pitanja na koja se treba fokusirati u istraživanju. Jedno od njih je da li adhezionne sile na kontaktnoj površini vlakana i adheziva omogućavaju kontrolisano odmotavanje vlakana bez prekida informacija sa očuvanjem uređene strukture ostatka vlakana.

Iz tog razloga, adhezionna čvrstoća korišćenih lepkova ispitana je za utvrđivanje međupovršinske smicajne čvrstoće [1, 2, 3]. Međupovršinska smicajna čvrstoća se može dobiti metodom mikrokapljice [4], testom izvlačenja vlakna koje se primenjuje kod termoplastičnih kompozita za utvrđivanje adhezije stakla na polimernu matricu [5, 6]. Sve ove metode se mogu koristiti za merenje adhezivnosti staklenog optičkog vlakna na polimernu matricu. S obzirom na to da se optičko vlakno sastoji od staklenog jezgra i polimernog omotača, to je dovelo do potrebe za razvojem nove metode za merenje adhezije između optičkog vlakna i sloja adheziva.

Kopolimer na bazi etilena i vinil-acetata (EVA) ima dug životni vek i generalno izdržava velike temperaturne skokove [7, 8, 9]. EVA kopolimeri su široko rasprostranjeni adhezivi a najčešće se primenjuju u formi rastopa za različite vrste supstrata (metal, drvo, papir, koža i plastika). Kopolimer EVA, poznat kao gumoliki materijal, dobar je adheziv za optička vlakna, čija adhezivna i termička svojstva zavise od sadržaja vinil-acetata (VA) [10], koji je uzrok smanjene termičke stabilnosti [11]. Homopolimer poli(metil-metakrilat) (PMMA) se, takođe, koristi kao adheziv, s tim što se nije koristio kao adheziv za optička vlakna iz razloga što poseduje veliku zateznu čvrstoću u odnosu na EVA kopolimer i dovodi do pucanja samog optičkog vlakna. PMMA je jedan od lako dostupnih polimera koji ima dobro kvašenje, što je od velikog uticaja na adhezivna svojstva [12]. Krtost PMMA se može smanjiti dodatkom nekog

gumolikog materijala poput EVA kopolimera ili kopolimerizacijom, u odnosu na koji ima bolju termičku stabilnost.

U okviru ovog istraživanja korišćeni su adhezivi za optička vlakna na bazi EVA kopolimera, i polimerne blende EVA/PMMA. Umešavanje polimera je jednostavna i praktična tehnika koja se koristi za dobijanje materijala sa poboljšanim mehaničkim i hemijskim svojstvima. Dobijanjem adheziva na bazi polimerne blende EVA/PMMA utiče na smanjenje cene adheziva, a takođe postiže se poboljšanje termičke stabilnosti adheziva [13]. Ispitivanja kompatibilnosti i mešljivost polimera je od velikog značaja u cilju sagledavanja uticaja na mehanička svojstva polimerne blende u odnosu na čiste komponente [14]. Kako se oba polimera koriste kao adhezivi u optičkoj industriji, ispitivanje adhezivnosti blende je od velikog je značaja kako sa aspekta određivanja svojstava takve blenda, tako i sa aspekta definisanja metoda modifikacije u cilju poboljšanja istih u uslovima primene.

Modifikacija EVA kopolimera izvršena je sa ciljem poboljšanja mešljivosti i adhezivnih svojstava fizičke polimerne blende EVA/PMMA. Sinteza kompatibilizera kontrolisanim kalemljenjem reakcijom „žive” polimerizacije omogućava kontrolu dužine bočnih lanaca PMMA na EVA kopolimeru. Dodatkom kalemljenog kopolimera se modificuje EVA/PMMA blenda u cilju poboljšanja mešljivosti i mehaničkih svojstava [15, 16, 17]. Dužina bočnih lanaca kalemljenih polimera utiče na adhezivnost sa optičkim vlaknom, što predstavlja mogućnost predviđanja adhezivnih svojstava kalemljenih polimera promenom parametara „žive” polimerizacije. Efekat kompatibilizacije kalemljenih polimera dobijenih kontrolisanom polimerizacijom zavisi od dužine lanaca koji uspostavljaju interakcije sa nekompatibilnim fazama EVA kopolimera i PMMA homopolimera. Praćen je efekat promene strukture dodatkom jednog polimera drugom i ispitivanjem mikrostrukture i adhezivnih svojstava. Bilo je neophodno da se odredi optimalna vezivna čvrstoća između optičkog vlakna i adheziva, kao i njena stabilnost nakon termičkog starenja. Za postizanje hemijske kompatibilnosti, određuje se hemijski sastav završnog premaza optičkog vlakna.

Cilj ove doktorske disertacije je bio izbor pogodnog adheziva za optička vlakna i određivanje adhezije između vlakna i adheziva. U tom smislu bilo je neophodno razviti pouzdanu i brzu metodu eksperimentalnog merenja uticaja sloja adheziva na mehanička svojstva spojenih vlakana i postupka za lakši izbor pogodnog adheziva za dato optičko

vlakno. Numerički modeli konačnih elemenata predstavljaju koristan alat koji značajno doprinosi ispitivanju uticaja komponenata adhezivnog spoja kao i uticaja poroznosti, dimenzija, oblika, i rasporeda pora na adheziju.

TEORIJSKI DEO

1 Optička vlakna

1.1 Razvoj optičkih vlakana

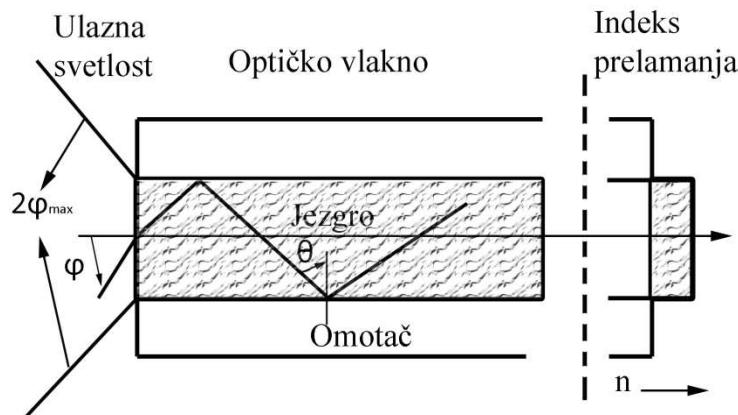
Najstariji naučni zapis koji se odnosi na prenos svetlosti kroz zatvorenu konturu se pripisuje britanskom fizičaru Džonu Tindalu (*John Tyndall*). On je 1870. godine proučavao prostiranje svetlosti kroz tanak, zakriviljeni mlaz vode [18]. Od tada, mnogi naučnici u Evropi, Americi i Japanu, a danas i u svim razvijenijim zemljama, daju doprinos proučavanju fenomena prostiranja svetlosti kroz optički transparentne materijale, uglavnom razne vrste polimera i stakala. Korišćenje stakla kao prenosnog medijuma za optičke komunikacije predloženo je u Japanu još 1936. godine [18]. Korišćenje stakla kao medijuma za optičke komunikacije prošlo je dug put, od sistema ogledala i prizmi, preko punih blokova stakla i staklenih cevi do optičkog vlakna koje se danas koristi.

Optička vlakna se mogu definisati kao provodnici elektromagnetskog zračenja (talasnih dužina od vidljivog do bliskog IC spektra [19]) duž transparentnog dielektričnog vlakna, pri čemu se provođenje zasniva na totalnoj refleksiji [20]. Da bi uspešno provodilo elektromagnetski talas, vlakno se sastoji iz omotača i jezgra koje ima nešto veći indeks prelamanja od omotača [21, 22]. Jezgro optičkog vlakna može biti izrađeno od transparentnog materijala koji može biti staklo ili polimer. Stakleno optičko vlakno se koristi za optičku komunikaciju na velikim razdaljinama, uključujući i javne veze, uz neznatne gubitke intenziteta signala koji mogu da budu 1 dB/km a i manje. Multikomponentno optičko vlakno (optičko staklo na bazi sistema $\text{Li}_2\text{O}-\text{Na}_2\text{O}-\text{K}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{SiO}_2-\text{B}_2\text{O}_3-\text{ZnO}-\text{TiO}_2-\text{BaO}-\text{Al}_2\text{O}_3$) se koristi za komunikacije na srednjim razdaljinama od 1 km do 2 km. U poređenju sa njima, polimerna optička vlakna deluju vrlo skromno sa svojom dužinom prenosa od nekoliko stotina metara, ali zato poseduju druge prednosti [23]. U poređenju sa staklenim optičkim vlaknima, komercijalna polimerna optička vlakna imaju četiri puta veće slabljenje signala [24], ali i značajne prednosti: jeftinija su, njima se lako rukuje, manje su gustine, poseduju veliku fleksibilnost, kao i otpornost na sabijanje i vibracije, lako se spajaju i međusobno i sa izvorom usled velike numeričke aperture i veliki prečnik jezgra [25, 26]. Numerička

apertura (NA) je najveći ugao (izražen u radijanima) koji upadno elektromagnetsko zračenje može da ima da bi bilo prihvaćeno u optičkom sistemu, u ovom slučaju jezgru optičkog vlakna. Zbog ovakvih prednosti, područja primene polimernih optičkih vlakana (POV) znatno se proširuju od početnih: jednostavni displeji i svetlovodi do optičkih senzora, prenosa podataka i sl.

1.2 Svojstva optičkih vlakana

Optičko vlakno se sastoji iz jezgra okruženog omotačem nižeg indeksa prelamanja od materijala jezgra. Kada svetlost uđe u oblast jezgra deo svetlosti koji je ušao pod određenim prostornim uglom će biti prenet dalje duž jezgra mehanizmom unutrašnje totalne refleksije, Slika 1.1. Kritični ugao pri kome nastaje unutrašnja totalna refleksija na prelazu jezgro-omotač zavisi od razlike indeksa prelamanja materijala od kojih su oni načinjeni i može se izvesti iz Snelovog (*Snell*) zakona [18].



Slika 1.1 Osnovna struktura optičkog vlakna¹⁸

1.3 Numerička apertura

Numerička apertura, NA, mera je efikasnosti prikupljanja svetlosti i data je sledećom jednačinom [18]:

$$NA = n_1 \sin \varphi_{\max} = \sin n_1 \Theta_c \quad (1.1)$$

gde je n_1 – indeks prelamanja jezgra, n_2 – indeks prelamanja omotača, θ – ugao refleksije na prelazu jezgro-omotač, φ – upadni ugao svetlosti, φ_{\max} – maksimalni upadni ugao svetlosti.

Sve oznake u jednačini su kao na slici 1.1, pri čemu je refleksije na prelazu jezgrovomotač. Mod u optičkom vlaknu predstavlja način, na koji se svetlosni talasi mogu prostirati kroz optičko vlakno. Takođe, mod može biti sagledan kao stojeći talas u transferzalnoj ravni optičkog vlakna. Formalnije, mod odgovara rešenju talasne jednačine, koja je izvedena iz Maksvelove (*Maxwell*) jednačine primenjene na granične uslove, koji su određeni optičkim vlaknom talasovoda. Broj modova koji mogu da se prenose kroz vlakno izračunavaju se na osnovu jednačine (1.2) [18]:

$$V = \frac{2\pi a}{\lambda} \sqrt{n_1^2 - n_2^2} \quad (1.2)$$

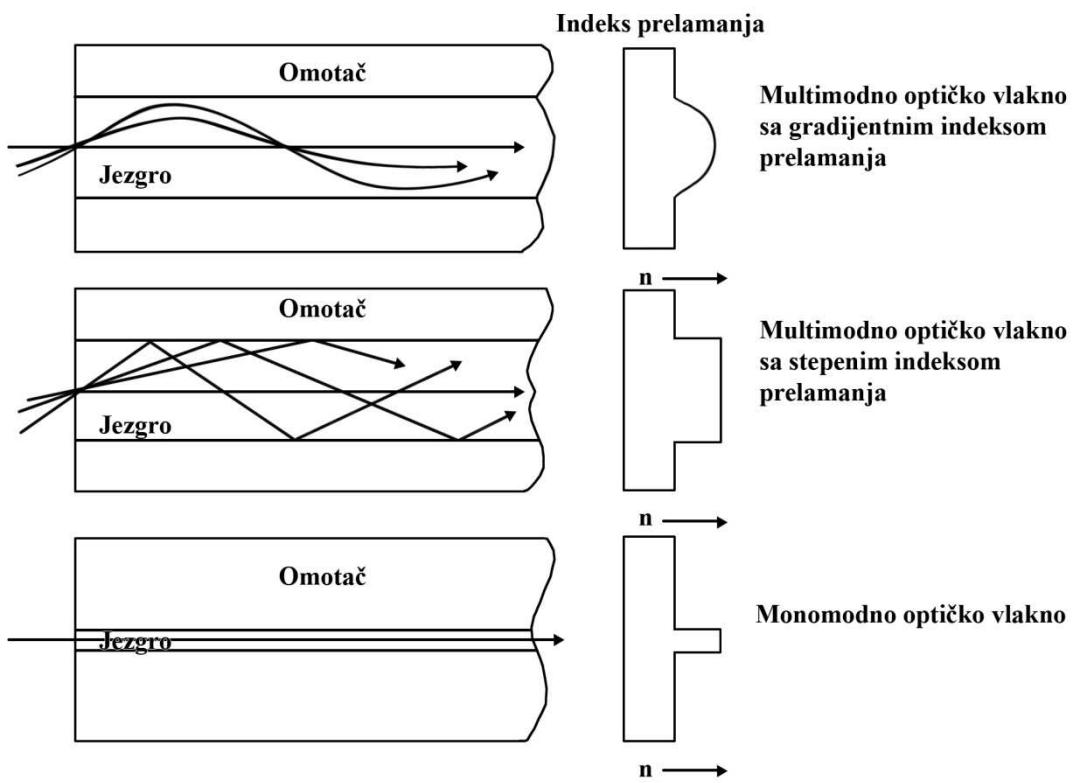
gde su:

V – broj modova;

a – poluprečnik jezgra;

λ – talasna dužina svetlosti u vakuumu,

pri čemu važe ranije date oznake, a jednačina 1.2. važi uz uslov da je indeks prelamanja jezgra (n) veći od indeksa prelamanja omotača. Optička vlakna se mogu podeliti na osnovu broja modova na monomodna i multimodna, a multimodna se mogu dalje podeliti na vlakna sa skokovitim – stepenastim prelazom indeksa prelamanja i vlakna sa gradijentnim ili postepenim prelazom indeksa prelamanja, Slika 1.2.



Slika 1.2 Klasifikacija optičkih vlakana prema modovima prenosa¹⁸

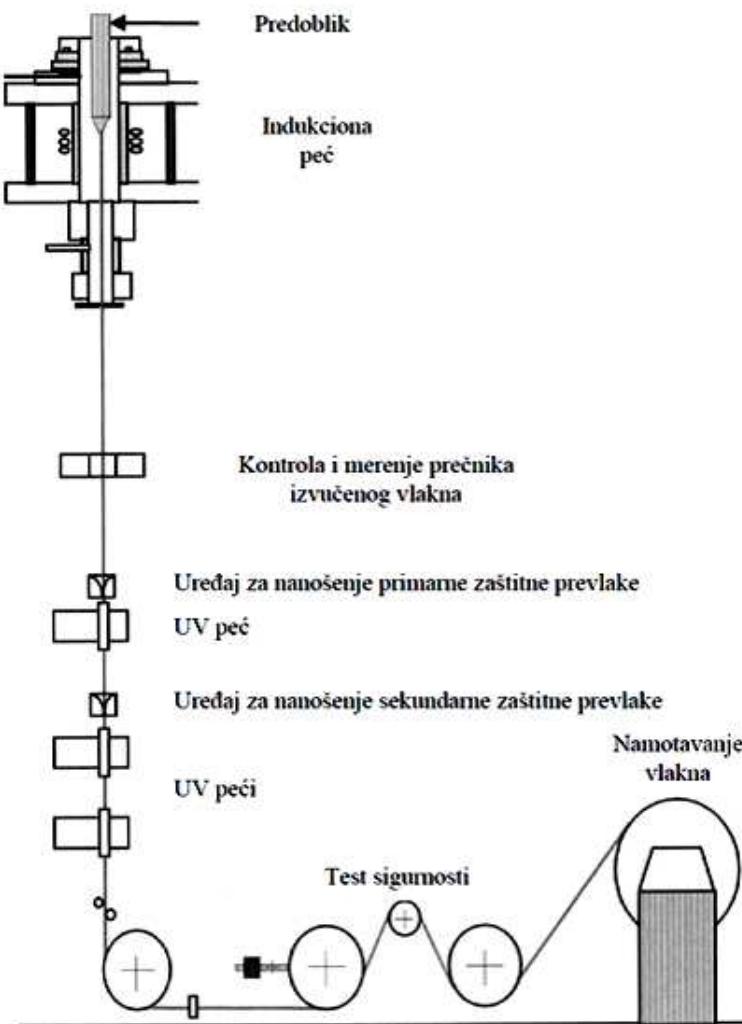
Multimodna optička vlakna se koriste na malim rastojanjima i pri malim brzinama prenosa informacija. Monomodno vlakno ima jezgro manjeg prečnika i pokazuje bolja svojstva od multimodnog optičkog vlakna na većim razdaljinama i pri većim brzinama prenosa.

Jedna vrsta optičkih vlakana su čije jezgro i omotač čine stakla različitog hemijskog sastava. Kompaktno višekomponentno stakleno vlakno se dobija izvlačenjem iz predoblika na bazi ultračistih prahova gde se staklo koje čini jezgro prevlači stakлом koje predstavlja omotač vlakna. Najčešće korišćena optička vlakna su takozvana PCS (*eng. polymer coated silica*), koju čini vlakno od dopiranog kvarcnog stakla koje se prevlači zaštitnom polimernom prevlakom [18].

Postoje i optička vlakna izrađena isključivo od polimernih materijala koja se koriste na veoma kratkim rastojanjima jer imaju slabljenja reda veličine dB/m i zbog toga se ne mogu koristiti u telekomunikacione svrhe [27]. Sledeću grupu čine staklena optička vlakna koja umesto polimerne imaju tzv. hermetičku prevlaku. Postoje dva osnovna tipa hermetičkih prevlaka: neorganske i metalne. Neorganske hermetičke prevlake se

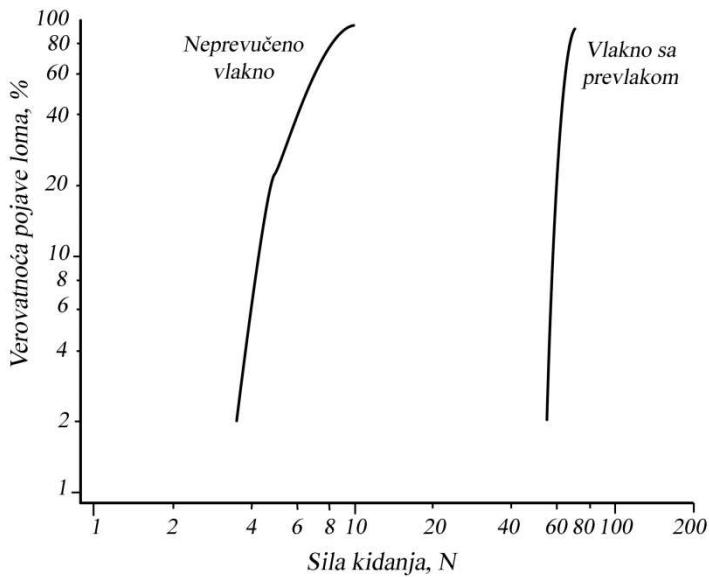
dobijaju hemijskom depozicijom iz parne faze. Ove prevlake imaju debljinu od 50 nm do 100 nm, a najčešće korišćen materijal za njihovu izradu je amorfni ugljenik, ali se koriste i SiC, TiN, BN, SiON. Metalne hermetičke prevlake dobijaju se „zamrzavanjem” rastopa metala, uglavnom Sn ili Al. Prevlake su debljine 5 μm – 20 μm [18].

Pod optičkim vlaknima u daljem tekstu podrazumevaće se isključivo PCS vlakna, koja predstavljaju najrasprostranjeniju vrstu telekomunikacionih vlakana. Da bi se dobila ovakva optička vlakna neophodno je prvo dobiti stakleni predoblik. Predoblik predstavlja stakleni štap (prečnika većeg od 70 mm) koji ima željeni profil indeksa prelamanja. Najčešće primenjivani postupci dobijanja predoblaka su postupci depozicije. Koriste se hemijska depozicija iz parne faze (unutrašnja, spoljašnja i aksijalna), plazma depozicija i njihove različite modifikacije i kombinacije. Staklena vlakna se dobijaju izvlačenjem iz tako dobijenih predoblaka. Neposredno nakon formiranja, staklena vlakna se prevlače polimernom prevlakom, Slika 1.3 [28]. Prikazani postupak dobijanja optičkog vlakana iz predoblaka predstavlja tipičan industrijski postupak koji obuhvata više koraka. Predoblik se unosi u indukcionu peć i na temperaturama oko 2100 °C dolazi do omekšavanja kvarcnog stakla, koje se zatim izvlači u vlakno. U toku samog procesa dobijanja optička vlakna se prevlače, neposredno nakon izvlačenja iz predoblaka, polimernim materijalom koji štiti površinu optičkog vlakna, da bi se sprečilo stvaranje površinskih nesavršenosti na vlaknu čime bi se narušila njegova mehanička svojstva. Slika 1.3 prikazuje najčešće korišćeni sistem nanošenja polimernih prevlaka, koja se sastoji od primarne i sekundarne prevlake koje se umrežavaju dejstvom UV zračenja [18]. Sam postupak dobijanja optičkih vlakana obuhvata i test sigurnosti (*proof test*), kojim se vrši namotavanje vlakna pod opterećenjem. Na ovaj način se već u samom procesu proizvodnje eliminišu segmenti vlakna koji imaju bilo koju vrstu greške [18].



Slika 1.3 Šema procesa dobijanja optičkog vlakna iz predoblika²⁸

Smanjenje oštećenja vlakna zbog prisustva čestica prašine, u toku samog procesa proizvodnje, postiže se nanošenjem polimerne zaštitne prevlakе u što ranijoj fazi procesa proizvodnje koja se, upravo zbog toga, odvija u ultračistoj atmosferi. Ako se optička vlakna koriste bez ove zaštite, njihov lom nastaje pri opterećenju koje je znatno manje od predviđenog zbog frikcije ili generisanja površinskih oštećenja tokom proizvodnje i eksploatacije vlakana, Slika 1.4 [18].



Slika 1.4 Zatezna čvrstoća optičkih vlakna sa zaštitnom prevlakom i bez zaštitne prevlake (Ispitivanja su vršena na 100 uzoraka, dužine 300 mm)¹⁸

Upotrebom višestrukih polimernih prevlaka mogu se smanjiti efekti još nekih neželjenih pojava kao što su mikrosavijanje (mikrobending – *eng. microbending*) i stvaranje mikropukotina (*eng. microcracking*) [29, 30]. Pojava pukotina, zareza i dislokacija na površini vlakna su rezultat grešaka pri proizvodnji ili usled lošeg rukovanja pri postavljanju. Ove pojave utiču na pojavu dodatnih gubitaka pri prenosu svetlosti kroz vlakno. S obzirom na to da današnja optička vlakna imaju gubitke koji se približavaju teorijskoj granici, eliminisanje ovih dodatnih gubitaka postaje sve značajniji zadatak.

Optička vlakna zbog svojih svojstava i mogućnosti primene zasigurno spadaju u najinteresantnije materijale za prenos telekomunikacionih signala. Korišćenjem optičkih vlakana kao transmisione sredine postiže se niz prednosti u odnosu na klasične bakarne provodnike. Najveća prednost je sposobnost prenosa ogromnih količina informacija, kapacitet je čak nekoliko hiljada puta veći od kapaciteta bakarnih provodnika. Samo vlakno je napravljeno od dielektričkog materijala i kao takvo ima niz svojstava: otporno je na elektromagnetne smetnje proizvedene indukovanim poljima, gromom, radarom i dr. Prednosti koje takođe treba spomenuti su: mala masa i zapremina po elementu prenosnog sistema, velika savitljivost, niska cena i gotovo neograničeni resursi polaznih sirovina (SiO_2) [18].

1.4 Disperzija

Pri prolasku impulsa svetlosti kroz optičko vlakno ne menja se samo njegova amplituda, nego se i oblik impulsa proširuje, a ova pojava se naziva disperzijom. Razlikuju se intramodna (talasovodna disperzija i disperzija materijala) i intermodna (međutalasna) disprezija [31]. Intramodna disperzija impulsa nastaje zbog nemonohromatskog zračenja koje se uvodi u optičko vlakno (spektra zračenja svakog optičkog izvora koji se koristi u svetlovodnim prenosnim sistemima i ima konačnu širinu). Razlikuje se: zavisnost indeksa prelamanja jezgra optičkog vlakna od talasne dužine upotrebljene svetlosti (disperzija materijala) i promena modne strukture zračenja koje prolazi kroz optičko vlakno pri promeni talasne dužine. Intermodna disperzija je svojstvena multimodnim vlaknima u kojima se istovremeno prenosi veći broj modova. Svaki mod ima svoju brzinu prostiranja tako da je vreme prolaska različitih modova kroz vlakno različito. Zbog toga se svi modovi koji oblikuju optički signal ne pojavljuju na izlazu istovremeno, pa dolazi do proširenja impulsa. Intermodna disperzija je kritičan parametar koji vrlo brzo smanjuje informacioni kapacitet vlakna, a posredno i domet veze [32]. Stoga je osnovni razlog za primenu konstruktivno složenijeg gradijentnog vlakna u optičkim telekomunikacijama njegovo svojstvo da ima znatno manju intermodnu disperziju u odnosu na dvoslojno multimodno vlakno. Dielektrično jezgro gradijentog vlakna treba da svede na minimum razliku grupnog kašnjenja pojedinih talasa [31].

1.5 Slabljenje (transmisioni gubici)

Pod slabljenjem se podrazumeva gubitak ili smanjenje amplitude signala koji se prenosi. Usmereni modovi prilikom širenja po optičkom vlaknu gube deo energije koju prenose zbog rasipanja i apsorpcije svetlosti u jezgru talasovoda.

Uzroci slabljenja mogu biti unutrašnji (sopstveni), uzrokovani karakteristikama samog materijala, i spoljašnji koji su posledica procesa proizvodnje vlakana ili apsorpcije vlage iz vazduha i mogu se sistematizovati na sledeći način [33].

Unutrašnji:

- Apsorpcija
- C-H vibracija;
- elektronskih tranzicija;

- Rejljevo (*Rayleigh*) rasipanje.

Spoljašnji:

- Apsorpcija
 - prelaznim metalima;
 - organskim kontaminatima;
 - hidroksilnim jonima iz apsorbovane vode.
- Rasipanje
 - prašina i mikrošupljine;
 - fluktuacija prečnika jezgra;
 - dvojno prelamanje;
 - nesavršenost granične površine jezgro-omotač.

S obzirom na to da su savijanja ose optičkog vlakna i slučajne varijacije pravca ose i poluprečnika krivine redovna pojava pri polaganju optičkih kablova, treba uzeti u obzir i gubitke izazvane savijanjem vlakana. Savijanje ose vlakna izaziva pojavu talasa zračenja u omotaču. Za krivine koje su velike u odnosu na talasnu dužinu ovi gubici su mali pa se mogu zanemariti. U blizini kritičnog poluprečnika krivine, gubici naglo rastu i dalje smanjenje ovog poluprečnika obično vodi velikim gubicima tako da prenos signala prestaje. Iz prirode pojave sledi da je od tačnog poznavanja samog slabljenja značajnije da se zna veličina kritičnog poluprečnika krivine. Za gradijentna vlakna kritični poluprečnici krivine su između 1 cm i 2 cm, a manji od 1 cm za dvoslojna vlakna. Vlakna po kojima se prostire jedan tip talasa imaju za gotovo red veličine manji poluprečnik krivine tj. mogu se oštirije savijati bez velikih gubitaka [34].

1.6 Vreme porasta

To je parametar na osnovu kog se ceni da li će odabrani delovi sistema funkcionišati potrebnom brzinom. Pomoću vremena porasta identificuju se disperzije karakteristike nekog optičkog vlakna određene intermodnom disperzijom ili intramodnom disperzijom. Da bi se odredilo ukupno vreme porasta nekog sistema, potrebno je još dodati vreme porasta svake vremenski kritične komponente i odgovarajuću toleranciju rasipanja [19].

1.7 Širina propusnog opsega

Širina frekventnog propusnog opsega (B) je vrlo važna karakteristika optičkog vlakna i u uskoj je vezi sa disperzijom. Zbog nastajanja disperzije impulsa unutar vlakna, propusni opseg vlakna ograničen je nekom frekvencijom f_b , pri kojoj se amplituda ne smanjuje više od polovine [19].

1.8 Jačina vlakna

Prekidna jačina pri zatezanju vlakna je njegova mehanička karakteristika na koju bitno utiče način proizvodnje vlakna, a on mora biti takav da u njemu eliminiše greške i mikropukotine. Krajnji cilj je dobijanje savršenih vlakana sa jezgrom, omotačem i površinama bez greške.

Veliki značaj imaju i prekidne karakteristike pri savijanju optičkih vlakana, pri čemu minimalni prečnik krivine pri kome nastaje pucanje vlakana zavisi od poluprečnika vlakna i od materijala jezgra i omotača [19, 20].

Pored poznavanja osnovnih karakteristika potrebno je raspolagati i podacima o sledećim strukturnim parametrima vlakana: prečnik jezgra ($2r$), prečnik omotača ($2R$), odstupanje poprečnog preseka jezgra i omotača od kružnog, kao i odsustvo koncentričnosti omotača u odnosu na jezgro, indeks prelamanja jezgra n_1 i indeks prelamanja omotača n_2 , a u slučaju gradijentnog vlakna: $n_{1,max}$ i funkciju zavisnosti indeksa prelamanja od poluprečnika – $n(r)$ [19].

Takođe treba uzeti u obzir i varijacije indeksa prelamanja od srednje vrednosti koje imaju oblik neuređenih fluktuacija, na rastojanjima manjim od talasne dužine svetlosti. Mikroskopske fluktuacije indeksa prelamanja izazivaju Rejlijevo rasipanje optičke snage i mogu se računati kao unutrašnji gubitak.

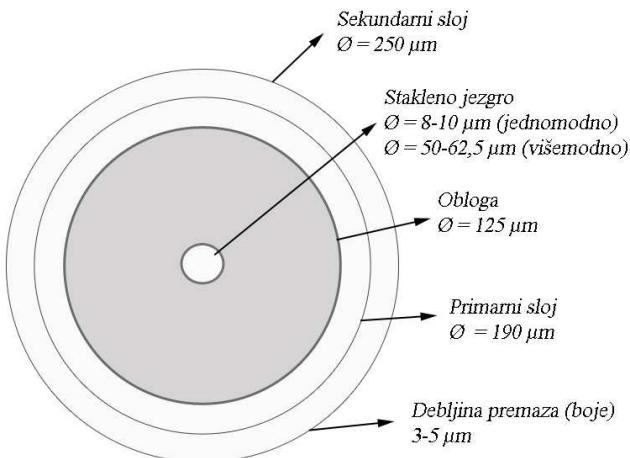
Realna vlakna nisu nikad potpuno regularna i pored mikroskopskih fluktuacija uslovjenih haotičnom molekulskom strukturom materijala, indeks prelamanja može imati i makroskopska odstupanja. Pored toga, vlakna nisu nikad idealno prava. Sve ove neregularnosti dovode do pojave spregnutih talasa. Modovi se ne prostiru nezavisno jedan od drugog i dolazi do „razmene” snage. Interakcija modova u neregularnim vlaknima dovodi do dopunskog slabljenja i deformisanja signala. Takođe, savijanje vlakna dovodi do značajne promene indeksa prelamanja i ono može izazvati „isticanje” modova iz vlakana.

1.9 Razvoj premaza za optička vlakna

Premazi na optičkim vlakana su evoluirali sa jednoslojnih na dvoslojne premaze. U ranim 1980-tim godinama, spoljašnji prečnik dvoslojnog sistema je bio između 245 i 250 mikrona, dok je spoljašnji prečnik unutrašnjeg sloja koji je u kontaktu sa staklenim vlaknom prečnika u opsegu od 190 do 210 μm . Sistem dvoslojnih premaza je dizajniran kako bi poboljšao zaštitu od mikrosavijanja koje uzrokuje slabljenje materijala. Ova pojava je uzrokovana mikroskopskim odstupanjima jačine u osi talasovoda [35]. Različiti su uzorci mikrosavijanja među kojima su i uzdužno sakupljanje premaza vlakna, loše izvlačenje, metode proizvodnje, ili naponi kojima su izložena vlakna prilikom instalacije sistema [36].

D. Gloge [37] je prvi objavio da se gubici koji se javljaju usled mikrosavijanja mogu smanjiti korišćenjem zaštite od spoljašnjih sila mekim unutrašnjim slojem od materijala koji imaju module elastičnosti oko 100 MPa i spoljašnjeg sloja sa modulom elastičnosti oko 1000 MPa. Primarni, unutrašnji sloj je napravljen tako da igra ulogu amortizera ispod žilavijeg sloja u cilju minimizovanja slabljenja signala zbog mikrosavijanja. Ima veoma nisku gustinu umreženja i sadašnji primarni premazi imaju uobičajeno module elastičnosti između 0,5 MPa – 3 MPa. Unutrašnji premaz mora da ima dobar kontakt sa stakлом, da se lako skida sa stakla, i da ga povezuje.

Spoljašnjost primarnog sloja se obično naziva sekundarnim premazom, štiti primarni sloj od mehaničkih oštećenja i deluje kao barijera za bočne sile, Slika 1.5. On, takođe, služi i kao zaštita od vlage. To je tvrd premaz koji ima visok modul elastičnosti i visoku temperaturu ostakljivanja (T_g), što olakšava rukovanje i povećava trajnost. On generalno brzo očvršćava, lako se prerađuje, i ima dobru hemijsku otpornost na rastvarače.



Slika 1.5 Šematski prikaz poprečnog preseka slojevitog vlakna³⁸

Tokom razvoja sistema dvoslojnih premaza, nije bilo važno samo da se razmotri Jungov (*Young*) modul prevlaka na sobnoj temperaturi, već i na niskim temperaturama na kojima se mogu naći u uslovima ekslopatacije [39]. Viskoelastični premazi za oblaganje materijala su poznati po povećanju modula sa padom temperature, odnosno postaju tvrđi. Ako se ovi premazi čvrsto prilepe za staklo, mogu da izlože vlakno silama usled koje se javlja mikrosavijanje a zatim i slabljenje signala.

1.10 Trajnost prevlake optičkih vlakana

S obzirom na to da se vlakna ugrađuju u spoljnim mrežnim sistemima gde se očekuje minimalni životni vek trajanja od 25 godina, dugoročna trajnost zaštitnih premaza je od velikog značaja [40]. Jang (*D. R. Young*) je objavio prve rezultate o dugoročnosti i dužini testa na zamor na otvorenom [41], pri čemu je pokazao da se akrilatni premazi, koji očvršćavaju pod dejstvom UV zračenja, mogu koristiti kao efikasna zaštita od raznih atmosferskih uticaja. Premazi su izloženi: vazduhu temperature 65 °C, rastvorima visoke i niske pH vrednosti, pri cikličnim variranjima temperature/vlažnosti od 150 dana na 65 °C / 98% RH (relativne vlažnosti) do 10 °C / 4% RH. U svojoj studiji je i prikazao Vejbulove (*Weibull*) dijagrame za vlakna koja su izložena cikličnim variranjem parametara temperatura/vlažnost, koji opisuju verovatnoću prestanka njihove funkcionalnosti za određen vremenski period.

Katler (*O. R. Cutler*) je 1984. godine objavio rezultate testiranja trajnosti UV očvršćavajućih premaza [42]. U ovoj studiji, Katler je pokazao uticaj filmova debljine

75 μm na performanse komercijalnih vlakana sa prevlakama na temperaturama od 38 °C, 54 °C, 88 °C, 125 °C i 175 °C tokom jedne godine. On je razvio Arenijusove (*Arrhenius*) dijagrame koje su prikazali vremensku zavisnost modula elastičnosti koji su omogućavali predviđanje životnog veka primarnih i sekundarnih premaza.

Nevins (*Nevins*) i Tejlor (*Taylor*) [40] su proučavali uticaj različitih atmosferskih uslova na tri ključne karakteristike optičkih vlakana: čvrstoća, slabljenje, i otpornost izazvane mikrosavijanjem. Pored uslova koje je izložio Jang [41], istraživački tim Nevins i Tejlor je govorio o izlaganju u morskoj vodi, gljivicama i abrazivima. Oni su, takođe, naveli i eksperiment dizajniran tako da bi doveo u vezu testove ubrzanih starenja sa realnim dugoročnim starenjem.

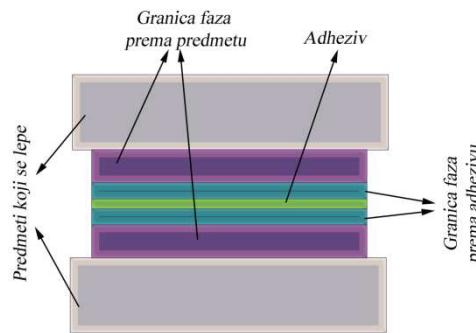
2 Adhezivi

Adhezivi ili lepila su čiste supstance, ili smeše supstanci organskog, ili neorganskog porekla, koje su, zahvaljujući svojim svojstvima, pogodne za čvrsto povezivanje predmeta od istih, ili različitih materijala. Osnovna svojstva, koje jedan adheziv treba da poseduje, su veoma izražena adhezija prema materijalima koje spaja, kao i dovoljna kohezija i stabilnost između samih molekula adheziva, tako da veza između slepljenih predmeta bude čvrsta i trajna. Za razliku od drugih postupaka spajanja (npr. zavarivanje), pri lepljenju (adhezionom spajaju) se praktično ne menjaju svojstva i oblik materijala koji se slepljuju.

Supstance, ili smeše supstanci koje imaju adhezionu svojstva, dele se na:

- adhezive u užem smislu i
- veziva.

Adhezivi u užem smislu služe za povezivanje predmeta s obrađenim i prilagođenim površinama, a veziva za povezivanje predmeta koji imaju nepravilan oblik i čije površine nisu prethodnom obradom prilagođene. U daljem tekstu biće obrađivani samo adhezivi u užem smislu. Slika 2.1 šematski prikazuje dva predmeta koja su spojena adhezivom, kao i granice faza koje pri tome nastaju. Jedino u ovim granicama faza dolazi do promene svojstava, ali se ta promena razvija u bar dve oblasti, granica faza prema predmetu i granica faza prema adhezivu.



Slika 2.1 Šematski prikaz osnovnih struktturnih komponenata dva predmeta povezanih adhezivom⁴³

Bez obzira na vrstu adheziva i materijala koji se slepljuju, tipičan proces adhezionog spajanja se sastoji od sledećih operacija:

- dovođenja adheziva u stanje u kojem se može nanositi na površine predmeta koji se slepljuje (rastvaranje, topljenje, itd.);
- pripreme površina predmeta za slepljivanje mehaničkom, ili fizičko-hemijskom obradom i nanošenja adheziva na njih;
- spajanje površina predmeta koji se slepljuju, na koje je nanet adheziv.

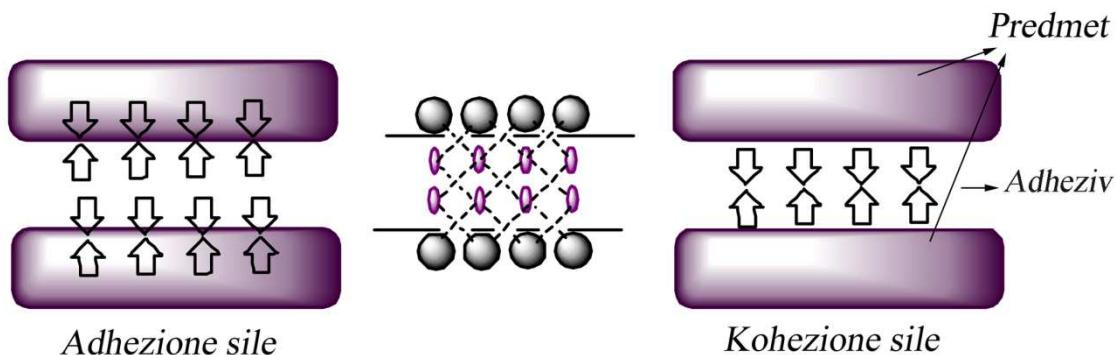
Operacija spajanja može se izvesti pri povišenom pritisku, ili temperaturi. U zavisnosti od karaktera adheziva, čvrsti sloj adheziva se formira:

- otparavanjem, ili upijanjem rastvarača podlogom, ili disperzionog sredstva (adhezivi koji se koriste u obliku rastvora ili disperzija);
- očvršćavanjem rastopa polimera hlađenjem (termoadhezivi);
- ili usled hemijskih reakcija (reaktivni sintetski adhezivi).

2.1 Adhezija

Razlike u svojstvima materijala koji se slepljuju i supstanci koje se koriste za spravljanje adheziva, kao i složenost samog procesa lepljenja, razlog su zašto do danas nije bilo moguće u jednoj rečenici dati odgovor na pitanje - zašto adheziv slepljuje.

Pri kontaktu adheziva i predmeta koje treba slepiti dolazi do interakcije - privlačenja molekula, funkcionalnih grupa, atoma i jona koji se nalaze u površinskim slojevima (granici faza) adheziva i predmeta koji se slepljuju. Usled ovih interakcija nastaje vezivanje, odnosno adhezija lepila za površinu predmeta (podloge). Sile privlačenja između različitih vrsta molekula, kako je već pomenuto, a nazivaju se adhezionim silama i javljaju se u granici faza predmet/adheziv, Slika 2.2. Sile privlačenja istih molekula u unutrašnjosti jedne faze nazivaju se kohezionim silama i one drže molekule jedne supstance na okupu.

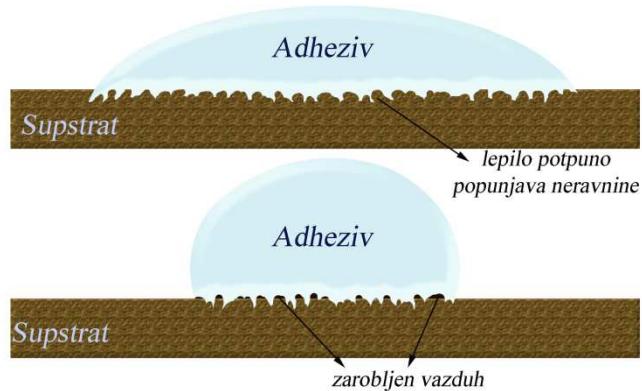


Slika 2.2 Šematski prikaz mesta dejstva adhezije i kohezije, odnosno lokacija adhezionih i kohezionih sila⁴³

Specifičan slučaj adhezije jeste takozvana autoadhezija, koja se javlja kada se dovedu u kontakt dva predmeta od istog materijala i kada je privlačenje posledica sila interakcije iste vrste molekula, atoma ili jona.

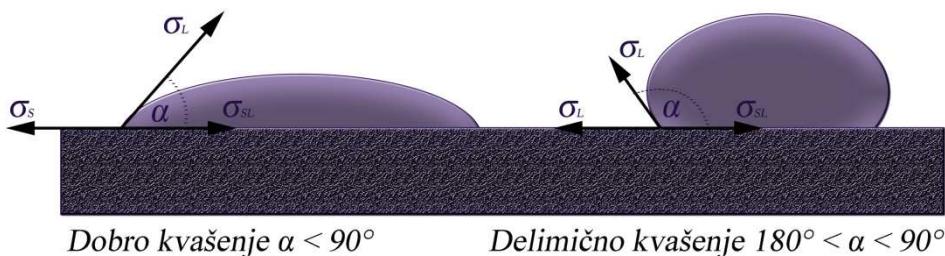
Da bi moglo doći do lepljenja dva predmeta nekim adhezivom, neophodno je da adheziv kvasi te predmete, odnosno da molekuli (funkcionalne grupe) adheziva ostvare određeni nivo intermolekulskih interakcija molekulima (funkcionalnim grupama na površini) predmeta koji se lepi kako bi se ostvarilo delovanje sila adhezije.

Da li jedan adheziv kvasi površinu čvrstog tela, može se lako proveriti nanošenjem kapi adheziva na istu. Slika 2.3a prikazuje izgled kapi adheziva nanete na površinu s malom površinskom energijom. Ako se kap adheziva nanese na površinu predmeta koji ima veliku površinsku energiju (jednaku ili veću od površinske energije adheziva), tada dolazi do razlivanja kapi po toj površini i njenog dobrog kvašenja, Slika 2.3b. To praktično znači da je za uspešno slepljivanje dva predmeta neophodno da oni imaju sličnu površinsku energiju kao i adheziv, odnosno da se dobro kvase njime.



Slika 2.3 Izgled kapi adheziva nanete na površinu predmeta sa: a) malom i b) velikom površinskom energijom⁴³

Kvašenje materijala koji se lepi tečnim adhezivom neophodno je za formiranje jake adhezije. Kvašenje je proces širenja kapljice po površini čvrstog supstrata u zavisnosti od površinskog napona supstrata i kapljice. Površinski napon je posledica neuravnoteženih međumolekulskih sila na površini materijala. Površinski napon nije samo svojstvo tečnosti, nego i svojstvo granice tečnosti sa drugim medijem (vazduh, supstrat,...). Sile površinskog napona primenjene na kapljicu na supstratu su prikazane na slici 2.4.



Slika 2.4 Šematski prikaz sila površinskog napona i ugla kvašenja kapljive tečnosti na supstratu⁴³

Pri određivanju ugla kvašenja materijala važe sledeće jednačine:

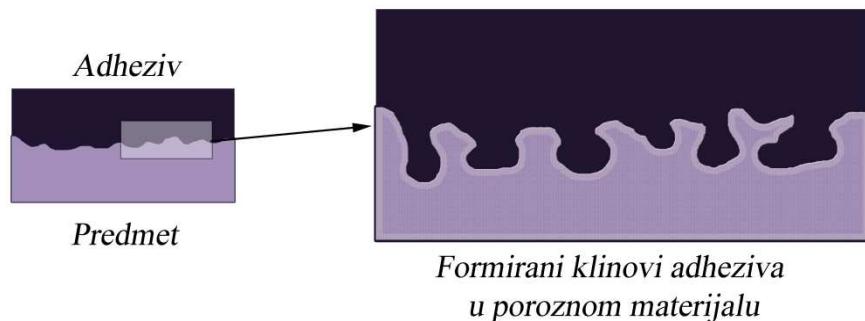
$$\sigma_s = \sigma_L \cdot \cos \alpha + \sigma_{SL} \quad (2.1)$$

$$\cos \alpha = (\sigma_s - \sigma_{SL}) / \sigma_L \quad (2.2)$$

gde je: σ_S – površinski napon čvrstog supstrata; σ_L – površinski napon tečnog adheziva; σ_{SL} – međupovršinski napon između tečnog adheziva i čvrstog supstrata; α – ugao kvašenja.

Ugao kvašenja se definiše kao svojstvo kvašenja adheziva na površinu supstrata. Dobro kvašenje i dobro širenje adheziva se postižu na nižim vrednostima ugla α ($\alpha < 90^\circ$) kada je $\sigma_{SL} < \sigma_S$. Delimično kvašenje nastaje na visokim vrednostima ugla α ($90^\circ < \alpha < 180^\circ$).

Vezivanje adheziva za podlogu može biti posledica specifične i mehaničke adhezije. Specifična adhezija je rezultat interakcije molekula ili jona adheziva i podloge, a mehanička adhezija je posledica prodiranja adheziva u pore predmeta koji se lepe i povezivanja sa njim, preko formiranih klinova, Slika 2.5, koji uz specifičnu adheziju doprinose jačem povezivanju.



Slika 2.5 Šematski prikaz vezivanja adheziva za površinu poroznog materijala mehaničkom adhezijom³⁸

Jednostranost ovakvog tumačenja mehanizma slepljivanja uočena je posle uspešnog slepljivanja predmeta sa glatkim, poliranim površinama. Pri slepljivanju predmeta sa glatkim površinama udeo mehaničke adhezije u vezivanju adheziva za podlogu može se zanemariti. Specifična adhezija, ili samo adhezija, može se ostvariti uspostavljanjem primarnih, ili sekundarnih veza između adheziva i podloge, tabela Tabela 2.1.

Tabela 2.1 Prikaz različitih sila adhezije i dužine veze kod adheziva

Vrsta veze	Dužina veze, nm	Energija veze, kJ/mol
Primarne veze		
Kovalentna	0,1-0,2	150-950
Metalna	0,3-0,5	100-400
Jonska	0,2-0,3	400-800
Sekundarne veze		
Van der Valsove	0,4-0,5	2-15
Vodonične	0,2	20-30

Primarne veze se uspostavljaju kada dođe do hemijske reakcije između molekula adheziva i podloge, Slika 2.6.



Slika 2.6 Šematski prikaz specifične adhezije na podlogu kao posledica uspostavljanja hemijske veze³⁸

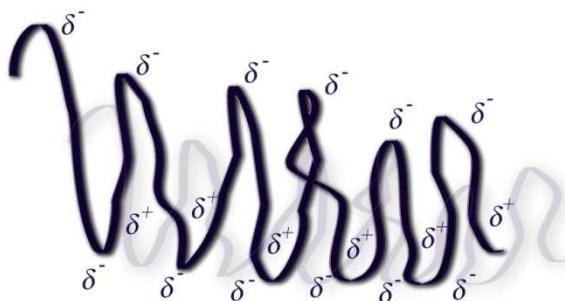
Sekundarne veze mogu da budu različite i nastaju kao posledica interakcije:

- molekula s permanentnim dipolima,
- molekula s permanentnim i indukovanim dipolima,
- nepolarnih molekula (disperzione sile), i
- uspostavljanjem vodoničnih mostova (vodoničnih veza).

Molekuli s permanentnim dipolima imaju razdvojene centre pozitivnog i negativnog nanelektrisanja (npr. molekuli vode, alkohola, organskih kiselina, itd.). Nepolarni molekuli su, na primer, molekuli ugljen-tetrahlorida (CCl_4), alifatskih ugljovodonika ($-\text{CH}_2\text{-CH}_2-$), itd. Kada se jedan molekul s permanentnim dipolom približi molekulu sa velikom polarizabilnošću, on će u njemu izazvati razdvajanje nanelektrisanja, odnosno indukovaće u njemu dipol. Molekuli u kojima se lako indukuju dipoli su molekuli sa dvostrukim

vezama (benzen, naftalin, itd.). Molekuli s permanentnim i indukovanim dipolima, međusobno se jače privlače od nepolarnih molekula.

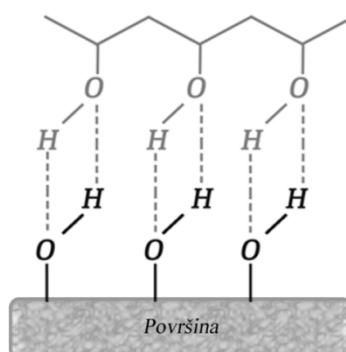
Slika 2.7 šematski prikazuje rezultat interakcije adheziva i podloge za slučaj kada su molekuli adheziva i podloge permanentni dipoli.



Slika 2.7 Šematski prikaz rezultata interakcije dipola molekula adheziva i podloge i nastajanje elektrostatičkih privlačnih sila³⁸

Nespecifične sile privlačenja, koje se javljaju između atoma i molekula, nezavisno od toga da li su nanelektrisani ili ne, nazivaju se disperzionim silama. Ove sile su posledica interakcija valentnih elektrona i ne zavise od temperature. Pri interakciji nepolarnih molekula, jedine vrste sile koje se javljaju, su upravo disperzionalne sile.

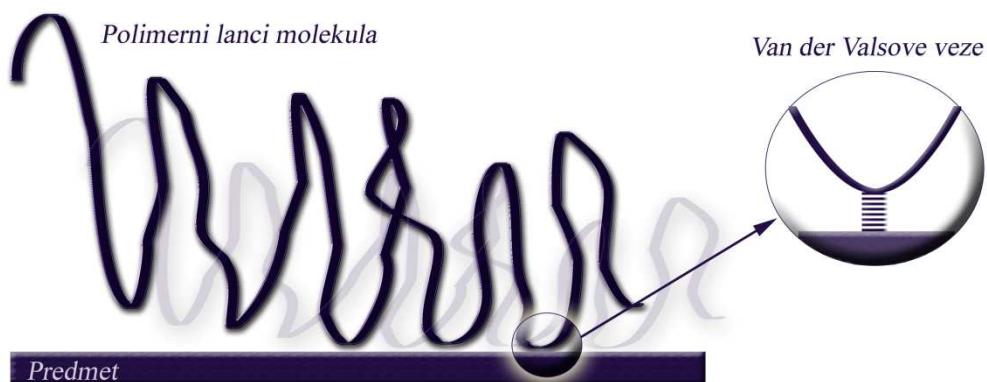
Specifična vrsta veza između molekula su vodonične veze. Ove veze nastaju zahvaljujući tome što vodonik može da uspostavi vezu između dva elektronegativna atoma (npr. kiseonika, fluora, ili azota), zbog čega se često nazivaju vodonični mostovi. Vodonične veze se javljaju kod supstanci koje u svojim molekulima imaju -OH, -COOH, ili =NH grupe. Uspostavljanje ovih veza ilustrovano je na primeru molekula, koji u svom sastavu imaju hidroksilne grupe, Slika 2.8.



Slika 2.8 Vodonične veze između hidroksilnih grupa na površini koja se lepi i hidroksilnih grupa u strukturi adheziva³⁸

2.2 Adsorpciona teorija lepljenja

Prilikom nanošenja adheziva na podlogu molekuli adheziva se adsorbuju na njenoj površini. Na osnovu ove činjenice razvijeno je shvatanje po kome je, za uspešno lepljenje, najbitnija adsorpcija molekula lepila za podlogu, tzv. adsorpciona teorija lepljenja, odnosno adhezije. Nesporno je da pri nanošenju svakog adheziva na podlogu dolazi do adsorpcije njegovih molekula, Slika 2.9.



Slika 2.9 Šematski prikaz adsorpcije makromolekula veziva za podlogu¹⁸

Međutim, eksperimentalno je pokazano da adsorpciona teorija adhezije nije uvek dovoljna za tumačenje uspešnog vezivanja adheziva za podlogu. Broj novih materijala, vrlo različitih svojstava, kao i vrsta adheziva kojima se materijali mogu slepiti, povećava se iz dana u dan. Zbog toga nije moguće načiniti jednu sveobuhvatnu klasifikaciju adheziva, već se još uvek koristi veći broj klasifikacija.

2.3 Primena adheziva za optička vlakna

Korišćenje adekvatnog adheziva kao komponente u sastavu sklopa optičkih vlakana ne štedi samo vreme i troškove već poboljšava pouzdanost i performanse sklopa.

Adhezivi za optička vlakna se primenjuju kako na staklu, tako i na metalima, keramici i mnogim plastičnim supstratima pružajući odličnu otpornost na hemijske agense, a mogu se ponašati i kao električni izolatori. Pritom se koriste i za spajanje raznorodnih materijala brzo i efikasno, omogućavajući proizvodnju mnogih optičkih komponenti koje su bile nemoguće za upotrebu korišćenjem mehaničkih metoda spajanja komponenti.

Tehnologija adheziva je oduvek igrala važnu ulogu u sklopovima sa optičkim vlaknima. Adheziv kao deo optičkog sklopa mora da ispunjava određene zahteve koji se pre svega tiču neometanog toka signala. Na početku razvoja optičkih vlakana, epoksidni adhezivi su bili primarni izbor, ali danas adhezivi kao visoko kotirani inženjerski proizvodi su dostupni sa izborom širokog spektra za izradu sklopova optičkih vlakana. Shodno uslovima primene moguće je izabrati adheziv sa zadatim hemijskim sastavom, fizičkih i mehaničkih svojstava, kao i termičke stabilnosti. Danas se među najčešće korišćenim adhezivima nalaze akrilatni i epoksidni adhezivi. Neki od komercijalnih adheziva su iz kompanija: Dynax (akrilatni uretanski adhezivi), MasterBond (epoksidni sistemi adheziva), Norland Optical Adhesive (merkaptoestri akrilata), itd.

2.4 Prednosti adheziva

Korišćenjem odgovarajućeg adheziva, proizvođači mogu ubrzati proizvodnju, smanjiti troškove i poboljšaju performanse i pouzdanost. Adhezivi omogućavaju čvrše i brže uređaje koji se proizvode ekonomičnije u susret zahtevima tržišta. Adhezivi nude nekoliko velikih prednosti nad ostalim tehnikama, kao što su navrtke, zakovice, u zavarivanju, lemljenju, u svakom gde se formiraju lokalizovane tačke napona. Zavarivanje i lemljenje mogu da se primene samo na metalnim delovima i pri tome proizvode značajne toplotne efekte na materijal čime mogu izmeniti njegova svojstva ili uticati na funkcionalnost drugih delova ukoliko su već montirani.

Adhezivi ravnomerno raspoređuju napon naprezanja po površini, smanjujući deformaciju spoja. Primenom na spojevima adhezivi se ne vide u samom sklopu. Odlično podnose deformacije na savijanje i vibracije, formiraju zaštitu čuvajući unutrašnje komponente od uticaja spoljašnje sredine. Oni spajaju i neravne površine mnogo lakše od termičkog i mehaničkog spajanja, skoro i ne menjajući težinu sklopa, dimenzije i geometriju. Brzo spajaju različite komponente i materijale osetljive na toplotu.

Jedino ograničenje pri spajanju sklopa predstavlja vreme sušenja adheziva. To je vreme potrebno da adheziv dostigne svoju maksimalnu čvrstoću i postojanost, a odnosi se na isparavanje rastvarača ili brzine reakcije umrežavanja. Potencijalni nedostatak kod spajanja materijala adhezivom može da predstavlja priprema površina pre spajanja

adhezivima i slučaj kada je potrebno uzeti u obzir mogućnost ponovnog razdvajanja spoja.

Tri karakteristike su ključne za primenu adheziva: temperature ostakljivanja (T_g), degazacija i testiranje uzoraka u komoru sa 85% vlažnosti vazduha i na temperaturi 85 °C. Degazacija predstavlja proces izdvajanja neizreagovanih i nevezanih produkata pri izlaganju adheziva visokoj temperaturi. Ova svojstva se navode u specifikaciji Telcordia GR-1221. Povećan sadržaj nevezanih produkata mogu u značajnoj meri da poremete mikrostrukturu adheziva a samim tim i da pogoršaju svojstvo adhezije. Temperatura ostakljivanja (T_g) je temperatura na kojoj adheziv prelazi iz čvrstog – staklastog stanja u mekše – gumoliko stanje. Stanje adheziva na sobnoj temperaturi zavisi od toga da li je T_g adheziva ispod ili iznad temperature primene. Ukoliko je T_g ispod temperature primene, adheziv će biti elastičniji i može da izdrži veća izduženja. Kada je T_g iznad temperature primene, tada je adheziv krut, ima bolja mehanička svojstva a trpi manje deformacije. Temperatura ostakljivanja se može meriti uz pomoć dinamičko mehaničke analize (DMA), termičko mehaničke analize ili diferencijalne skenirajuće kalorimetrije (DSC). Sve tri tehnike su prihvatljive u industriji i daju različite rezultate.

2.5 Klasifikacija adheziva

Od mnogih dostupnih adheziva, šest kategorija su najčešće korištene u aplikacijama sa optičkim vlknima. Svaki od njih pruža kombinaciju performansi i bolje mogućnosti obrade [44].

Adhezivi se mogu klasifikovati na više načina:

- Opšta klasifikacija adheziva (po strukturi)
- Klasifikacija adheziva po metodi očvršćavanja
- Klasifikacija adheziva po poreklu

Adhezivi se, takođe, mogu klasifikovati prema svakom svojstvu značajnom za primenu. Tako, na primer postoji klasifikacija prema konačnom svojstvu adheziva (otpornost na vodu, organske rastvarače, mikroorganizme, itd.), prema načinu očvršćavanja (fizičko ili hemijsko), ili prema obliku u kome se adheziv primenjuje (rastvor, disperzija, rastop, itd.).

Adhezivi su, sa izuzetkom termoadheziva, najčešće smeša nekoliko komponenata od kojih su: makromolekulske supstance (polimeri), rastvarači, disperziona sredstva, omekšivači, punioci, uguščivači, razblaživači, očvršćivači, sredstva za poboljšanje kvašenja podloge, stabilizatori, biocidi, antipenušavci, itd. Prisustvo i udeo pojedinih komponenata u adhezivu zavise od vrste, namene i načina korišćenja, kao i od vrste predmeta koji se slepljuju. Osnovnu aktivnu komponentu adheziva čine makromolekulske supstance. Adhezija i kohezija makromolekula, a samim tim i sposobnost lepljenja nekog adheziva, zavise od hemijske građe i molarne mase makromolekula. Makromolekuli sa reaktivnim funkcionalnim grupama pokazuju veoma izraženo svojstvo adhezije. Na svojstvo adhezije makromolekula utiče, ne samo prisustvo, već i raspored funkcionalnih grupa duž makromolekulskog lanca, kao i elastičnost samih lanaca.

Uticaj molarne mase linearnih, semi-kristalnih polimera na svojstva adheziva je vrlo složen. Makromolekuli male molarne mase imaju nisku temperaturu topljenja, lako se rastvaraju i imaju dobra adheziona svojstva, ali slabu koheziju. Makromolekuli velike molarne mase imaju višu temperaturu topljenja i veoma izraženu koheziju, kojoj doprinose, ne samo funkcionalne grupe, već i preplitanje makromolekulskih lanaca, ali im je lepljenje, odnosno adhezija sa podlogom slabija.

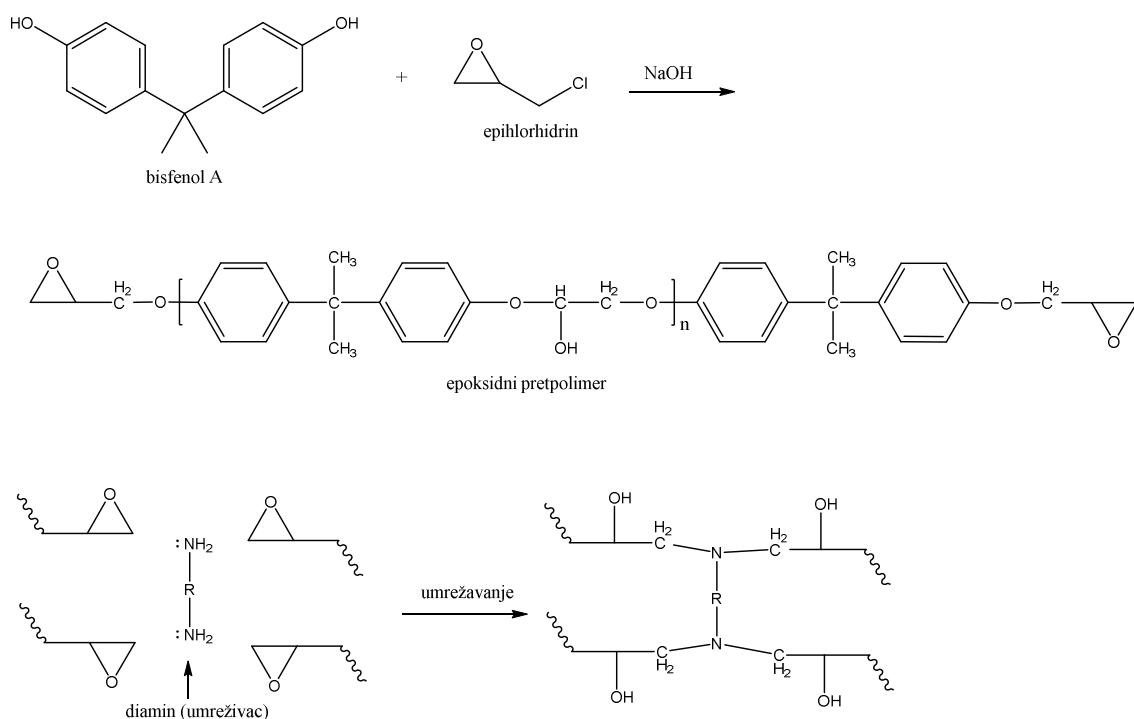
2.5.1 Opšta klasifikacija adheziva

2.5.1.1 *Termočvršćujući adhezivi*

Molekuli termoočvršćavajućih polimera su povezani čvrstim kovalentnim vezama, formirajući umreženu trodimenzionalnu strukturu. Nastaju u reakcijama umrežavanja monomera ili oligomera, što predstavlja nepovratan proces pa se s toga ne mogu naknadno procesirati (ponovnom preradom). Umrežavanje se postiže ili na povišenoj temperaturi u prisustvu hemijskim agenasa, ili zračenjem. Rezultat očvršćavanja je veliko povećanje čvrstoće, modula elastičnosti i termičke stabilnosti. Među termoočvršćavajućim adhezivima su epoksidi, nezasićeni poliestri, karbamidna smola, melamin-formaldehidna smola, polibenzimidazoli, rezorcinformaldehidne smole, itd.

2.5.1.1.1 Epoksidi

Epoksidni adhezivi se dugo koriste u industriji optičkih vlakana, oni su najčešće iz jedne ili dve komponente koji dobro vezuju širok spektar površina. Imaju nizak nivo degazacije i skupljanje prilikom očvršćavanja. Njihova najveća mana je da očvršćavaju mnogo sporije od ostalih adheziva, što se uglavnom kreće od 15 minuta do pola sata. Dvokomponentni epoksidi se sastoje iz komponente epoksidnog monomera i komponente sa umreživačem (Šema 2.1) i potrebno je jako dobro umešavanje da bi se zagarantovale dobre performanse. Uprkos njihovom vremenu očvršćavanja, epoksidi su favoriti za optička vlakna zbog visoke T_g i malih kontrakcija nakon očvršćavanja. Jednokomponentni epoksidi koji očvršćavaju pod dejstvom toplice su takođe popularni iako je životni vek kratak od trenutka kada se jednom iznesu iz hladnog skladišta. U cilju povećanja brzine procesa očvršćavanja epoksida koriste se oni koji očvršćavaju pod dejstvom topolote ili UV zračenja.



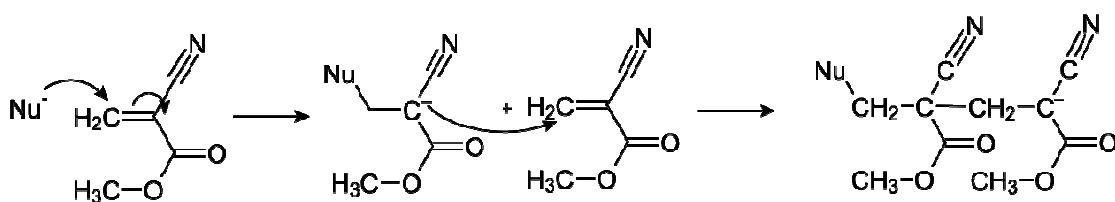
Šema 2.1 Primer sinteze epoksidne smole na bazi epihlorhidrina koja se koristi kao vezivo u formulaciji epoksidnih adheziva i dalje umrežavanje sa diaminom otvaranjem epoksidnog prstena⁴³

Termoplastični adhezivi

Termoplastični adhezivi su linearne polimere, koji omekšavaju (postaju savitljivi) i mogu se topiti pri zagrevanju. Oblikuju se u rastopu ili rastvoru i mogu reprocesirati više puta zagrevanjem ili rastvaranjem. Makromolekuli većine termoplastičnih polimera formiraju duge polimerne lanci koji se sastoje iz monomerne jedinice koja se ponavlja kao što su: poliamidi, cijanoakrilati, poliakrilati, poli(vinil-acetati), acetatni butirat celuloze, nitrat celuloze, poli(vinil-hlorid), poli(viniliden-hlorid), poli(vinil-alkohol) (PVA).

2.5.1.1.2 Cijanoakrilati

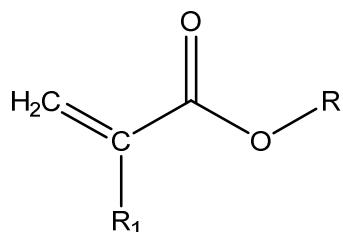
Cijanoakrilati su adhezivi visoke čvrstoće. Jednokomponentni se najčešće koriste u sklopovima procesiranja optičkih vlakana. To su super adhezivi, poznati i kao „super lepkovi“ (po hemijskom sastavu je metil cijanoakrilat). U tečnom stanju cijanoakrilati se sastoje od monomera (cijanoakrilatnih molekula). Za lakšu primenu, komponenti sa monomerom se najčešće dodaje zasićen silicijum dioksid kao uguščivač radi podešavanja viskoznosti adheziva koja je pogodna za primenu. Uopšteno, cijanoakrilatni adhezivi predstavljaju akrilatne monomere koji polimerizuju velikom brzinom u prisustvu vlage iz vazduha, Šema 2.2. Iako su njihova strukturna svojstva neadekvatna za veći deo sklopova sa optičkim vlknima (ne ostvaruju zadovoljavajući kontakt sa stakлом i nemaju dobru termičku otpornost), oni se primenjuju za privremeno pričvršćivanje vlakana, komponenata i ploča kako bi se pripremio sklop za vezivanjem primenom drugih tipova adheziva. Ovi adhezivi postižu nepromenljivu čvrstoću u samo par sekundi i potpunu čvrstoću u roku od 24 časa.



Šema 2.2 Reakcija polimerizacije metil cijanoakrilata inicirana nukleofilom (Nu^- - vлага iz vazduha OH^-)

2.5.1.1.3 Akrilatni adhezivi koji očvršćavaju pod dejstvom UV svetlosti

Akrilatni adhezivi koji očvršćavaju pod dejstvom ultraljubičaste (UV) svetlosti su jednokomponentni adhezivi, bez rastvarača. Ovi adhezivi imaju fotoinicijator koji inicira reakciju umrežavanja tj. očvršćavanje čim se izloži UV svetlosti. Iako su prvi UV adhezivi imali nisku T_g , visoku degazaciju i visoke vrednosti skupljanja koje ih čine neupotrebljivim za kritične uređaje sa optičkim vlknima. Današnja UV tehnologija omogućava dobijanje adheziva koji u uslovima formiranog materijala imaju T_g višu od 100 °C, skupljanje manje od 1% i veoma male vrednosti degazacije. Formirani akrilatni adhezivi su termoočvršćavajući polimerni materijali sa umreženom struktukrom koji omogućavaju odličnu termičku i hemijsku otpornost, i dobru otpornost na uticaje spoljašnje sredine.



Slika 2.10 Opšta struktura formula alkil-akrilata, komonomera koji se koristi u proizvodnji akrilatnih adheziva

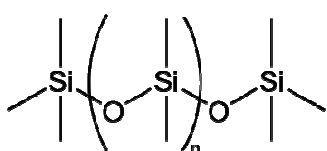
Tradicionalni UV adhezivi moraju biti na direktnoj UV svetlosti kako bi očvrsli, dok bilo koji adheziv u mračnom ili osenčenom prostoru neće očvrsnuti. Novi akrilati koji očvršćavaju na svetlosti su dostupni sa sekundarnim mehanizmom očvršćavanja (izlaganju toplotnim ili hemijskim aktivatorima) koji omogućavaju da adheziv potpuno očvrsne u zamračenim prostorima. Vreme očvršćavanja se kreće od 2 do 60 sekundi što ove adhezive čini vrlo atraktivnom alternativom epoksidnim adhezivima.

2.5.1.2 Elastomerni adhezivi

Elastomeri su polimeri koji poseduju rastegljivost u velikom stepenu i povratnu elastičnost. Elastomeri imaju duge i blago umrežene polimerne molekule. Elastomeri očvršćavaju hemijskim putem. Rezultati očvršćavanja se ogledaju u povećaju stepena umrežene strukture. Tipični elastomerni adhezivi su na bazi prirodne gume, silikona, akrilonitril-butadiena, neoprena, poliuretana, stiren-butadiena, polisulfida, poliizobutilena, itd.

2.5.1.2.1 Silikonski adhezivi

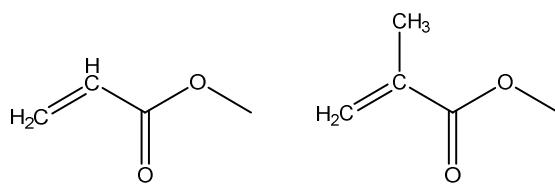
Za vezivanje različitih površina kao što je staklo i metal, najbolja opcija da se osigura snažan spoj je primena adheziva na bazi polisilosana. Polisilosani su fleksibilni, gumoliki koji očvršćavaju na sobnoj temperaturi sa odličnom otpornošću na topotu i vlagu, sa mogućtvom vezivanja širokog spektra supstrata. Njihova savitljivost u širokom rangu temperatura od -40 °C do 250 °C čini ih idealnim adsorberima naprezaanja. Polisilosani koji očvršćavaju u prisustvu vlage zahtevaju minimalnu količinu ambijentalne vlage da bi se osigurale maksimalne performanse. Na Šemci 2.3. je prikazana struktturna formula poli(dimetilsilosana). Polisilosani se koriste za spajanje keramičkih delova, epoksidnih stakala za metalna pakovanja, kao zaptivke za zatvaranje paketa i kao komponente koje su izložene visokim temperaturnim variranjima.



Šema 2.3 Opšta formula poli(dimetilsilosana)

Anaerobni adhezivi

Tradicionalni adhezivi, poznati i kao adhezivi za osiguravanje navoja, su jednokomponentne supstance koje ostaju tečne kada se izlože vazduhu. Kada dođu u dodir sa metalima u odsustvu kiseonika, anaerobni adhezivi očvršćavaju, i ispoljavaju odličnu otpornost na temperaturu i spoljne uticaje. Ovi adhezivi su odlični kandidati za vezivanje vlakana u metalne prstenove zbog njihovog kratkog vremena očvršćavanja i neuporedive čvrstoće. Anaerobni adhezivi se koriste da zapečate poklopce na uređajima kako bi ih napravili neuništivim, osiguravajući da fabrička podešavanja ostanu nepromenjena i kako bi se izbegla moguća oštećenja otvaranjem uređaja od strane korisnika. Da bi se adheziv klasifikovao kao anaerobni, potrebno je da ima akriloil ili metakriloil grupu:



akriloil grupa

metakriloil grupa

Šema 2.4 Funkcionalne grupe kod anaerobnih adheziva

Kao inicijator polimerizacije koristi se organski peroksid, a da bi polimerizacija otpočela u prisustvu metalnog jona supstrata, neophodno je da se ispune sledeći uslovi:

1. Nedostatak vazduha (kiseonika)
2. Kontakt sa metalom
3. Odgovarajuća temperaturna

2.5.2 Klasifikacija adheziva po metodi očvršćavanja

2.5.2.1 Jednokomponentni adhezivi

Adhezivi koji očvršćavaju na toploti. Adhezivi ovog tipa su epoksidi, poliuretani i poliimidi i koriste se u vidu gotove smeše dve komponente.

Svetlosno/UV očvršćujući adhezivi (akrilati, cijanoakrilati, poliuretani). Svetlosno aktivirajući adhezivi očvršćavaju pod vidljivom ili UV svetlosti odgovarajuće talasne dužine. Adhezivi ovog tipa obično sadrže fotoinicijator koji ubrzava reakciju polimerizacije ili očvršćavanja.

Adhezivi koji očvršćavaju u kontaktu sa vlagom: RTV silikoni, cijanoakrilati, poliuretani. Ovi adhezivi očvršćavaju kada reaguju sa vlagom prisutnom na supstratu ili u vazduhu.

Anaerobni adhezivi su na bazi akrilata koji očvršćuju između metalnih supstrata, površina do kojih ne dopire vazduh.

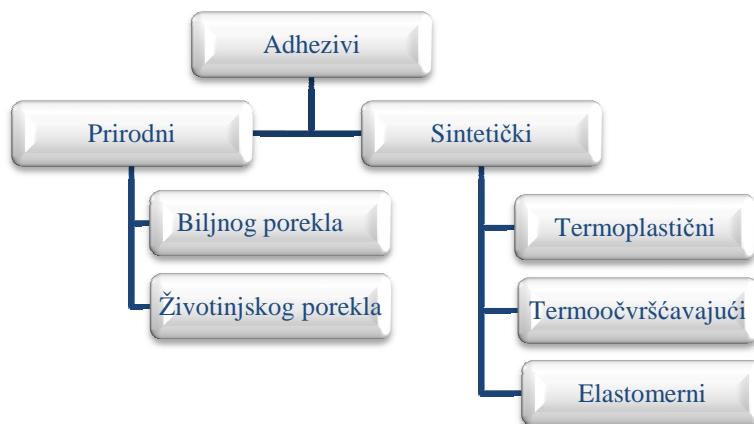
Adhezivi osetljivi na pritisak. Adhezivi ovog tipa ne očvršćavaju. Adheziono vezivanje se formira kao rezultat pritiska primjenjenog na supstrate. Adheziona čvrstoća je određena pritiskom koji se primjenjuje na supstrate. Tipičan primer adheziva osetljivog na pritisak je samolepljiva traka.

2.5.2.2 Dvokomponentni i višekomponentni adhezivi

Dvokomponentni adhezivi su epoksidi, poliuretani, poliakrilati, polisilosani. Dvokomponentni adhezivi očvršćavaju kada se pomešaju dve ili više komponenti. U slučaju jednokomponentnih adheziva, sistem poseduje smešu monomera i inicijatora, a adheziv očvršćava na povišenoj temperaturi, UV/vidljive svetlosti, vlage i slično. U slučaju dvokomponentnih adheziva, jedna komponenta predstavlja monomere, dok druga komponenta sadrži inicijator ili prepolimer sa vezanim inicijatorima. Sistem se aktivira u trenutku kada se pomešaju obe komponente i tada dolazi do reakcije polimerizacije ili umrežavanja polimernih molekula, a samim tim i očvršćavanja adheziva.

2.5.3 Klasifikacija adheziva po poreklu

Jedna od najstarijih klasifikacija adheziva je klasifikacija prema poreklu. Prema ovom kriterijumu, adhezivi mogu biti prirodni i sintetički. Adhezivi prirodnog porekla dalje se dele na dve podgrupe - biljnog i životinjskog porekla. Sintetski adhezivi se obično dele prema hemijskoj građi na termoplastične, termoočvršćavajuće i elastomerne, Slika 2.11.



Slika 2.11 Klasifikacija adheziva prema poreklu⁴³

2.5.3.1 Sintetički adhezivi

Tipični sintetički adhezivi su epoksidi, poliuretani, cijanoakrilati, poliimidi, polisilosani, poliakrilati, poli(vinil-acetati), nitrilni i neoprenski adhezivi.

2.5.3.2 Prirodni adhezivi (lepkovi)

- Životinjski lepak se priprema kuvanjem životinjskih kostiju i vezivnih tkiva koji sadrže protein.
- Kazein se dobija od obranog mleka. Glavna komponenta kazeina je protein koji se nalazi u kravljem mleku.
- Riblji lepak se pravi od riblje kože koja sadrži protein kolagena.
- Biljni adhezivi (lepk sojinog zrna, lepak od gustina) – vodeni rastvor na bazi dekstrina.
- Adheziv na bazi prirodne (lateks) gume. Adhezivi na bazi prirodne gume se pripremaju na bazi emulzije lateksa poreklom iz biljaka. Najpoznatiji je lateks iz drveta kaučuka od kojeg se proizvodi prirodni kaučuk, a predstavlja disperziju makromolekula poliizoprena u vodi.

2.6 Izbor adheziva za određenu primenu

Prilikom izbora adheziva za određenu primenu potrebno je razmotriti svojstva adheziva i performanse koje su potrebne za datu primenu. Svojstva adheziva zavise od hemijske strukture, načina očvršćavanja i nanošenja adheziva. U Tabela 2.2 je dat pregled adheziva koji su pogodni za spajanje određenih materijala.

Tabela 2.2 Primena adheziva za spajanje različitih vrsta materijala

Adhezivi za metale	Adhezivi za keramiku	Adhezivi za plastiku	Adhezivi za gumu	Adhezivi za drvo	Adhezivi za papir	Adhezivi za staklo
Epoksiđi	Poliuretani	Cijano-akrilati	Polisilosani	Fenolform-aldehidne smole	Poli(vinil-acetat)	Poliakrilati
Poliuretani	Akrilati	Poliuretani	Epoksiđi	Poli(vinil-acetat)	Epoksiđi	Epoksiđi
Poliakrilati	Epoksiđi	Epoksiđi	Poliuretani	Poliuretani	Poliuretani	Cijano-akrilati
Polisilosani	Polisilosani	Poliakrilati	Cijano-akrilati		Melamin formaldehidne smole	

2.7 Priprema površina pre adhezivnog spajanja materijala

Kod spajanja materijala, kada je potrebno poboljšati adheziju neophodna je priprema površina supstrata u procesu adhezivnog vezivanja. Kako bi se poboljšalo hemijsko vezivanje molekula adheziva sa molekulima supstrata, neophodno je ukloniti nečistocene koje u ovom slučaju ometaju proces vezivanja predstavljajući fizičke barijere. Ukoliko između materijala koji se spaja i adheziva postoji slaba hemijska veza, potrebno je omogućiti i mehaničko vezivanje koje se omogućava postupcima nagrizanja (mehaničkim/hemijskim). Na ovaj način se povećava kontaktna površina između supstrata i adheziva, gde adheziv nalazi u pore i poboljšava jačinu veze. Hemijska adhezivna veza se može poboljšati hemijskim aktiviranjem površine supstrata, uvođenjem određenih funkcionalnih grupa koje omogućavaju uspostavljanje kovalentnih veza ili hemijskih interakcija poput vodoničnih veza, dipol-dipol interakcija i slično.

Stupnjevi pripreme površina pre adhezivnog spajanja:

- Odmašćivanje
- Brušenje
- Hemijski predtretman
- Fizički predtretman

2.7.1 Odmašćivanje

Pogodno odmašćivanje omogućava dobro kvašenje supstrata adhezivom. Čista površina supstrata poboljšava formiranje međumolekulskih i hemijskih veza između supstrata i molekula adheziva. U ovom procesu sledeći zagađivači se uklanjuju sa površine supstrata: mineralna ulja, razni organski zagađivači (boje, životinjski lubrikanti, biljni lubrikanti, otisci prstiju).

Najpopularnije tehnologije odmašćivanja su:

- Čišćenje rastvaračima – uklanjanje organskih zagađivača rastvaranjem u rastvaraču;
- Alkalno čišćenje – uklanjanje organskih zagađivača i nekih čvrstih čestica vrućim alkalnim rastvorima;
- Čišćenje sprej tehnikom – čišćenje vodenim rastvorima (baza ili blagih kiselina) kroz dizne raspršivača na visokim pritiscima.

2.7.2 Brušenje

Grube (obrušene) površine supstrata omogućavaju bolju jačinu veze usled ispunjavanja neravnina adhezivnim materijalom. Brušenje uklanja i okside, mrlje, rđe, boje i druge čvrste zagađivače sa površine.

Tehnike brušenja su:

- Peskarenje;
- Četkanje žicama;
- Ciljanim utiskivanjem;
- Brušenjem brusnim papirom.

2.7.3 Hemijski predtretman

Nagrizanje kiselinama i primarno premazivanje se koristi kod dodatnog čišćenja, aktiviranja površine i hemijske modifikacije površine supstrata.

2.7.4 Fizički predtretman

Površinu supstrata je potrebno modifikovati i aktivirati fizičkim metodama:

- Plazma tretmanom;
- Korona pražnjenje;
- Tretman plamenom.

Plazma tretman je fizički metod poboljšanja adhezije na supstrat hemijskom modifikacijom površine. Plazma tretman se koristi najčešće kod polimera poput poli(propena), polietena, itd.

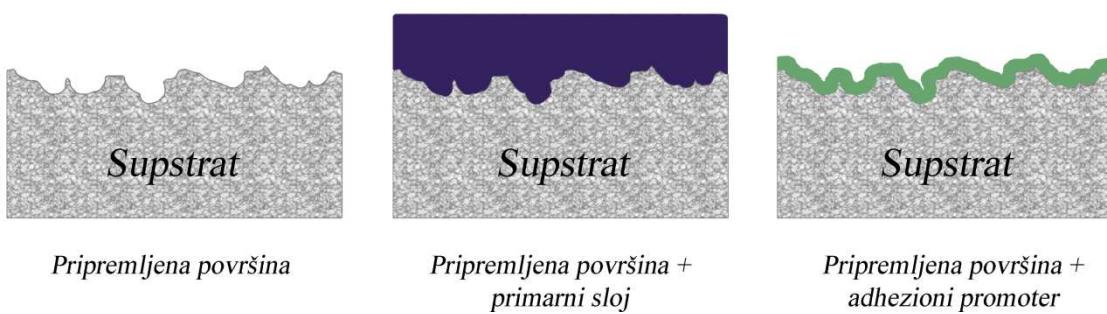
Plazma tretman uzrokuje stvaranje grupa koje sadrže kiseonik na površini supstrata, što povećava površinsku energiju, kvašljivost i poboljšava adheziju. Jedan od plazma tretmana je poznat kao korona tretman. Korona pražnjenje se dešava kao rezultat primene dve elektrode pod visokim naponskim potencijalom visokih frekvencija. Polimerni uzorak se postavlja u prostor između dve elektrode. Električno pražnjenje konvertuje okolni vazduh u plazmu. Čestice plazme čiste i oksidišu površinu supstrata povećavajući površinsku energiju. Efekat čišćenja i oksidacije uz pomoć plazma tretmana nije trajan, te se s toga mora naneti prevlaka u što kraćem roku.

2.8 Poboljšanje adhezije

Adhezivnost premaza na supstrat je kritično svojstvo koje određuje kvalitet, trajnost i estetska svojstva adheziva. Jaka adhezija se postiže kombinovanjem tretmana površina uključujući odmašćivanje, mehaničko i hemijsko nagrizanje povećavajući kvašenje supstrata, a to su:

- Čišćenje;
- Nagrizanje površine;
- Primarni slojevi;
- Poboljšivači adhezije;
- Plazma tretman.

Slika 2.12 pokazuje izgled pripremljene površine i poboljšanje adhezije primarnim slojem i adhezionim promoterom. Adhezionalni promoter (poboljšivač adhezije) se nanosi i vezuje u veoma tankom (molekularnom) sloju koji aktivira površinu, dok primarni sloj popunjava neravnine pripremljene površine u debljem sloju.



Slika 2.12 Šematski prikaz poboljšanja adhezije⁴³

2.8.1 Pripremanje površina

Pripremanjem površina se poboljšava kontakt prevlake i supstrata usled kombinacije povećanje kontaktne površine i efekta učvršćivanja mikroporozne strukture površine supstrata.

Površina supstrata se može načiniti hrapavijom mehaničkim ili hemijskim putem. Peskiranje, žičano brušenje, i ručno brušenje su neki od načina za mehaničko brušenje. Mana mehaničkog brušenja površina je kontaminacija površina ostacima brušenja i abrzivnim česticama. Površina se može čistiti suvim vazduhom pod pritiskom, čistom četkom ili rastvaračem nakon mehaničkog brušenja. Hemijske metode uključuju

mikronagrizanje, konverziju prevlake (npr. prevlaka crnog bakarnog oksida), anodizaciju.

2.8.1.1 Primarni/osnovni premazi

Primarni premazi su međuslojevi između supstrata i prevlake koja poseduje jaku adheziju na oba materijala. Koriste se u slučajevima kada je kontakt adheziva i supstrata oslabljen. Njih uglavnom čine tečnosti niske viskoznosti koje lako kvase površinu supstrata i popunjavaju mikroskopske pore. Primarni sloj i završni sloj (boja, adheziv, ili zaptivna smesa) su obično na istoj polimernoj bazi. Površinska energija supstrata premazanog primarnim slojem je veća što povećava kvašenje i omogućava jako vezivanje završnog sloja na supstrat. Pored unapređenja adhezije, primarni slojevi štite supstrat od oksidacije i korozije.

2.8.1.2 Poboljšivači adhezije

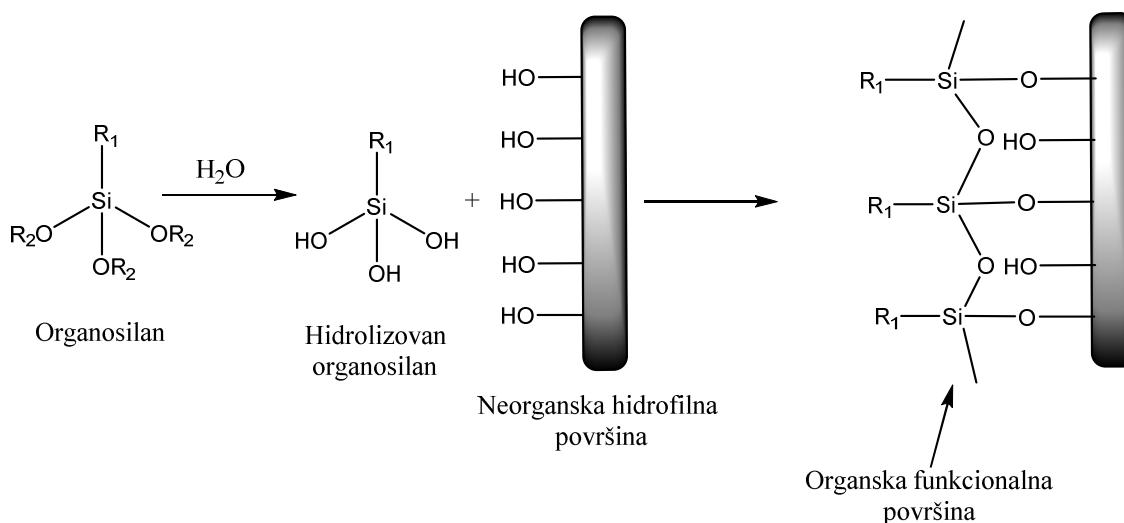
Poboljšivači adhezije su supstance koje se dobro vezuju (hemijski absorbuju) na površinu supstrata u obliku ultratankih (obično monomolekularnih) slojeva. Absorbovani molekuli su sposobni da hemijski reaguju sa materijalom prevlake i omogućavaju jaču vezu prevlake i supstrata.

Molekuli poboljšivača adhezije imaju lančanu strukturu sa krajevima koji se razlikuju po hemijskim svojstvima. Jedan kraj je neorganska grupa koja ima hemijski afinitet prema materijalu supstrata dok je drugi kraj organo-funkcionalna grupa sposobna da formira jake kovalentne veze sa organskim premazom (boja, adheziv). Poboljšivači adhezije se mogu nanositi direktno na površinu supstrata ili se umešavati sa materijalom premaza pre nanošenja. Kada se umešava sa smolom, ne samo da poboljšava adheziju već i ostvaruje jače vezivanje sa očvrsлом fazom.

Tipovi adhezionih poboljšivača:

- Organosilani. Molekuli organosilana sadrže hidrolizujuću grupu koja reaguje sa hidroksidima na neorganskom supstratu. Proizvod molekula organosilana su polisilosan deponovan na površini supstrata. Organo-funkcionalna grupa reaguje sa prevlakom i kovalentno se povezuju. Najčešće korišćen organosilan kao poboljšivač adhezije je γ -3-(glicidiloksipropil)trimetoksisilan (γ -

glycidoxypyropyltrimethoxysilane (GPTMS)). Slika 2.13 daje primer funkcionalizacije površina sa organosilanima.



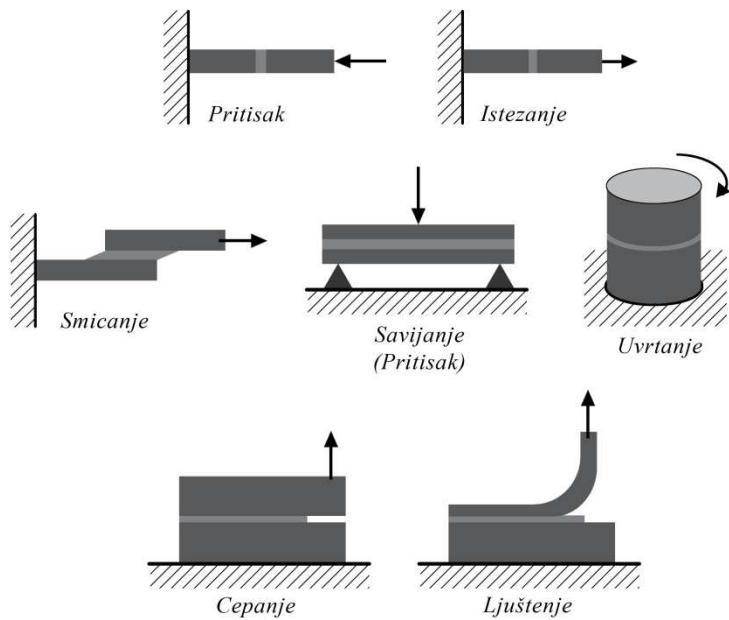
Slika 2.13 Prikaz funkcionalizacije neorganskih površina organosilanima

- Organotitanati. Organotitanati se uglavnom koriste kao vezujući agensi za modifikaciju površine.
- Cirkonati. Cirkonati se ponašaju kao vezujući agenti slično organotitanatima. Glavna prednost cirkonata je njihova stabilnost.
- Cirkoaluminati su ekonomičnija zamena za organosilane.

2.9 Adhezivni spojevi

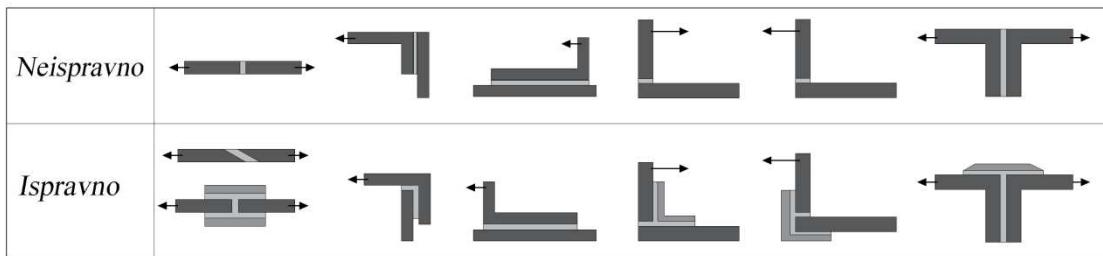
Jačina adhezivnih spojeva u velikoj meri zavisi od pravca i raspodele napona koji se javlja u spojevima kao rezultat sile koja se primenjuje na njega.

Slika 2.14 prikazuje tipične sile koje se mogu primenjivati na adhezivne spojeve. Vrsta opterećenja koje će se primenjivati u ispitivanju adhezivnosti zavisi od primene adheziva i od načina njegove eksploracije. Ukoliko je adheziv prilikom upotrebe izložen opterećenju na smicanje, adhezivni spoj će se ispitivati na smicanje jer je upravo ovaj tip opterećenja od suštinskog značaja za primenu ovog adheziva.



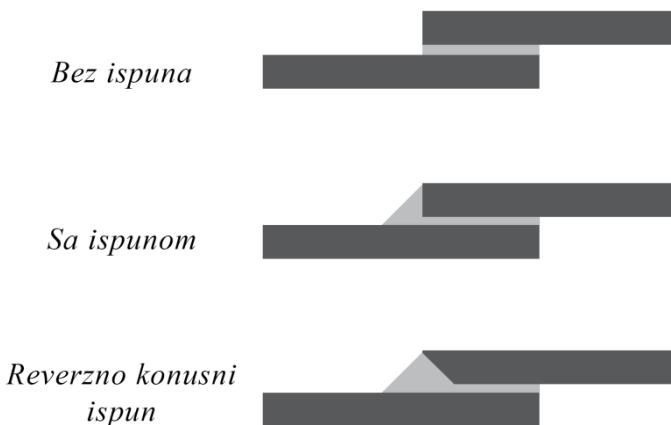
Slika 2.14 Šematski prikaz tipičnih sila u adhezionim spojevima⁴⁵

Dva supstrata se mogu spojiti na različite načine, Slika 2.15. Preklopi i spojevi traka omogućavaju najveću čvrstoću spoja. Čeoni spoj je jedan od najslabijih spojeva. Kao što se može primetiti na slici, osiguravanje adhezivnih spojeva se vrši povećanjem kontaktne površine supstrata i adheziva i korišćenjem dodatnog osiguravajućeg dela.



Slika 2.15 Šematski prikaz vrsta adhezionih spojeva⁴⁵

Korišćenje ispuna prilikom adhezivnog spajanja u značajnoj meri utiču na povećanje čvrstoće spoja, Slika 2.16.



Slika 2.16 Šematski prikaz vrsta adhezionih ispuna⁴⁵

Kako bi se osigurao što efikasniji i bolji spoj, postoje osnovna pravila adhezivnih spojeva:

- Napon ljuštenja i cepanja treba da bude minimalan;
- Smicajni napon u mnogim slučajevima je značajniji u odnosu na zatezni napon;
- Površina spoja treba da bude što je moguće veća;
- Debljina adhezivnog sloja treba da bude minimalna i uniformna.

2.9.1 Otkaz adhezivnih spojeva

Prilikom ispitivanja adhezivnosti određenog materijala, neophodno je obratiti pažnju na mehanizam adhezivnog loma koji nam pokazuje jačinu adhezije i samog adheziva. Preferirani mehanizam loma zavisi od načina upotrebe samog adheziva.

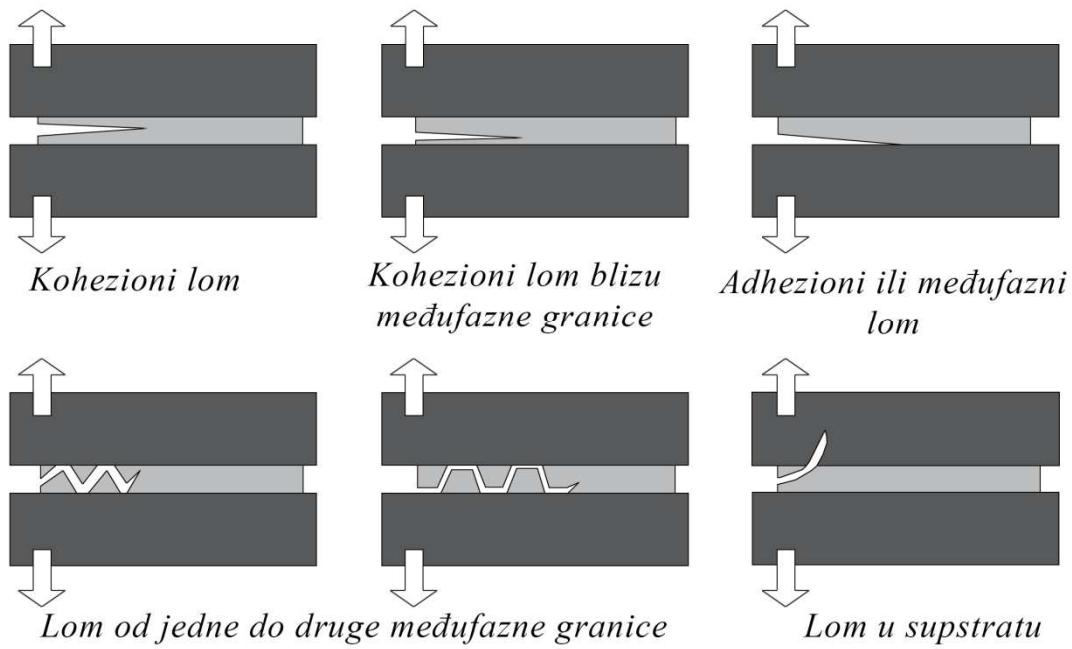
Postoje tri moguća mehanizma otkaza adhezivnog spoja:

- **Strukturni lom** – unutrašnji lom materijala supstrata u region blizu spoja. Strukturni lom pokazuje da su adhezione i kohezione sile adheziva jače nego unutrašnje (strukturne) veze u materijalu supstrata. Ovaj tip loma je nepoželjan prilikom odvajanja delova usled oštećenja materijala supstrata i ukazuje da je potrebno eventualno ojačanje samog materijala ili korišćenje adheziva slabijih kohezionih ili adhezionih sila.
- **Adhezioni lom** – unutrašnji lom kao rezultat razdvajanja jednog od supstrata i ahezivnog sloja. U nekim slučajevima je od važnosti da se prilikom razdvajanja materijala ukloni sav adheziv sa površine supstrata.

Ova vrsta mehanizma ukazuje na slabe adhezione sile u odnosu na kohezione sile adheziva i strukturne sile materijala supstrata.

- **Kohezioni lom** – unutrašnji lom adhezivnog sloja. Mehanizam kohezivnog loma je određen kohezijom – unutrašnjim međumolekulskim silama privlačnosti koje drže materijal u spojenom stanju. Kohezivni lom ukazuje na dobru uspostavljenu adheziju i u mnogim slučajevima spajanja materijala ovo predstavlja ciljni mehanizam loma adheziva.

Slika 2.16 šematski ilustruje navedeni mehanizmi sa specifičnim slučajevima koji se dešavaju prilikom adhezionog popuštanja. Prvi slučaj pokazuje karakterističan adhezioni lom koji se prostire duž ose adheziva koji pokazuje ravnomernu raspodelu kohezionih sila koje su značajno slabije od uspostavljenih adhezionih sila. Slučaj kada se kohezioni lom bliži međufaznoj granici sa supstratom pokazuje neravnomernu raspodelu kohezivnih sila što dalje indikuje na mane u procesu umešavanja ili nanošenja adheziva. Čist adhezioni lom pokazuje znatno slabije adhezione sile u odnosu na kohezivne. Ova vrsta mehanizma može ukazati na potrebno poboljšanje adhezije ili drugi izbor adheziva ukoliko je od važnosti jak spoj materijala. Prilikom izjednačavanja adhezionih i kohezionih sila dolazi do loma od jedne do druge međufazne granice što definiše kombinovani adheziono-kohezioni lom (cik-cak putanja). Ukoliko se kod kombinovanog loma produžava deo putanje uz međufaznu granicu, postoji neravnometerna raspodela adheziono-kohezionih sila, tj. adhezioni lom zauzima veći deo u sveukupnom mehanizmu. Strukturni mehanizam koji predstavlja lom u supstratu je uglavnom nepoželjan lom prilikom razdvajanja materijala, a između ostalog pokazuje da primjenjeni adheziv izdržava veća opterećenja nego sam supstrat.



Slika 2.17 Šematski prikaz vrsta loma adhezivnih spojeva⁴³

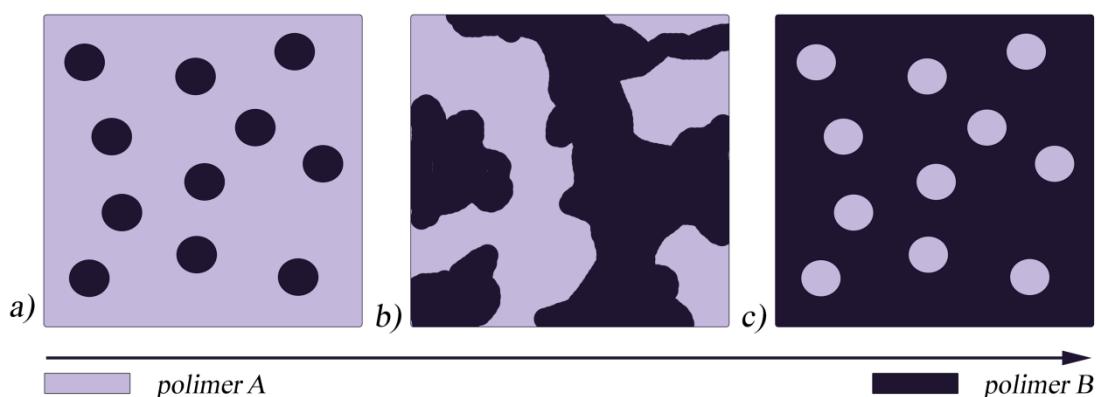
3 Polimerne blende

Polimerne blende su smeše dva ili više polimera koji se umešavaju uglavnom iz dva razloga:

- 1) Da bi se poboljšala svojstva jednog od njih – Mešanjem dva polimera različitih svojstava može se dobiti materijal mnogo boljih svojstava;
- 2) Ekonomski razlog – radi dobijanja jeftinijeg proizvoda.
Umešavanjem nekog polimera slabijih svojstava u neki polimer odličnih svojstava koji je znatno skuplji, može se dobiti materijal sasvim zadovoljavajućih svojstava, ali jeftiniji.

Eksperimentalno je utvrđeno da su polimeri u osnovi nemešljivi i to je potvrđeno termodinamičkim razmatranjima. Izuzeci, odnosno postojanje mešljivih polimera su objašnjeni specifičnim interakcijama (vodonične veze, dipol-dipol ili polarne interakcije) koje dovode do male pozitivne ili čak i negativne slobodne energije mešanja. Ovo je neophodan uslov za mešljivost jer je doprinos entropije zbog velikih molarnih masa polimera zanemarljiv [46].

Jedan od važnih načina da se utiče na morfologiju nemešljivih blendi je kontrolisanje relativnih količina polimera koji se koriste. Na primer, ukoliko je potrebno da se dobije blenda od dva nemešljiva polimera, A i B, u slučaju znatno veće količine polimera A, polimer B se izdvaja u obliku kućica, Slika 3.1a. U tom slučaju polimer A je glavna komponenta (matrica), a polimer B komponenta u manjku.



Slika 3.1 Morfologija blende u zavisnosti od relativne količine jedne komponente

Ako se koristi više polimera B u nemešljivoj blendi, sfere će biti sve veće dok se potpuno ne spoje. Sada više nisu izolovane sfere već kontinualna faza (Slika 3.1b). Domeni polimera B su sada spojeni, ali su spojeni i domeni polimera A. Kada se to desi, kažemo da su faze polimera A i polimera B kontinualne. Ako se nastavi sa dodavanjem polimera B, na kraju će polimera B biti u tolikom višku da će polimer A biti raspoređen u obliku izolovanih sfera u kontinualnoj fazi polimera B (matrice), kao što je prikazano na slici 3.3c. Polimer B je sada glavna komponenta, a polimer A komponenta u manjku. Tada se kaže da se dogodila inverzija faza.

Početne teorije o smešama su bile ograničene na smeše dva polimera između kojih se uspostavljuju samo Van der Valsove privlačne sile i kod kojih nema promene zapremine pri mešanju.

Naučnici Flori (*Flory*), Skot (*Scott*) i Gugenhajm (*Guggenheim*) su još 1944. i 1945. godine, odvojeno jedan od drugih, izveli izraz za slobodnu energiju mešanja polimera različitih molarnih masa. Skot 1949. godine objavljuje rad u kome daje izraze za $\Delta_{\text{mix}}\mu$, odnosno $\Delta_{\text{mix}}G$ za polimere A i B:

$$\Delta_{\text{mix}} \overline{G}_A = \left(\frac{\partial \Delta_{\text{mix}} G}{\partial \varphi_A} \right)_{\varphi_2, p, T} = RT \left[\ln \varphi_A + \left(1 - \frac{m_A}{m_B}\right) \varphi_B + m_A \chi_{AB} \varphi_B^2 \right] \quad (3.1)$$

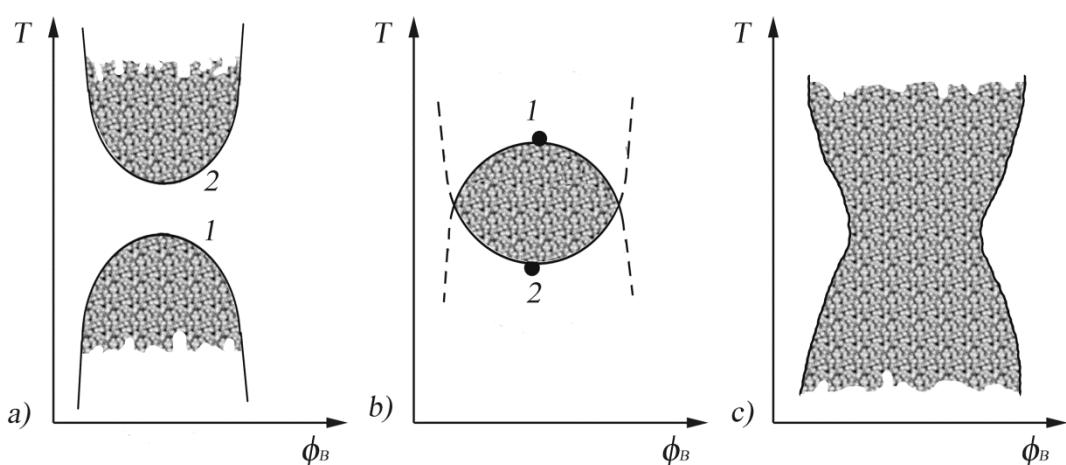
$$\Delta_{\text{mix}} \overline{G}_B = \left(\frac{\partial \Delta_{\text{mix}} G}{\partial \varphi_B} \right)_{\varphi_A, p, T} = RT \left[\ln \varphi_B + \left(1 - \frac{m_B}{m_A}\right) \varphi_A + m_B \chi_{AB} \varphi_A^2 \right] \quad (3.2)$$

U ovim jednačinama φ_A i φ_B su zapremski udeli; m_A i m_B su vrsta stepena polimerizacije koji povezuje molarne zapremine V_A i V_B polimera sa fiktivnom molarnom zapreminom V_0 jednog molekula polimera; χ_{AB} je parametar interakcije vezan za toplotu mešanja dva polimera. Uvođenje parametra m , odnosno arbitrarne zapremine V_0 je ovde nepotrebno ali i kasnije kad se posmatra ravnoteža dva polimera i rastvarača pa se V_0 izjednačava sa molarnom zapreminom rastvarača [46].

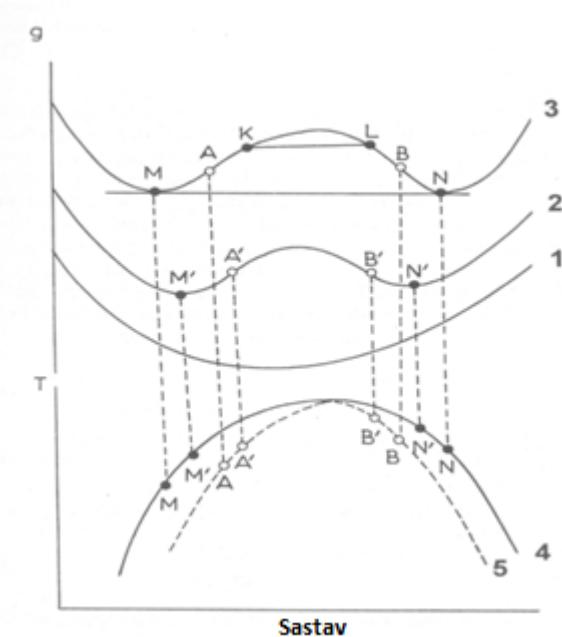
Dakle, jednačine (3.1) i (3.2) predstavljanju Gibsov energiju mešanja dva polimera ukupne zapremine V , sa zapremskim udelima polimera A i B – φ_A i φ_B . Uslovi za ravnotežu između dveju faza u binarnom sistemu se izražavaju jednakosću hemijskih potencijala komponenata u obe faze:

$$\dot{\mu}_A = \ddot{\mu}_A, \quad \dot{\mu}_B = \ddot{\mu}_B \quad (3.3)$$

Termodinamika smeši polimera je, u principu, ista kao i ona koja se koristi za opisivanje faznog razdvajanja smeši malih molekula. Ako je moguće izračunati slobodnu energiju mešanja za sve moguće sastave smeša koji su od interesa, onda postaje moguće izračunati i vrednosti temperatura, pritiska i sastava pri kojima će smeša da formira jednu stabilnu fazu, tj. pri kojima će polimeri biti mešljivi, kao i sastave pri kojima će se smeša uvek razdvojiti na više od jedne faze (nestabilni sastavi).



Slika 3.2 Različiti tipovi faznih dijagrama rastvora polimera sa temperaturama razdvajanja faza; osenčena površina označava dvofaznu oblast rastvora polimera



Slika 3.3 Zavisnost Gibsove energije od sastava pri $p, T = \text{const}$ (krive 1-3); kriva 4 – binodalna, kriva 5 – spinodalna kriva.

Slika 3.3 prikazuje kako se iz zavisnosti Gibsove slobodne energije dobijaju podaci za spinodalnu i binodalnu krivu. Binodalnu krivu je veoma teško izračunati – čak i za binarne sisteme. S druge strane, spinodalna kriva može obično lako da se izračuna uz pomoć kompjutera. Najlakše je izračunati kritične tačke na nekom faznom dijagramu, kao što su T_c i sastav φ_c . Jednačina za spinodalnu krivu pri $T, p = \text{const}$ se izračunava iz uslova:

$$\frac{\partial^2 \Delta_{\text{mix}} G}{\partial \varphi_A^2} = 0 \quad (3.4)$$

Jednačine za binodalne krive se računaju tako što se izjednače hemijski potencijali polimera A i polimera B u dve faze koje su u ravnoteži i dobija se:

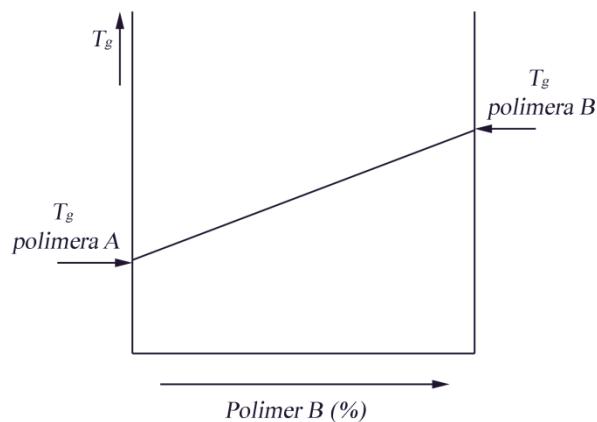
$$\ln \varphi_A^+ + \left(1 - \frac{X_A}{X_B}\right) \varphi_B^+ + X_A \chi_{AB} (\varphi_B^+)^2 = \ln \varphi_A^- + \left(1 - \frac{X_A}{X_B}\right) \varphi_B^- + X_A \chi_{AB} (\varphi_B^-)^2 \quad (3.5)$$

$$\ln \varphi_B^+ + \left(1 - \frac{X_B}{X_A}\right) \varphi_A^+ + X_B \chi_{AB} (\varphi_A^+)^2 = \ln \varphi_B^- + \left(1 - \frac{X_B}{X_A}\right) \varphi_A^- + X_B \chi_{AB} (\varphi_A^-)^2 \quad (3.6)$$

Sve jednačine binodalnih krivih sadrže i logaritamske i nelogaritamske članove i broj jednačina koje treba rešiti je jednak broju komponenata (c) puta broj faza (p) u ravnoteži minus jedan – [c(p-1)].

3.1 Mešljive blende

U principu, svojstva blende mešljivih polimera će imati vrednosti između vrednosti za sastavne polimere kad nisu pomešani. Posmatrajmo, na primer, temperaturu ostakljivanja. Ako pomešamo polimer A sa polimerom B, T_g će zavisiti od njihovog odnosa u blendu, kao što se to može videti na slici 3.4.

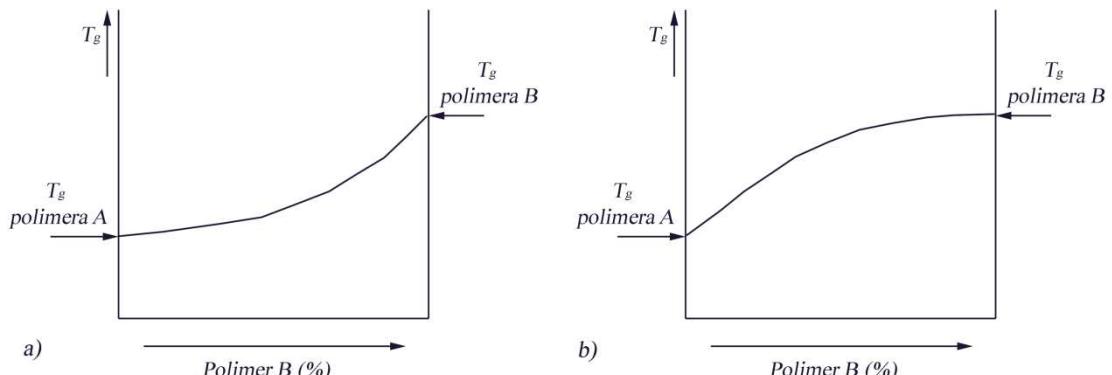


Slika 3.4 Vrednosti T_g blende u zavisnosti od sastava blende

Ako polimer B ima višu T_g od polimera A, T_g blende će da raste sa relativnim sadržajem polimera B u blendi. Porast će uglavnom biti linearan, Slika 3.4, gde zavisnost ne mora uvek biti linearna.

Ponekad se molekuli polimera jače vežu jedan sa drugim nego između sebe (A-B interakcije su jače od A-A i B-B) i onda će T_g biti više nego što bi se očekivalo zato što jače povezivanje smanjuje pokretljivost lanaca, Slika 3.5b.

U većini slučajeva se polimeri ostvaruju intramolekulske nego intermolekulske interakcije pa je T_g blendi niža od očekivane vrednosti (Slika 3.5a).



Slika 3.5 Zavisnost T_g blende od sastava blende; a) polimeri se jače vezuju sami sa sobom nego međusobno; b) polimeri se jače vezuju između sebe nego sami sa sobom

Sve što je rečeno za vrednosti T_g važi uglavnom i za ostala svojstva - mehanička svojstva, viskoznost rastopa, otpornost na hemikalije, radijaciju ili toplotu i menjaju se

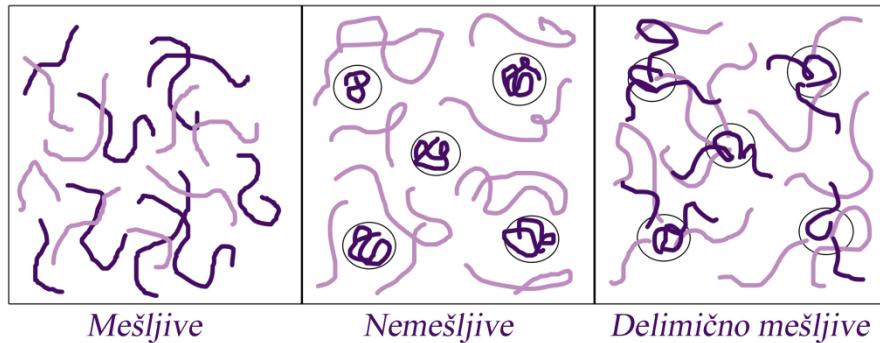
sa sastavom blendi na sličan način kao i T_g . Ovo znači da je relativno jednostavno menjati svojstva blendi mešljivih polimera. Jednostavnim variranjem količine dva polimera menjaju se svojstva blendi u zavisnosti od ciljnih svojstava.

3.2 Funkcionalne polimerne blende

Polimerne blende predstavljaju veoma važnu klasu polimernih materijala gde se komponente ili fizički ili hemijski umešavaju u cilju dobijanja funkcionalnog materijala. Kod polimernih blendi funkcionalizacija predstavlja kompatibilizaciju faza u blendi sa dodatkom kompatibilizera, gde se uključuje hemijsko povezivanje faza fizičkim ili hemijskim umrežavanjem komponenata. Polimerne blende su često korišćeni materijali u modernoj polimernoj industriji i svoju primenu nalaze kao adhezivi, koloidni stabilizatori, u dizajniranju kompozita i biokompatibilnih materijala.

Umešavanje se može vršiti iz rastopa, s tim što ovaj način može degradirati svojstva polimera osetljivih na povišenu temperaturu, te se iz tog razloga umešavanje može vršiti i iz rastvora.

U osnovi postoje tri vrste polimernih blendi: potpuno mešljive, nemešljive i delimično mešljive polimerne blende, Slika 3.6.

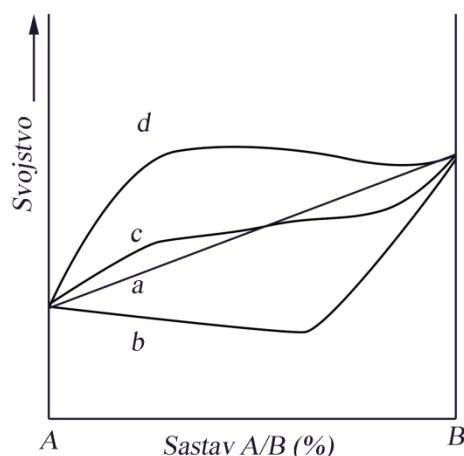


Slika 3.6 Tipična klasifikacija polimernih blendi

Međutim, najčešći je slučaj da je izabrani par polimera nemešljiv i nekompatibilan, što daje proizvod sa oslabljenim svojstvima, pa se iz toga razloga koristi metod kompatibilizacije. U kompatibilnim polimernim blendama, kontrola međufaznog napona igra važnu ulogu u upravljanju morfologijom blendi koja je povezana sa mehaničkim svojstvima. Dispergovanje faze sa smanjenim međufaznim naponom igra

važnu ulogu u dobijanju uniformnih svojstava polimerne blende, zadržavajući fizička svojstva oba homopolimera. Blok i kalemljeni kopolimeri su dobro poznati kao efikasni kompatibilizeri koji smanjuju međufazni napon polimernih blendi. Kompatibilizer igra važnu ulogu za umešavanje polimera.

Umešavanje polimera dato na krivi (a), Slika 3.7, koja predstavlja jednostavnu kombinaciju svojstava polimera A sa odgovarajućim svojstvima polimera B, a zove se još i aditivna linija. Uslov za ovakav odnos svojstava je da su polimeri kompatibilni, ili minimalno nekompatibilni. Kriva (b) prikazuje karakteristični slučaj umešavanja nekompatibilnih polimera. Pogoršanje svojstava se dešava usled morfološkog razdvajanja i slabe međufazne adhezije. Iz tog razloga, povećavanje kompatibilnosti različitih polimera i optimizacija morfologije su vodeći zahtevi u proizvodnji polimernih blendi. Kriva (c) prikazuje poboljšanje svojstava u određenom sastavu gde kriva prelazi aditivnu liniju, nakon čega se javlja i pogoršanje svojstava sa daljim povećanjem udela komponente B. Kriva (d) prikazuje sinergistični efekat kojim se dobijaju svojsta bolja nego svojsta početnih polimera.



Slika 3.7 Variranje svojstava polimerne blende sa sastavom dva polimera A i B u različitim slučajevima: a) aditivna linija – kompatibilne komponente, b) nekompatibilne komponente – pogoršavanje svojstava, c) delimično poboljšanje svojstava i d) sinergistični efekat⁴⁷

Efekat kompatibilizacije omogućava uspostavljanje optimalne morfologije i mikromehanike polimernih blendi.

Morfologija ima koren iz grčke reči – *μορφολογία*, i predstavlja nauku o obliku. Slično i u nauci o materijalima, morfologija predstavlja nauku o obliku, veličini, teksturi i raspodeli faza fizičkih objekata. Morfologija polimernih blendi je određena kompatibilnošću polimernih komponenata koja uzrokuje faznu separaciju. Nekoliko mehanizama se koristi za poboljšanje kompatibilnosti i međufazne čvrstoće koji se odnose na dodatak kompatibilizera (blok i kalemljenih kopolimera) ili na reaktivno umešavanje. Kompatibilizator dovodi do smanjenja veličine zrna komponenata u matrici.

3.3 Proces umešavanja i uloga kompatibilizera

3.3.1 Reologija polimernih blendi

Viskoznost nemešljivih blendi zavisi od međufaznih interakcija i fazne morfologije, što je u strogoj zavisnosti od dodatka međupovršinskog agenta.

Po pravilu, polimerne blende mogu da se klasifikuju u četiri kategorije u zavisnosti od viskoznosti rastopa prema logaritamskom aditivnom pravilu:

$$\log(\eta) = \sum_i \phi_i \log(\eta_i) \quad (3.7)$$

gde ϕ_i označava zapremske udele a η_i viskoznosti komponenata. Četiri klase polimernih blendi su: aditivne blende (čija je viskoznost jednaka aditivnoj viskoznosti); nemešljive sa jakim međufaznim interakcijama, pokazuju pozitivna odstupanja od logaritamskog aditivnog pravila. Suprotan efekt se dešava kod slabih interakcija. Blende kod kojih se menja fazna struktura sa promenom udela komponenata pokazuju negativna i pozitivna odstupanja. U slučaju nemešljivih blendi, dva mehanizma se mogu uzeti u obzir: 1) efekat emulzije-povećanje relativne viskoznosti kao rezultat dodatka druge faze, 2) međufazno klizanje-faktor klizanja (β) se povećava sa temperaturom i smicajnim naponom [48].

Neophodno je znati viskoelastična svojstva polimernih blendi, ne samo zbog optimalnih procesnih parametara, već i zbog prikupljanja vrednih informacija mehanizama tečenja i efekata na faznu morfologiju i krajnjih mehaničkih svojstava. Potrebno je i spomenuti da je viskoznost (η) polimera obično posmatrana kao povećanje usled smanjenja stepena smicanja ($\dot{\gamma}$) između Njutnovskih ravnih. Nelinearni deo zavisnosti viskoznosti se može aproksimovati sledećim zakonom:

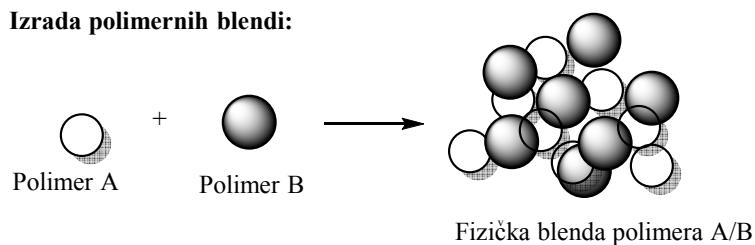
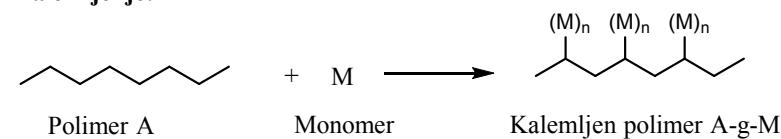
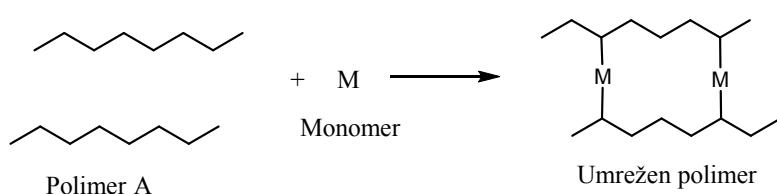
$$\eta = K_1 \dot{\gamma}^{m-1} \quad (3.8)$$

gde je K_1 konstanta viskoznosti, a m je reološki indeks.

Efektivna kompatibilizacija se postiže kalemljenim polimerima poly(A-g-B) koji potiču od polimera A i B, koji su dovoljno velikih lanaca da se fizički isprepletu sa lancima polaznih polimera, čime se poboljšava međufazna adhezija. Dobra međufazna adhezija je ključna za prenos napona sa jedne faze na drugu. Poboljšanje i stabilizacija fazne morfologije sa povećanjem međufazne adhezije poboljšavaju inferiore i neupotrebljive nemešljive polimerne blende.

4 Kalemljenje polimera

Jedan od vodećih trendova u inženjerstvu materijala je postepena zamena prirodnih materijala sintetičkim ili modifikovanim prirodnim materijalima. U sferi polimera, neophodno je modifikovati svojstva polimera prema zahtevima primene. Postoji više načina za modifikovanje polimera kao što su: reaktivno umešavanje, kalemljenje i umrežavanje polimera, Slika 4.1. Jednostavnim umešavanjem dva ili više polimera dobija se fizička blenda polimera, dok kalemljenje predstavlja metodu gde se monomeri vezuju kovalentim vezama (modifikuju se) na polimernom lancu. Očvršćavanje ujednačava morfologiju površinske strukture. Umrežavanjem se uspostavljaju hemijske veze (umreženja) između polimernih lanaca, pružajući im elastičnost pri izlaganju spoljašnjeg napona. Za proces kalemljenja ne postoji vremenska skala, jer zavisi od mehanizma polimerizacije.

Izrada polimernih blendi:**Kalemljenje:****Umrežavanje:**Slika 4.1 Šematski prikaz načina modifikacije polimera⁴⁹

4.1 Načini sinteze kalemljenih kopolimera

U ovom poglavlju će se razmatrati načine kalemljenja koje uključuju kopolimerizaciju monomera na drugi polimerni lanac. Ove tehnike uključuju hemijsko, radijacijsko, fotohemski, plazma i enzimsko kalemljenje.

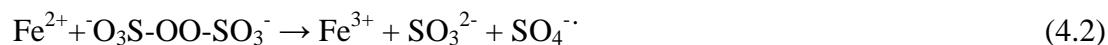
4.1.1 Hemijski inicirano kalemljenje

Hemijskim putem, kalemljenje se može inicirati na dva načina: preko slobodnih radikala i jona. U hemijskoj reakciji, uloga inicijatora je veoma važna jer ona određuje mehanizam reakcije kalemljenja. Za razliku od standarnih načina putem slobodnih radikala, kalemljenje u rastopu i kontrolisanom radikalnom polimerizacijom transferom atoma (*ATRP – Atom transfer radical polymerization*), „živa” polimerizacija je jedna od interesantnijih načina kalemljenja polimera.

4.1.1.1 Polimerizacija kalemljenja preko slobodnih radikala

Slobodni radikali se dobijaju dekompozicijom inicijatora i prenose aktivnost na polimerni lanac koji dalje reaguje sa monomerom formirajući granu na polimernom lancu. Formiranje slobodnih radikala se može vršiti razlaganjem inicijatora ili u redoks sistemu.

Primer formiranja slobodnih radikala u redoks sistemu, npr. M^{n+1}/H_2O_2 , persulfata [50, 51]:



Mogu se posmatrati i aktivne vrste u razlaganju vodonik-peroksida (H_2O_2) i kalijum-persulfata uključujući i Fe^{2+} kao što je peroksidni radikal OH^{\cdot} i sulfatni jonski radikal $SO_4^{\cdot-}$.

Moguće su različite aktivnosti $SO_4^{\cdot-}$ radikala. Sulfatni jonski radikal reaguje sa vodom gradeći peroksidni radikal, koji formira slobodne radikale na polimernom lancu.

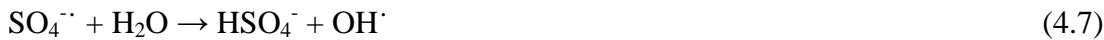


Alternativni put reakcije $SO_4^{\cdot-}$ je da reaguje direktno sa polimernim lancem stvarajući neophodne radikale:

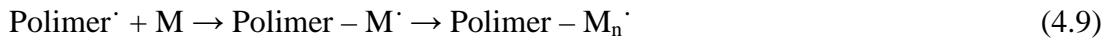


Misra i ostali [52] su došli do zaključka da je prilikom kalemljenja vinil monomera na celulozu, peroksidni radikal OH^{\cdot} reaktivniji od $SO_4^{\cdot-}$.

Sličan transfer elektrona se može odigravati i u prisustvu organskih peroksida, persulfata, Fe^{3+} i Cu^{2+} jona, itd., koji se koriste kao zamena za H_2O_2 sa redupcionim sredstvom kao što je natrijum bisulfit, tiosulfat ili Ag^+ :



Kalemljenje se odvija prilikom reakcije aktiviranog makroradikala na polimernom lancu i monomera, gde se radikal prenosi na vezani monomer i formira se bočna grana:



4.1.1.2 Kalemjenje putem „žive” polimerizacije

U poslednjim godinama, metoda „žive” polimerizacije se razvila kao potencijalni način sinteze kalemljenih kopolimera. U ovom pregledu Švarc (Szwarc) i ostali [53] daje verodostojnu definiciju „živog” polimera koji poseduje mogućnost za rast duže vreme i dostizanje željenih veličina dok je njihov stepen terminacije ili prenosa lanaca zanemarljiv. Kontrolisana polimerizacija preko slobodnih radikala kombinuje odlike konvencionalne slobodno-radikaliske polimerizacije i jonske polimerizacije. Konvencionalna polimerizacija preko slobodnih radikala zahteva kontinualnu inicijaciju, sa terminacijom makroradikalna reakcijama spajanja ili disproporcije i kao rezultat se dobijaju nereaktivni („mrtvi”) polimeri i sa širokim raspodelama molarnih masa. U slučaju živih polimera, omogućava se regulisanje molarnih masa sa niskom disperznotnosti polimernih masa [54, 55].

Kontrolisana radikalna polimerizacija transferom atoma u sistemu nekog alkil-halogenida i jona jednovalentnog bakra kompleksiranog ligandima. Objavljena su različita istraživanja ATRP stirena i raznih metakrilata uz korišćenje različitih katalitičkih sistema [56, 57]. Ovom metodom, „uspavan” lanac se aktivira halogenim atomima, koji se reverzibilno mogu preneti na metalni kompleks u niže oksidaciono stanje. Ovaj proces stvara nepostojane rastuće radikale i komplekse sa višim oksidacionim stanjem. Ključ reakcija ATRP je aktivaciono-deaktivaciono dinamički ravnotežni proces.

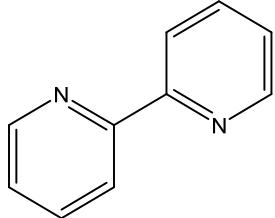
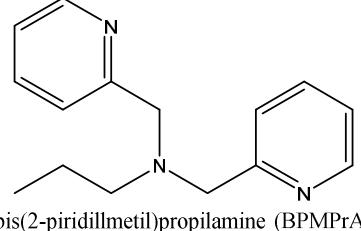
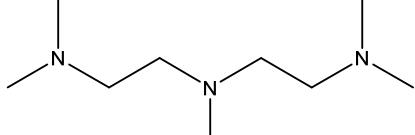
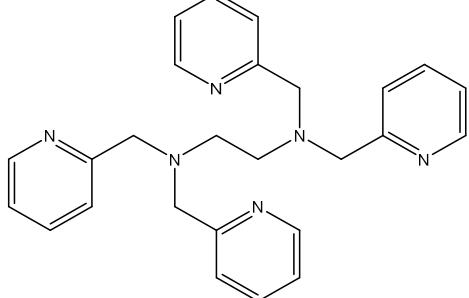
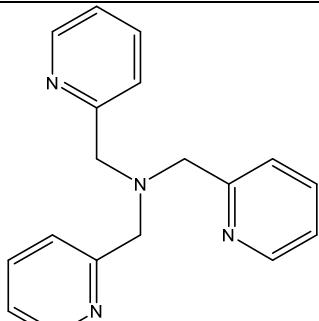


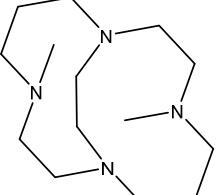
gde je P_n -X je halogenovan polimer i bakar (I) kompleks $CuX/2L$ ($X=Cl/Br$ i ligand $L=2, 2'$ bipiridin ili $4, 4'$ disupstituisani $2, 2'$ bipiridin).

Bakar(I) kompleks se ponaša kao reverzibilni halogeni reagens atomskog transfera između aktivnih i uspavanih polimernih lanaca. Kinetički optimalni odnos liganda i halogenida bakra (I) je utvrđen da iznosi 2:1, što uslovno ukazuje da koordinaciona sfera aktivnog bakra (I) sadrži dva bipiridinska liganda [57].

Vrednosti za konstante ATRP polimerizacije (K_{ATRP}) merene za različite alkil-halogene inicijatore i CuX/L komplekse koji se najčešće koriste su prikazane u Tabela 4.1.

Tabela 4.1 Vrednosti za K_{ATRP} merene u acetonitrilu (CH_3CN) na 22°C [49]

Ligand	So	Inicijator	K_{ATRP}	Ref
 2,2'-bipyridine (bpy)	CuBr	EBriB*	$3,93 \cdot 10^{-9}$	[58]
 bis(2-pyridylmethyl)propylamine (BPMPRA)	CuBr	EBriB	$6,2 \cdot 10^{-8}$	[59]
 N,N,N',N'',N'' -pentamethyldiethylenetriamine (PMDETA)	CuBr	EBriB	$7,46 \cdot 10^{-8}$	[58]
 N,N,N',N'-tetrakis(2-pyridylmethyl)ethylenediamine (TPEDA)	CuBr	EBriB	$2,0 \cdot 10^{-6}$	[59]
 tris(2-pyridylmethyl)amine (TPMA)	CuBr	EBriB	$9,65 \cdot 10^{-6}$	[58]

 4,11-dimetil-1,4,8,11-tetraazabacicloheksadekan (DMCBCy)	CuCl	MClAc *	$9,9 \cdot 10^{-5}$	[60]

*EBriB – etil-2-bromoizobutirat; MClAc – metil-hloroacetat.

Podravnoteža konstante K_{ATRP} se može prikazati sledećim jednačinama:



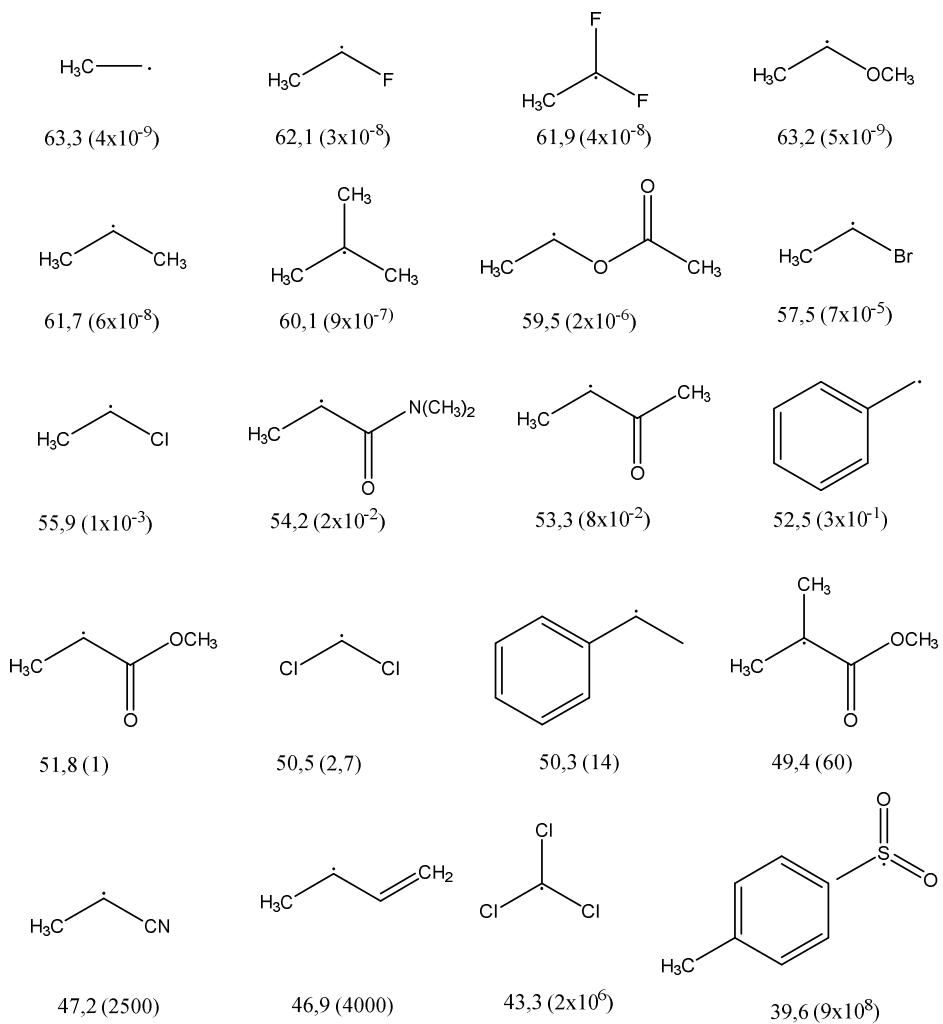
$$K_{\text{ATRP}} = \frac{k_{\text{akt.}}}{k_{\text{deakt.}}} = K_{\text{BH}} K_{\text{EA}} K_X K_{\text{ET}} \quad (4.15)$$

K_{ATRP} se može izraziti kao kombinacija četiri povratnih reakcija: oksidacija metalnog (Mt^n/L) kompleksa, ili elektron transfer (K_{ET}); redukcija halogena u halidni jon, ili afinitet elektrona (K_{EA}); homoliza alkil-halidne veze (K_{BH}); i udruživanje halidnog jona metalnom kompleksu, ili halogenofilnost (K_X), jednačine 4.11-4.15 [61].

Ove ravnotežne konstante, posebno K_{EA} i K_X su u velikoj meri zavisne od rastvarača. Vrednosti za K_{EA} su očekivane da budu velike u protičnim rastvaračima koji stabilizuju halidne anjone [62]. Na K_X se može uticati promenama u polarnosti rastvarača. Kvantifikacijom Br^- koordinacije sa $\text{Cu}^{\text{II}}/\text{L}$ kompleksa sa bipiridinom (bpy), PMDETA, i Me_6TREN otkriva se da je K_X za ove komplekse pet redova veličine veća u organskim rastvaračima kao što je acetonitril (CH_3CN) nego u protičnim rastvaračima gde se joni efikasno solvatišu [63]. Ovaj efekat ima direktne posledice na stepen kontrole koji je moguć u vodenim medijima gde će se veći deo halogena distancirati od Cu

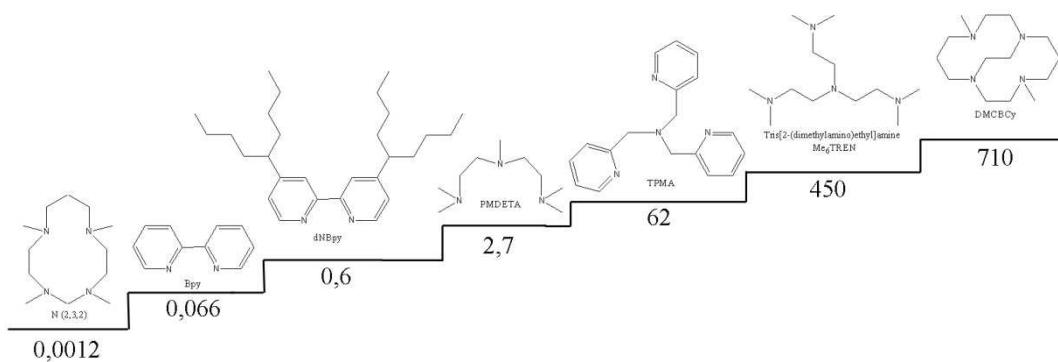
deaktivirajućih vrsta. Dodatne studije dale su korelaciju K_X konstante izmerene u mešovitim protičnim rastvaračima sa stepenom polimerizacije i postignutom kontrolom raspodele molekulskih masa ATRP polimerizacijama [64].

Aktivnost inicijatora (u funkciji K_{ATRP}) je suštinski zavisna od redoks potencijala kompleksa. Linearna korelacija K_{ATRP} i $E_{1/2}$ za serije Cu^I kompleksa, jasno pokazuje aspekt ATRP ravnoteže [65, 66]. Kada su izračunate energije alkil-halidne disocijacije veze (BDE) za seriju ATRP monomere/inicijatora, moglo su da se povežu sa izmerenim vrednostima K_{ATRP} [67]. Preporučljivo je da se ovakvim proračunima predvide ravnotežne konstante za manje reaktivne monomere i stepene polimerizacije. Na primer, ako ATRP reakcija primenjena na metil-akrilat dostigne 90-procentnu konverziju u toku jednom sata korišćenjem datog inicijatora, za stiren sa istim katalizatorom (bazirano na njegovom BDE) je potrebno 11 sati, a za vinil-acetat 15 sati za dostizanje 90% konverzije [67]. Ovi proračuni ilustruju neophodnost podudaranja datog inicijatora sa određenim monomerom.



Slika 4.2 Promene slobodne energije (ΔG°_{298} /kcal/mol) i relativne vrednosti za K_{ATRP} za homolitičko kidanje veze alkil-bromida izvedene iz DFT proračuna (*Density functional theory – funkcionalna teorija gustine*) na 25 °C u poređenju sa metil-2-bromopropionatom ($K_{\text{ATRP}}=1$)⁶⁷

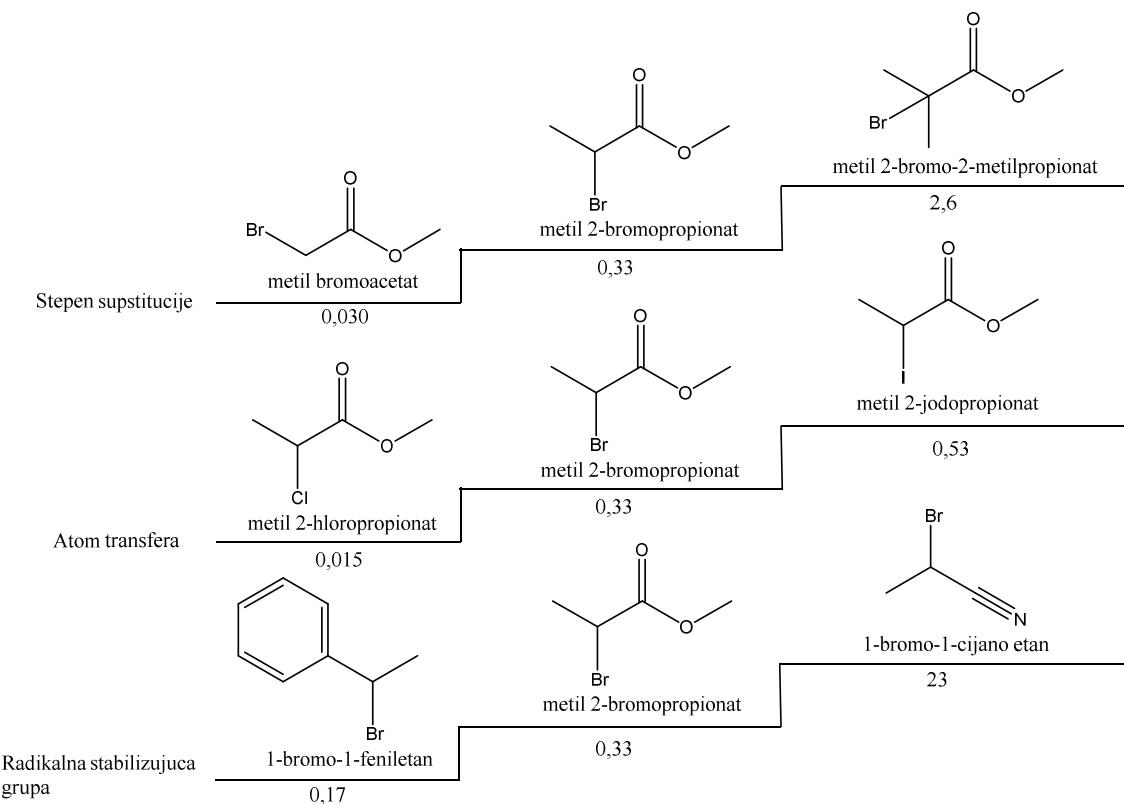
Efekat strukture liganda na aktivaciju: U nedavno sprovedenim studijama Cu kompleksa sa različitim strukturnim ligandima koji sadrže azot, određivane su vrednosti k_{akt} i utvrđeno je da imaju raspon brina aktivacije i do šest redova veličine, Slika 4.3 [68].



Slika 4.3 ATRP konstante brzine aktivacije ($\text{u } \text{M}^{-1} \text{ s}^{-1}$) za različite ligande sa etil-2-bromoizobutiratom u prisustvu CuBr u acetonitrilu na 35°C

Izvedeno je nekoliko pravila vezanih za aktivnost inicijatora: 1) aktivnost u velikoj meri zavisi na veze između N atoma (veza sa kvaternarnim C atomom << tercijarnim C atomom < sekundarnim C atomom) i/ili koordinacionog ugla; 2) zavisi od topologije liganda (cikličan ~ linearan < razgranat); 3) aktivnost zavisi od prirode N-liganda (akril amin < akril imin < alkil imin < alkil amin ~ piridin); i 4) zavisi od sternog okruženja metalnog centra koji određuje stepen aktivacije/deaktivacije (npr. Me_6TREN kompleks je ~ 1000 puta aktivniji od Et_6TREN [69]).

Uticaj strukture inicijatora/monomera na aktivaciju: Brojni inicijatori omogućavaju ATRP značajne prednosti u odnosu na klasične polimerizacije preko slobodnih radikala. Mnoga jedinjenja sa halogenim atomom aktivirana su prisustvom α -karbonilnih, fenilnih, vinil ili cijano grupama pri čemu se dobijaju efikasni ATRP inicijatori. Reaktivnost ovih inicijatora recipročno zavisi od energije disocijacije veza alkil-halida [67]. Slika 4.4 prikazuje nekoliko pravila koji se odnose na strukturu inicijatora, a upravljuju konstantom stepena aktivacije [70]. Aktivnost zavisi od: 1) stepena supstitucije inicijatora (primarni < sekundarni < tercijarni), 2) odlazećeg atoma/grupe (za metil-2-halopropionate: $\text{Cl} < \text{Br} < \text{I}$), i 3) od radikalne stabilizujuće grupe (-Ph ~ - $\text{C}(\text{O})\text{OR} << -\text{CN}$).



Slika 4.4 Vrednosti za konstante aktivacije ($\text{u M}^{-1} \text{ s}^{-1}$) u ATRP za različite inicijatore sa CuX/PMDETA u MeCN na 35°C [49]

4.1.1.3 Jonsko kalemljenje

Kalemljenje se može izvršiti i putem jona. Korisni inicijatori polimerizacije su suspenzije alkalnih metala organometalnih jedinjena i natrijumovih naftalenida. Alkilni aluminijum (R_3Al) i polimerni lanac u halogenoj formi (ACl) reaguju formirajući karbokatjon na polimernom lancu koji vodi daljoj polimerizaciji. Reakcija se izvodi po katjonskom mehanizmu:



Katjonski katalizator BF_3 se može koristiti za sintezu kalemljenih kopolimera.

Kalemljenje se može vršiti i putem anjonskog mehanizma. Natrijum-amid ili metoksiđi alkalnih metala formiraju alkokside polimera (PO^-Na^+), koji reaguju sa monomerom formirajući kalemljeni kopolimer:



4.2 Faktori koji utiču na kontrolu kalemljenja

U reakcijama kalemljenja se teži ka što većoj konverziji monomera, povećanju brzine hemijske reakcije, smanjenju stvaranja nepoželjnih homopolimera, stvaranju što aktivnijih inicijalnih centara, itd. U reakcijama kalemljenja se vrši selekcija parametara reakcije i definisanja njihovih optimanih vrednosti koji omogućavaju bolju efikasnost i ekonomičnost procesa. Faktori za kontrolu reakcije kalemljenja koji će biti spomenuti u ovom poglavlju su: priroda polimernog lanca na koji se vrši kalemljenje, monomer, rastvarač, aditivi, temperatura.

4.2.1 Priroda polimernog lanca

Kako kalemljenje uključuje kovalentno vezivanje monomera na polimerni lanac, priroda polimera (npr. fizička priroda i hemijski sastav) igraju važnu ulogu u ovom procesu. Reakcija kalemljenja u određenim rastvaračima može biti potpuno onemogućena usled nerastvorljivosti polimernog lanca na koji se vrši kalemljenje [71].

Smanjenjem stepena kristaliničnosti, se smanjuje uređenost in a taj način se favorizuju reakcije kalemljenja [72]. Povećanjem viskoznost amorfogn dela određenim rastvaračima se može povećati stepen kalemljenja [73].

4.2.2 Efekat monomera

Kako je bitna priroda polimernog lanca, tako je reaktivnost monomera važna u reakciji kalemljenja. Reaktivnost monomera zavisi od različitih faktora kao što su: polarnost, sterna priroda, bubrenje polimernog lanca u prisustvu monomera i koncentracija monomera. Stepen reaktivnosti monomera u reakciji kalemljenja se u mnogome razlikuje od vrednosti za konvencionalne polimerizacije u rastvoru [74]. Kopolimerizacije umešanih komonomera su kompleksniji proces nego kalemljenje individualnih monomera usled sinergističkog efekta razlika stepena reaktivnosti monomera. Bolja dostupnost monomera aktivnim centrima polimernog lanca garantuje veću efikasnost kalemljenja. U literaturi se uglavnom pokazuje da se efikasnost povećava sa koncentracijom monomera do određene granice nakon koje opada sa daljim povećanjem koncentracije kada počinju da se favorizuju reakcije homopolimerizacije monomera [75].

4.2.3 Uticaj rastvarača

Kod mehanizama kalemljenja, rastvarač je nosač preko kojeg se monomer prenosi do neposredne blizine polimernog lanca. Izbor rastvarača zavisi od nekoliko faktora, uključujući rastvorljivost monomera u rastvaraču, svojstva bubrenja polimernog lanca, mešljivost više rastvora ukoliko su prisutni, stvaranje slobodnih radikala u prisustvu rastvarača, itd.

Rastvorljivost monomera zavisi od prirode rastvarača i polimera, kao što su na primer alkoholi efikasni za kalemljenje stirena [76, 77]. Rastvarači mogu da pospeše bubrenje polimernog lanca i rastvaraju monomer čime se omogućava difuzija monomera kroz strukturu polimernog lanca. Udeo vezanih bočnih lanaca se smanjuje kako se menjaju rastvarači od metanola, etanola, izopropanola do t-butanola. Smanjenje stepena kalemljenja je uzrok smanjene moći bubrenja polimernog lanca u navedenim alkoholima. Lenka [78] je u istraživanjima pokazala sličan trend za alkohole kao što su methanol > etanol > propanol > butanol > pentanol u slučaju kalemljenja metilmetakrilata na najlon-6. Kalemljenje stirena se onemogućuje u slučaju dodavanja vode medijumu reakcije kalemljenja [77].

Difuzija monomera kontroliše rast bočnog lanca i reakcije terminacije [79]. Parametar rastvorljivosti δ rastvarača treba da bude što bliži parametru polimernog lanca kako bi se neophodna hemijska energija poremetila međumolekulske kohezivne sile između polimernih lanaca i obezbedila pokretljivost lanaca. Kvašenje polimera rastvaračem je važan kriterijum, te s toga površinski napon daje korisne informacije za mogućnost efikasnog kalemljenja.

4.2.4 Uticaj inicijatora

Sve hemijske reakcije kalemljenja, sem radijacijskih tehnika, zahtevaju prisustvo inicijatora, te se mora razmotriti njegova priroda, koncentracija, rastvorljivost i funkcija. Postoje različite vrste inicijatora: $\text{Fe}^{2+}\text{-H}_2\text{O}_2$, azobisisobutironitril – AIBN, kalijum persulfat $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$, itd. Po svojoj prirodi pokazuju različita svojstva, kao što AIBN pokazuje efekat rezonantne stabilizacije koja ne postoji kod peroksidnih inicijatora, te se postiže veći prinos reakcije kalemljenja sa peroksidima nego sa AIBN [80].

Stepen kalemljenja zavisi i kako od koncentracije monomera, polimera, tako i od koncentracije inicijatora [81, 82]. Postoje različite empirijske veze između stepena

kalemljenja i koncentracije inicijatora [83, 84]. Potvrđeno je i da nakon postizanja određena koncentracije inicijatora, dalje povećanje ne povećava stepen kalemljenja monomera [85, 86].

Rastvorljivost inicijatora u medijumu za kalemljenje je još jedan važan faktor. Idealan slučaj je kada je inicijator u potpunosti rastvorljiv kako bi reakcije kalemljenja počele preko monomera.

4.2.5 Uticaj aditiva na kalemljenje

Prinos kalemljenja zavisi od prisustva određenih aditiva kao što su metalni joni, kiseline i neorganske soli. Odatle, reakcija između monomera i polimernog lanca mora nadvladati reakciju monomera i aditiva. Iako neki aditivi mogu poboljšati reakciju monomer/polimerni lanac, usporavanje se može desiti ukoliko je reakcija monomer/aditiv dominantan.

Uloga kiselina kao aditiva kao i priroda same kiseline je bitna u nekim procesima kalemljenja [87, 88]. Od mineralnih kiselina, može se izdvojiti sumporna kiselina kao jedna od efikasnijih, naravno u zavisnosti od polimernog lanca. Korišćenje azotne kiseline je ograničeno, jer ima tendenciju da degradira neke polimere poput celuloze prilikom ozračivanja. Hlorovodonična kiselina ima negativan efekat na kalemljenje, zbog ugradnje hlora na polimerni lanac [89]. U slučaju ozračivanja, doprinos kiseline zavisi od dva dominantna faktora: radiolitički prinos H-atoma i procenat rastvorljivosti monomera u rastvoru. U svakom sistemu za kalemljenje, postoji ravnotežna koncentracija monomera koju absorbuje polimerni lanac gde počinje reakcija kalemljenja.

Struktura rastvarača je se takođe mora uzeti u obzir. Alkoholi nižih molarnih masa su efikasniji rastvarači u reakcijama kalemljenja [90]. U prisustvu kiseline, radiolitički H atom (reakcija 4.21) može istisnuti H atom iz baze polimera (PH) (reakcija 4.22), čime se stvaraju se dodatni centri za kalemljenje:



gde se PH odnosi na polimer.

Generalno, prisustvo metalnih jona (npr. Fe^{2+} , Cu^{2+}) i Mohrove soli smanjuju reakcije homopolimerizacije a samim tim povećavaju efikasnost kalemljenja. Relativno visoke koncentracije bakarnih jona smanjuju efikasnost reakcije kalemljenja usled trošenja jona u masi rastvora što smanjuje difuziju radikala monomera čime se pospešuje homopolimerizacija [91].

Uticaj raznih neorganskih soli je dat u radu Lenke i ostalih [92, 93] gde se utiče na kalemljenje metil-metakrilata na najlon-6 solima sledećim redosledom: $\text{CuSO}_4 > \text{KCl} > \text{NaCl} > \text{NaBr} > \text{LiNO}_3 > \text{NaF} > \text{MnSO}_4$. Dodatkom ili surfaktanta Na-lauril sulfata ili CuSO_4 smanjuje se formiranje homopolimera, povećavajući efikasnost kalemljenja.

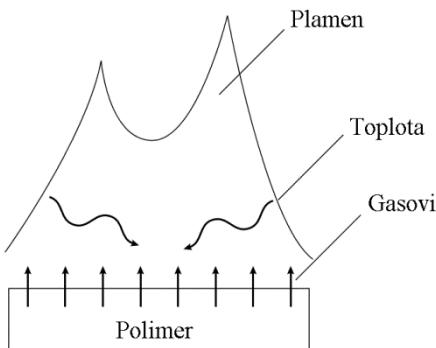
Uticaj koloidnog Fe_2O_3 na kalemljenje je razmatran u literaturi [94]. Koloidni Fe_2O_3 se ponaša kao fotosenzor, koji apsorbuje fotone pospešujući kretanje elektrona čime se lakše vrši odvajanje protona sa polimernog lanca stvarajući inicijalna mesta za polimerizaciju.

4.2.6 Efekat temperature

Temperatura je jedan od važnih faktora koji kontrolišu reakciju kalemljenja. Generalno, stepen kalemljenja se povećava sa povećanjem temperature, do određene granice. Jedan od faktora je brža difuzija monomera do polimernog lanca sa povećanjem temperature [95] ili boljeg bubreњa polimernog lanca [96]. Sun i ostali [95] su pokazali da se ovaj fenomen može pripisati i povećanom stepenu dekompozicije inicijatora i efikasnosti inicijatora u stvaranju slobodnih radikala sa povećanjem temperature, što doprinosi većoj koncentraciji makroradikala, a samim tim i većem stepenu kalemljenja. Povećanje temperature pospešuje i dekompoziciju peroksida i formiranja neophodnih radikala za kalemljenje [97]. Interesantno je zapažanje da se maksimalni stepen kalemljenja postiže na temperaturama blizu stepena ostakljivanja polimera [98]. Za temperature ispod temperature ostakljivanja, T_g , radikali na polimernom lancu ne mogu da reaguju zbog smanjene difuzivnosti monomera. U slučaju iznad T_g temperature, broj dostupnih radikala za reakciju kalemljenja se smanjuje sa povećanjem temperature, jer se tada usled favorizovane kombinacije rezultujućih radikala monomera smanjuje stepen kalemljenja [99].

5 Termička degradacija polimera

Čvrsti polimerni materijali podležu i fizičkim i hemijskim promenama prilikom dejstva topote; što uglavnom rezultira u neželjenim promenama svojstava materijala. Termička degradacija je proces gde se promene dešavaju na velikom obimu hemijskih vrsta uzrokovane toplotom, a uzrokuje gubitak u fizičkim, mehaničkim ili električnim svojstvima. U pogledu zapaljivosti, najvažnija promena je termička degradacija, gde se hemijskim razlaganjem čvrstog materijala generišu gasovi koji mogu goreti iznad čvrstog materijala. Transferom topote na polimer, vrši se oslobođanje zapaljivih gasova, koji reaguju sa kiseonikom iz vazduha iznad polimera generišući novu količinu topote, gde se deo te topote kroz transfer vraća do polimera pospešujući proces degradacije.



Slika 5.1 Povratna sprega ciklusa energije prilikom sagorevanja polimera¹⁰⁰

Degradacija polimera je generalno složeniji proces od sagorevanja zapaljivih tečnosti. Za najzapaljivije tečnosti, proces gasifikacije se svodi na proces isparavanja. Tečnost isparava brzinom potrebnom za održanje ravnotežnog pritiska pare iznad tečnosti. U slučaju polimernih materijala, početni materijal je u suštini neisparljiv, i potrebno je cepanje velikih molekula na manje koji mogu da ispare. U velikom broju slučajeva, čvrst polimer se raskida na širok spektar manjih molekularnih fragmenata formirajući širok spektar hemijskih vrsta. Odatle, svaki fragmenat ima drugačiji ravnotežni pritisak pare. Lakši molekularni fragmenti trenutno isparavaju prilikom njihovog stvaranja dok oni teži ostaju u kondenzovanj fazi (čvrstoj ili tečnoj) na određeno vreme. Teži molekuli, dok su u kondenzovanoj fazi, podležu daljem razlaganju na lakše fragmente koji lakše isparavaju. Neki polimeri se degradiraju u

potpunosti tako da praktično nema čvrstog ostatka nakon termičkog razlaganja. Najčešće je slučaj, da se polimer ne razloži na isparljive ugljovodonike već ostaje čvrst ostatak. Ovi ostaci mogu biti karbonski (čad), neorganski (koji potiču od heteroatoma koje sadrži početni polimer, kao deo strukture ili rezultat aditivne inkorporacije), ili kombinacija obe.

5.1 Termička svojstva polimera

Razni fizički procesi koji se dešavaju prilikom zagrevanja polimera su u zavisnosti od njegove prirode. Na primer, termoočvršćavajući polimerni materijali su nerastvorni i ne mogu se topiti nakon što se formiraju, onemogućavajući fizičke promene zagrevanjem. Termoplastični polimeri, na drugoj strani, mogu omekšavati zagrevanjem bez nepovratnih promena materijala, na temperaturi koja ne prelazi minimalnu temperaturu degradacije datog polimera. Ovo pruža značajnu prednost termoplastičnim polimerima u slučaju oblikovanja ili termoformiranja finalnih proizvoda.

Fizičko ponašanje termoplastičnih polimera prilikom zagrevanja zavisi od stepena uređenosti u pakovanju molekula, tj od stepena kristaliničnosti. Za kristalinične materije, postoji jasno određena temperatura topljenja. Materijali koji ne poseduju uređeno pakovanje strukture su amorfni. Na niskim temperaturama, amorfni materijali imaju strukturna svojstva čvrstih tela. Na temperaturi poznatoj kao temperatura ostakljivanja (T_g), materijal prelazi u gumoliko stanje.

U praksi, može se reći da je temperatura staklastog stanja (T_g) gornja granica za korišćenje plastičnog materijala i najniža granica za korišćenje elastomernog materijala. Neki materijali ne dostignu viskozno stanje, jer podležu termičkom razlaganju i pre nego što se polimer i istopi.

5.2 Termička degradacija

Termička degradacija polimera može se odigravati uz oksidativne procese ili jednostavno primenom topote. Kod mnogih polimera, proces termičke degradacije se ubrzava u prisustvu oksidanata (kao što je kiseonik iz vazduha). U tom slučaju, minimalna temperatura degradacije je niža u prisustvu kiseonika. Ovo značajno komplikuje problem predviđanja stepena degradacije, s obzirom na to da je teško predviđanje koncentracije kiseonika na površini polimera prilikom termičke degradacije

ili pirolize. Dajući na važnosti ovim razlikama, nekoliko studija je izvedeno o razlikama procesa degradacije u atmosferi kiseonika i u inertnoj atmosferi azota gde se naglašava da kiseonik može da prodre na dubinu najmanje 10 mm ispod površine polietilena [101,102]. Od naročitog značaja je i činjenica da uticaj kiseonika zavisi i od načina dobijanja polimera: polimeri dobijeni reakcijom preko slobodnih radikala su otporniji na uticaj kiseonika.

5.3 Opšti hemijski mehanizmi

Četiri opšta mehanizma su najčešća kod degradacije polimera, Slika 5.2. Ove reakcije mogu da se podele na one koje uključuju atome na glavnom polimernom lancu i one koje se tiču bočnih lanaca ili grupa. Dok se degradacija nekih polimera objašnjava nekim od četiri opštih mehanizama, kod drugih se objašnjava njihovom kombinacijom. Ove kategorije su korisne u identifikaciji i razumevanju određenih mehanizama degradacije i razlaganja polimernog lanca.



Slika 5.2 Opšti mehanizmi degradacije polimera

Kod jednostavnih termoplastičnih polimera, najčešći reakcioni mehanizam uključuje raskidanje veza glavnog polimernog lanca. Ovo kidanje lanaca se može odigravati na krajevima ili na nasumičnim lokacijama duž lanca. Kidanje lanca sa krajeva rezultira u stvaranju monomera, te je ovaj mehanizam poznat i kao i depolimerizacija. Nasumično kidanje lanaca generalno rezultira stvaranjem i monomera i oligomera (polimerne jedinice sa 10 i više monomernih jedinica) kao i širokog spektra drugih hemijskih vrsta.

Umrežavanje je još jedna vrsta hemijskih reakcija koje uključuju glavni lanac. Do umrežavanja dolazi nakon otkidanja supstituenata i ostvarivanja veze između dva priljubljena lanca. Ovaj proces je veoma važan kod formiranja karbonskog ostatka, s obzirom na to da generiše strukturu sa velikim molarnim masama koje teže isparavaju.

Glavni reakcioni tipovi, koji uključuju bočne lance ili grupe, su reakcije eliminacije ili reakcije ciklizacije. Proizvodi ovih reakcija su uglavnom mali i lako isparljivi. U reakcijama ciklizacije, dve funkcionalne bočne grupe koje imaju mogućnost formiranja kovalnetnih veza dovode do stvaranja ciklične struktura.

5.4 Mehanizam raskidanja lanca

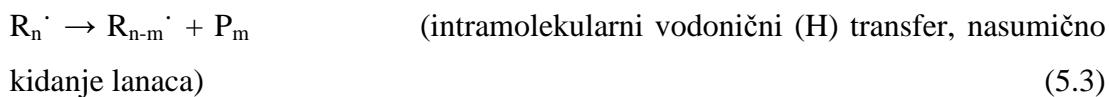
Degradacija koje se odvija raskidanjem lanaca je veoma tipična za degradaciju polimera. Ovaj proces je višestepena radikalna lančana reakcija koja uključuje opšti radikalni reakcioni mehanizam: inicijacija, propagacija, transfer i terminacija.

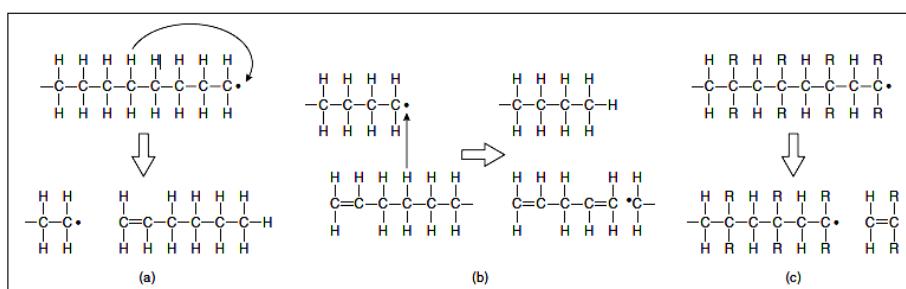
Reakcije inicijacije se odvija kroz dva osnovna tipa: (1) nasumično kidanje lanca i (2) kidanje lanca koje počinje sa krajeva. Oba tipa rezultiraju u stvaranju slobodnih radikala. Nasumično raskidanje, kao što i ime govori, uključuje kidanje glavnog polimernog lanca na naizgled nasumičnim mestima. Inicijacija raskidanja fragmenata sa krajeva lanaca generiše male jedinice ili grupe čime se postepeno smanjuje dužina lanaca. One mogu biti monomerske jedinice ili neki manji supstituenti, kao i veži fragmenti. Ova dva tipa reakcija inicijacija se mogu predstaviti sledećim opštim reakcijama:



gde je P_n polimer koji sadrži n monomernih jedinica, i $R_r \cdot$ je radikal koji sadrži r monomernih jedinica, a $M \cdot$ se odnosi na monomer.

Reakcije propagacije kod razlaganja polimera se obično nazivaju reakcijama depropagacije/depolimerizacije, što je bez sumnje reversan proces nasuprot formiranju polimera (polimerizacije). Postoji nekoliko tipova reakcija u ovoj klasi koji se mogu predstaviti sledećim reakcijama, Slika 5.3:





Slika 5.3 Reakcije depolimerizacije: (a) intramolekularni H transfer, (b) intermolekularni H transfer, i (c) raskidanje lanaca

U reakcijama depolimerizacije (jednačine 5.5-5.7) se uključuje transfer H atoma u okviru jednog polimernog lanca što predstavlja intramolekularni transfer. Vrednost m je obično između 1 i 4 tj. lokacija najbliže dostupnog H atoma u lancu jedna do četiri monomerne jedinice od radikalnog mesta što omogućava efektivan transfer protona. Vrednost m ne mora da bude konstantna za određeni polimer, s obzirom na to da mesto najbližeg H atoma na lancu može da varira usled varijacija u konformaciji molekula. Mehanizam razlaganja polimernog lanca baziran na ovim reakcijama se nekad zove i mehanizam nasumičnog kidanja lanca. Druga reakcija (jednačina 5.6) uključuje transfer H atoma između polimernih lanaca, predstavljajući intermolekularni H transfer. Početni R_n radikal, otkida H atom iz polimera P_m . Kako nastaje radikal na mestu otkidanja H atoma, novoformirani radikal se deli na nezasićeni polimer P_{m-j} i na novi radikal R_j . U završnim reakcijama, nema transfera H atoma.

Dok se grananje lanca smatra od manje važnosti u razlaganju polimera, reakcije terminacije su neophodne u svim lančanim mehanizmima. Najčešće su reakcije terminacije drugog reda, i s obzirom da je zanemarljiv utrošak drugih vrsta u reakciji terminacije može se reći da nema uticaja koncentracija datih vrsta. Ovaj slučaj je poznat kao reakcija pseudo-prvog reda. Rekombinacija je klasičan korak terminacija a predstavlja suprotnu reakciju od inicijacije nasumičnog kidanja lanca. Na kraju, reakcija disproporcije uključuje transfer H atoma sa jednog radikalnog mesta na drugo. H-donor formira dvostruku vezu kao rezultat gubitka vodonika, i akceptor je potpuno zasićen. Ukoliko se ova vrsta reakcija dešava upravo nakon reakcije inicijacije, nema reakcije

kidanja lanaca ili drugih reakcija propagacije, i degradacija polimera je potpuno karakterisana nasumičnim raskidanjem veza.

5.5 Termička degradacija određenih polimera

Polietilen (PE): U inertnoj atmosferi, polietilen počinje sa umrežavanjem na 200 °C i da se razlaže (smanjenjem molarne mase) na 290 °C uz veliki gubitak mase iznad 370 °C. Paljenje polietilena usled radijacionog zagrevanja se uočava na 365 °C. Proizvodi razlaganja uključuju širok spektar alkana i alkena. Grananje polietilena uzrokuje pojačan intramolekularni H transfer i rezultira u nižoj termičkoj stabilnosti. Promene u molarnim masama na nižim temperaturama bez isparjenja i gasova su posledica raskidanja slabih veza, poput kiseonika koji se ugrađuje u glavni lanac kao nečistoća. Reakcije inicijacije na višim temperaturama uključuju kidanje veza tercijarnih ugljenika i običnih C-C veza u beta pozicijama u odnosu na tercijarne atome. Glavni produkt razlaganja polietilena su: propan, propen, etan, eten, buten, 1-heksen i 1-butadien. Propen se generiše putem intramolekularnog transfera sekundarnog C atoma i kidanjem beta veze na terminalnu $=\text{CH}_2$ grupu.

Poli(metil-metakrilat) (PMMA): PMMA je jedan od najzastupljenijih materijala u oblasti istraživanjima zapaljivosti materijala jer se razlaže uglavnom na monomer, i sagoreva veoma stabilnom brzinom. Metil grupe efektivno blokiraju intramolekularni H transfer o kojem je bilo diskusije. Metod polimerizacije može umnogome da utiče na temperaturu na kojoj počinje degradacija. PMMA polimerizovan preko slobodnih radikala se razlaže na oko 270 °C, sa inicijacijom koja se dešava na dvostrukim vezama krajeva lanaca. Drugi pik između 350-400 °C na termogravimetrijskoj analizi je rezultat sekundarne reakcije inicijacije. Na ovim temperaturama, inicijacija se dešava putem oba mehanizma; na kraju lanca i nasumičnim kidanjem. PMMA dobijen jonskom polimerizacijom se razlaže na 350 °C zbog toga što se inicijacija kraja lanca ne dešava usled nedostatka dvostrukih veza na krajevima zbog načina polimerizacije PMMA. Ovo može objasniti interval temperatura paljenja polimera koji je između 275 °C i 325 °C. Razlaganje lanaca PMMA je prvog reda sa aktivacionom energijom između 120 kJ/mol i 200 kJ/mol, u zavisnosti od krajnje grupe. Brzina razlaganja takođe zavisi i od taktičnosti polimera i njegove molarne mase.

6 Vek trajanja industrijskih polimera

U ovom delu rada razmatrani su različiti efekti operativnog okruženja polimera koji su izloženi statičkim i dinamičkim opterećenjima, kao i mehanizmi starenja, na primer, oksidacije, termičke degradacije, plastifikacije koje se mogu javiti tokom upotrebe i ogledaju se u test metodama za karakterizaciju svojstava.

Kako uslovi rada postaju sve zahtevniji postoji veća potreba da se pokaže da je odabrani materijal za specifične aplikacije prihvatljiv za upotrebu. To je naročito važno za polimerne materijale kako su njihova svojstva temperaturno i vremenski zavisna, i mogu biti značajno pogodjeni tečnostima sa kojima dolaze u kontakt. Da bi predvideli vek trajanja koriste se ubrzani laboratorijski testovi zasnovani na uslovima rada određenih komponenti. Ovi kratkoročni testovi starenja najviše odgovaraju rangu različitih polimera u smislu njihove osjetljivosti na hemikalije i promene u svojstvima. Međutim, nenapregnuti testovi ne daju neke prave informacije koje se odnose na dugoročne podatke proizvoda ili predviđanje životnog veka, kao kada se podvrgnu statičkim i dinamičkim uslovima opterećenja ili ekstremnim uslovima okruženja. Otuda je učinak polimera često precenjen i rezultira neočekivanim neuspehom. Stoga je za inženjere važno da razumeju ponašanje polimera u njihovom radnom okruženju kako bi se osigurao ubrzan test program koji se primenjuje.

Pre razmatranja veka trajanja proizvoda, korisno je razmotriti kada bi se moglo javiti oštećenje tokom veka trajanja proizvoda. Ako je deo neispravan oštećenje bi se moglo javiti pri prvom korišćenju ili se deo može oštetiti još više tokom godina korišćenja, ali i dalje u okviru njegovog očekivanog veka trajanja. Ovo se može eliminisati ispitivanjima i testiranjima.

6.1 Ubrzano starenje

U svim slučajevima temperatura je faktor koji se primenjuje u testovima ubrzanog ispitivanja, jer povećanje temperature pruža veću energiju za reakcije koje se odigravaju brže nego pri prirodnom starenju. Povećanje temperature ima ograničenje u tome što može izazvati različite hemijske reakcije u poređenju sa onima koje se dešavaju u uslovima primene. Stoga kod definisanja uslova testiranja, gornja test temperatura se tako bira da bude ispod maksimuma radne temperature polimera, a do koje se ne

javljaju fazni prelazi datog polimera. To može biti potvrđeno diferencijalnom skenirajućom kalorimetrijom ili dinamičko-mehaničkom analizom. Zavisnost brzine reakcija degradacije od temperature može se odrediti korišćenjem niza testova sa povišenim temperaturama merenjem promena u svojstvima. Procena onda može biti urađena ekstrapolacijom stepena degradacije na datoj temperaturi nakon zadatog vremena, ili vremena na zadatoj temperaturi, da bi se dostigao dati stepen degradacije.

Postoje dva modela koji opisuju odnos brzine reakcije i temperature:

- Arenijusov odnos;
- Vremensko-temperaturna superpozicija.

Arenijusov odnos je najpoznatiji i najkorišćeniji od dva modela. Široko je označen u mnogim međunarodnim standardima, ali nije pogodan za svako predviđanje životnog veka. Glavna i praktična razlika između dve metode je u tome da brzina reakcije ne mora da bude izabrana za vremensko-temperaturnu superpoziciju.

Predviđanje veka trajanja uključuje odlučivanje o ključnim parametrima:

- Koje svojstvo treba da se meri?

Svojstvo koje se ispituje treba da se odnosi na kritična svojstva polimera kako bi on bio funkcionalan. Da bi predviđanje bilo validno, svojstvo treba da se pogoršava sa vremenom, sa sličnim oblikom krive zavisnosti svojstva od vremena za različite temperature ispitivanja. Ako se dobija kompleksna varijacija svojstva sa vremenom, to ukazuje da se u međuvremenu odvija više od jedne reakcije.

- Šta je kraj životnog veka ili kriterijum praga?

Uobičajeno se koristi gubitak od 50% u svojstvu, ali ako se testiranje vrši na dva materijala sa široko različitim početnim svojstvima, zadato svojstvo može biti prikladnije.

- Šta je debljina test-uzorka?

Debljina test-uzorka može značajno uticati na rezultate zbog difuzije gasa i tečnosti u materijal. Tanji delovi su osetljivi na degradaciju u kraćem roku, u poređenju sa debljim delovima. Promena određenih svojstava veoma velikih komponenata/elementa mogu ostati skoro netaknuti tokom upotrebe/ispitivanja.

6.2 Arenijusov (Arrhenius) model predviđanja veka trajanja

Veza između konstante brzine reakcije i temperature može se predstaviti Arenijusovom jednačinom:

$$K_T = A e^{-\frac{E}{RT}} \quad (6.1)$$

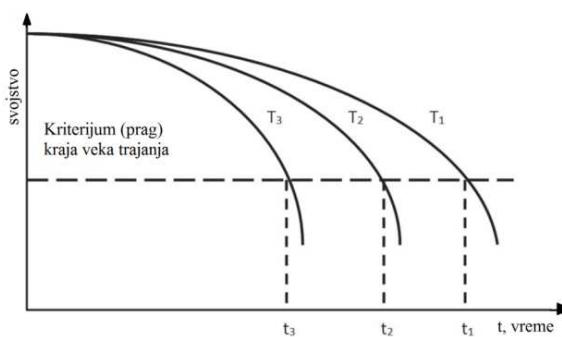
$$\ln(K_T) = B - (E/RT) \quad (6.2)$$

gde je K_T konstanta brzine reakcije, A i B su konstante, E je energija aktivacije, R je univerzalna gasna konstanta, a T absolutna temperatura.

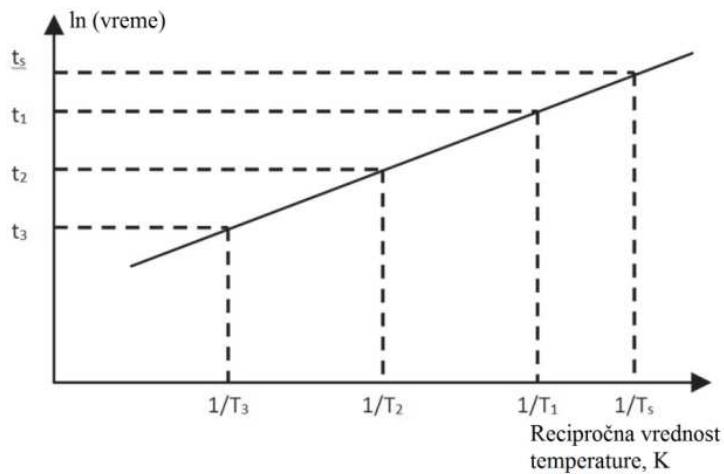
Brzina reakcije je dobijena na osnovu promene izabranog svojstva sa vremenom na datoј temperaturi, Slika 6.1.

Ako je model validan, crtanje dijagrama brzine reakcije (t_1 , t_2 , t_3) sa recipročnom vrednošću apsolutne temperature (T_1 , T_2 , T_3) treba da rezultira pravom linijom. Ovo se može ekstrapolirati da vi se utvrdio životni vek na radnoj temperaturi (T_S), Slika 6.2.

Vek trajanja se može promeniti izborom drugačijeg svojstva, kriterijuma završne tačke ili geometrije test-uzorka. Da bi se poboljšala preciznost predviđanja, trebalo bi testirati više uzoraka na više datih temperatura. Ekstrapolacija se ograničava na 30-40 °C izvan poslednje tačke. Da bi se pomoglo sa eksperimentalnom postavkom predpostavlja se da se brzina reakcije duplira sa svakim povećanjem temperature od 10 °C.



Slika 6.1 Promene u svojstvu sa vremenom, na tri temperature ispitivanja



Slika 6.2 Arenijusov dijagram

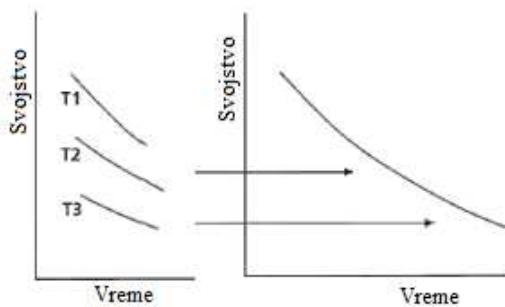
6.3 Model vremensko-temperaturne superpozicije

Alternativni pristup pri crtanjtu Arenijusovog dijagrama je modifikovanje dijagrama svojstva sa vremenom duž vremenske ose da bi dobili master-zbirnu krivu, Slika 6.3.

Vremenska pomeranja mogu se vršiti proizvoljno ili korišćenjem matematičkih modela kao što je jednačina Vilijams-Landel-Feri (*Williams-Landel-Ferry* –WLF):

$$\log(a_T) = a(T - T_0)/(b + (T - T_0)) \quad (6.3)$$

gde je a_T promjenjen faktor izoterme utvrđen na temperaturi T u odnosu na izotermu na referentnoj temperaturi T_0 , a i b su podešivi koeficijenti zavisno od materijala. Koriste se standardne tehnike podešavanja krive da bi se odredilo koja je najpogodnija za WLF jednačinu kako bi se odredile vrednosti koeficijenata a i b . Ograničenje tehnike je u tome da se ovaj model može koristiti samo kada je oblik krive suštinski isti na različitim test-temperaturama.



Slika 6.3 Princip izrade master-zbirne krive kroz vremensko-temperaturnu superpoziciju

7 Metode karakterizacije optičkih vlakana i adheziva

U cilju karakterizacije adheziva i optičkih vlakana koriste se razne instrumentalne metode i hemijske analize strukture i sastava materijala. Pored ispitivanja hemijskih i strukturnih promena, koriste se metode za praćenje mikrostrukturnih promena adheziva koje su u uskoj vezi sa ispitivanim adhezivnim svojstvima. Mehanička svojstva netretiranih i tretiranih materijala daju uvid u termičku stabilnost materijala i njegove veze sa mikrostrukturnim promenama adheziva.

7.1 Ispitivanje hemijske strukture

Karakterizacija strukture materijala pruža uvid u hemijsku strukturu materijala, vrstu interakcija i veza koje postoje u materijalu.

7.1.1 Nuklearna magnetna rezonanca (NMR)

Postoje određen broj metoda koje se primenjuju za analizu strukture makromolekula koje takođe pružaju mogućnost detaljne analize uspostavljenih hemijskih veza, načina modifikacije, izračunavanje udela određenih segmenata, itd, od kojih NMR tehnika pruža fundamentalnepodatke o strukturi materijala. Prilikom modifikacije osnovnog polimera procesom kalemljenja uvođenjem bočnih grana PMMA na lance EVA kopolimera nasumičnom graft-polimerizacijom, dolazi do nasumične inicijacije što zahteva određivanje udela centara inicijacije u ukupnoj reakciji kalemljenja kopolimera. Kvantifikacija udela svakog centra inicijacije, kao i određivanje stepena kalemljenja se može sprovesti analizom ^1H NMR i ^{13}C NMR spektara.

Nuklearna magnetno-rezonantna spektroskopija (NMR) je široko rasprostranjena spektroskopska metoda koja registruje signale određenih atoma i pri tome svaki od atoma dovodi u vezu sa nekom od poznatih spinskih interakcija, definišući tako veoma važne izvore podataka o molekulskoj strukturi i dinamici. Zbog toga je NMR spektroskopija, uz rendgeno-strukturnu analizu (kristalografiju X-zraka) jedna od najpouzdanijih metoda za određivanje strukture polimera sa rezolucijom na atomskom nivou [103, 104].

7.1.2 Ramanova spektroskopija

Razni stupnjevi modifikacije polimera zahtevaju opsežnu verifikaciju i kvantifikaciju hemijske strukture i spektroskopskim metodama među kojim pripadaju Ramanova infracrvena spektroskopija sa Furijeovom transformacijom. Ove dve metode se često koriste i kao komplementarne metode koje pružaju različitu osetljivost detekcije funkcionalnih grupa na određenim talasnih dužina. Ramanov spektroskopija je korišćena za utvrđivanje uspešnosti modifikacije EVA kopolimera i sinteze kompatibilizera.

Ramanova spektroskopija se najčešće koristi u hemijskom inženjerstvu, jer su vibracione informacije specifične za hemijske veze i simetriju molekula. Zbog toga, Ramanova spektroskopija ima ulogu „otiska prsta” u identifikaciji molekula. Na primer, vibracione frekvencije SiO , Si_2O_2 , Si_3O_3 su identifikovane i označene na osnovu normalne koordinatne analize pomoću infracrvenog i Ramanovog spektra. Oblast „otiska prsta” organskih molekula nalazi se u području talasnih brojeva od 500 cm^{-1} do 2000 cm^{-1} . Druga vrsta informacija koju je moguće dobiti ovom tehnikom, odnosi se na proučavanje promena kod hemijskih veza, kao i u slučaju kad se supstrat doda enzimu [105].

7.1.3 Furijeova transformacija infracrvene svetlosti

Kao što je već spomenuto kod Ramanove spektroskopije, infracrvena spektroskopija sa Furijeovom transformacijom (FTIR) se koristi za kvalifikaciju i kvantifikaciju uspostavljenih hemijskih veza što se dovodi u vezu sa korišćenim uzorkom i vršenom modifikacijom. Svojstvo FTIR i Raman spektara da pokazuju različite normalizovane intenzitete omogućava kvantifikaciju udela kalemljenih polimernih segmenata na lancima EVA kopolimera uz prethodno kalibriranje podataka sa poznatim parametrima.

Spektrometri sa Furijeovom transformacijom su zamenili disperzivne instrumente kod mnogih primena zbog svoje superiorne brzine i osetljivosti. Oni izuzetno proširuju mogućnosti IC spektroskopije i mogu biti primenjeni na mnoge oblasti u kojima je vrlo teško ili gotovo nemoguće primeniti disperzionu spektroskopiju. Umesto posmatranja svake komponente najčešće sekvencijalno, kao kod disperzivnog IC spektrometra, sve frekvencije se istražuju zajedno u Furijeovoj transformaciji infracrvene spektroskopije (FTIR) [106].

Spektrometar se sastoji iz tri osnovne komponente u sistemu FTIR: izvora, interferometra i detektora. Kao i kod disperzivnog spektrometra koristi se isti izvor zračenja. Ipak kod FTIR spektrometra ovi izvori moraju biti hlađeni vodom da bi se obezbedila veća snaga i bolja stabilnost. Nasuprot disperzivnim spektrometrima, sasvim drugačiji je pristup primjenjen kod FTIR spektrometara da bi se diferencirala i merila apsorpcija komponenti uzorka na odgovarajućim frekvencijama. Monohromator je zamenjen interferometrom, koji deli snop zračenja, generišući razliku optičkog puta između različitih snopova, zatim rekombinujući je da bi se proizveo ponovljivi interferentni signal meren detektorom u funkciji razlike optičkih puteva ta dva snopa. Kao što sam naziv implicira interferometar proizvodi interferencione signale, koji sadrže IC spektralne informacije nastale posle prolaska zračenja kroz uzorak [107].

7.1 Ispitivanje termičkih svojstava adheziva

Termička svojstva polimera se odnose na procese razlaganja i degradacije materijala na povišenim temperaturama, na promene termičkih svojstava (toplnotnog kapaciteta, protoka topote i sl.) tokom termičkog tretmana, temperature faznih prelaza itd. Ove karakteristike ukazuju na razlike u hemijskim strukturama uzoraka, uspostavljene interakcije, uređenost sistema i sl. Ove metode su od najvećeg značaja za utvrđivanje termičke stabilnosti adheziva prilikom termičkog tretmana ili ubrzanog starenja.

7.1.1 Termogravimetrijske analize u sprezi sa instrumentalnim metodama

Do sada, najčešće korišćen test za termičku degradaciju je termogravimetrijska analiza (TGA). TGA analiza se koristi za utvrđivanja stupnjeva i mehanizma termičkog razlaganja korišćenih adheziva, za bolji uvid u termičku stabilnost koju karakterišu početne temperature stupnjeva, gubitak mase i čvrsti ostatak nakon analize.

U TGA eksperimentima, uzorci (mase u mg) se određenom brzinom povećanja temperature dovode do željene temperature (izotermalna procedura) i težina uzorka se prati tokom procesa termičkog razlaganja. Termogravimetrijska studija je u stanju da simulira termičke efekte koji se ispoljavaju prilikom izlaganja materijala visokoj temperaturi. Međutim, analitičke termogravimetrijske studije daju važnu informaciju o procesu degradacije i zapaljivosti materijala. Atmosfera peći može biti različita: može se upotrebljavati protočni gas (povećava ili smanjuje brzinu reakcije) ili stacionaran.

Protočni gas može fizički da odstranjuje oslobođene gasove (i ubrza reakciju), ili da se jedini sa njima. Neophodno je istaći da protočni gas ne sme reagovati sa posudom za uzorak (tigl). Najčešći oblik prikazivanja rezultata promene mase u funkciji temperature je u procentima (%).

Diferencijalna termogravimetrija (DTG) je isto što i TGA, s tim što se gubitak mase prikazuje kao diferencijal gubitka mase sa vremenom/temperaturom. Obično, gubitak mase i brzina gubitka mase tokom vremena se dobijaju automatski. DTG je najbolji indikator temperatura na kojoj različiti stupnjevi termičkog razlaganja zauzimaju svoje mesto i njihov poredak kako se odigravaju. DTG ne sadrži nikakve nove informacije ali sadrži jasno određene temperature na kojima su maseni gubici najveći i lako uočljivi (DTG pik). Transformacije koje se mogu videti samo sa odgovarajućom promenom nagiba u TGA dijagramu, jasnije su određene DTG pikovima.

Još jedan metod koji daje kvantitativne rezultate je diferencijalna skenirajuća kalorimetrija (DSC). Protok toplote se meri kao razlika dovedene toplotе za uzorak i za referentni materijal. Sistem se kalibriše koristeći standardne materijale, kao što su topive soli, sa jasno definisanim temperaturama topljenja i toplotama topljenja. Ova metoda je idealna za praćenje fizičkih promena polimernih materijala a ogledaju se u određivanju temperature prelaza iz staklastog stanja (T_g), promene toplotnog kapaciteta (Δc_p), temperature topljenja (T_m), entalpije topljenja (ΔH_m), entalpije degradacije (ΔH_{deg}), itd. DSC analiza je osetljiva na termičku istoriju uzorka pa samim tim predstavlja odličan izbor i za uvid u fizičke i hemijske promene nakon ubrzanog starenja adheziva.

Prilikom procesa termičke degradacije, oslobadaju se gasovi/isparljive supstance koje se mogu pratiti povezivanjem TG uređaja sa nekim od instrumentalnih metoda, kao što su gasna hromatografija, FTIR spektroskopija, masena spektrometrija (MS), itd. Jedna od moćnijih tehnika za analitičko ispitivanje izdvojenih gasova je masena spektrometrija. Masena spektroskopija radi na principu jonizovanja hemijskih vrsta, gde se njihova atomska masa može pratiti i odrediti defleksijom jona u magnetnom polju. Generalno, proces jonizacije rezultira i u fragmentaciji molekula, koje se takođe zove i „otisak prsta” za rang fragmenata i njihovu masu. U ionizacionoj komori atomi gasova sakupljaju se i ionizuju se bombardovanjem elektronima. Elektično polje ubrzava elektrone a magnetno polje savija putanju čestica. Magnetno polje deluje konstantnom

silom i uvek je normalno na brzinu čestice. Orbita nanelektrisane čestice u uniformnom magnetnom polju je kružna kada je početna brzina čestice normalna na dejstvo polja. Masena spektroskopija sa kuplovanom termičkom gravimetrijom (TG-MS) se koristi za utvrđivanje efikasnosti modifikacije reakcijom kalemljenja kojom se smanjuje sadržaj acetatnih grupa a koje se prilikom termičke degradacije oslobađaju u vidu sirćetne kiseline. TG-MS analiza se koristi i za određivanje ostalih produkata termičke degradacije, a sa podacima o temperaturama oslobođanja dobija se uvid u mehanizam termičkog razlaganja svakog polimera i njegove stabilnosti.

7.2 Ispitivanje reoloških svojstava polimernih materijala

Reologija je deo mehanike koji izučava ponašanje tečnih, koloidnih i čvrstih sistema pod uticajem spoljašnjih sila. Koristeći reologiju, nauku o tečenju i deformacionom ponašanju materijala, moguće je ispitati strukturu, uticaj rastvarača, itd.

7.2.1 Viskozimetrija u karakterisanju adheziva¹⁰⁸

Za karakterisanje adheziva, viskozimetrija se koristi za određivanje tipa i stepena interakcija u rastvoru bilo da se odnosi na polimer/polimer ili polimer/rastvarač interakcije, a njihov doprinos zavisi od strukture polimera. Dominantne interakcije određuju ponašanje polimer u rastvoru, mikrostrukturu adheziva a samim tim i adheziju. Kalemljeni polimeri poseduju razgranatu strukturu koja utiče na reološka svojstva materijala, što se ogleda u povećanju graničnog viskoznosti.

Eksperimentalno je utvrđeno da viskoznost rastvora polimera, pri konstantnoj temperaturi, vrlo brzo raste sa porastom koncentracije i da je pri konstantnoj koncentraciji povećanje viskoznosti proporcionalno molarnoj masi rastvorenog polimera. Utvrđena je njihova međusobna zavisnost i omogućeno je određivanje molarne mase polimera merenjem viskoznosti razblaženih rastvora polimera. Molarna masa polimera se dovodi u vezu sa relativnim priraštajem viskoznosti rastvora u odnosu na rastvarač, odnosno specifičnom viskoznošću η_{sp} , koja se definiše kao odnos razlike viskoznosti rastvora η , i rastvarača η_0 :

$$\eta_{sp} = \frac{\eta - \eta_0}{\eta_0} \quad (7.1)$$

Uticaj koncentracije i gradijenta brzine na viskozitetni broj se eliminiše tako što se odredi granična vrednost viskozitetnog broja, kada masena koncentracija i gradijent teže nuli, a tako dobijena vrednost viskozitetnog broja se naziva granični viskozitetni broj $[\eta]$, $\text{dm}^3\text{kg}^{-1}$:

$$\lim_{\substack{c \rightarrow 0 \\ G \rightarrow 0}} \left(\frac{\eta_{sp}}{c} \right) = [\eta] \quad (7.2)$$

Granični viskozitetni broj pri konstantnoj temperaturi zavisi samo od molarne mase i od hidrodinamičke zapremine rastvorenih molekula. Budući da je hidrodinamička zapremina funkcija molarne mase, gustine i oblika makromolekula u rastvoru i da je za različite rastvarače različita, to do sada nije bilo moguće postaviti matematičku relaciju pomoću koje bi se iz eksperimentalno određenih vrednosti graničnog viskozitetnog broja mogla izračunati molarna masa polimera. Prema tome, metoda određivanja molarne mase polimera merenjem viskoznosti rastvora polimera nije apsolutna već relativna metoda. Da bi se ova metoda mogla koristiti, neophodno je za svaki par polimer-rastvarač na željenoj temperaturi odrediti kalibracioni dijagram $[\eta] - M$. Za najveći broj sistema polimer-rastvarač veza $[\eta] - M$ za široku oblast molarnih masa može se prikazati poluemirijskom jednačinom, koja se u literaturi najčešće sreće pod nazivom Kun-Mark-Houwinkova (Khun-Mark-Hounwink) jednačina [109]:

$$[\eta] = KM^a \quad (7.3)$$

gde su K i a konstante koje zavise od vrste rastvarača, oblika makromolekula u rastvoru i temperature.

7.3 Ispitivanje mikrostrukture adheziva

Adhezivnost i mehanička svojstva u velikoj meri zavise od mikrostrukture adheziva i iz tog razloga se u ovoj studiji sprovodi detaljna karakterizacija mikrostrukture korišćenjem optičkih, grafičkih i statističkih metoda.

7.3.1 Svetlosna mikroskopija

Svetlosna mikroskopija se koristi za praćenje očvršćavanja rastvora polimera i raspodele faza polimernih konstituenata polimerne blende, određivanju vrste adhezivnog popuštanja pri propuštenoj svetlosti i određivanja mikrostrukturnih efekata kompatibilizacije i polimerne strukture u tamnom polju.

Optički - svetlosni mikroskop je optički instrument koji koristi deo elektromagnetskog spektra - vidljivu svetlost, za povećanje slika malih, golim okom nevidljivih bliskih objekata, kao i za razdvajanje bliskih tačaka na njima [110]. Mikroskop je građen iz mehaničkih (podloga, stalak, tubus, stolić i zavrtnji) i optičkih delova (objektivi, okulari, osvetljenje, kondenzor, dijafragma, predmetna stakla [111].

Potreba za većim i preciznijim uvećanjima, za boljom rezolucijom, tj. moći razdvajanja posmatranih tačaka, kao i potrebe korigovanja raznih devijacija nastalih prolaskom svetlosti kroz sočiva kako bi slika predmeta bila što objektivnija, kao i tehnološki napredak nauke, su usavršavali mikroskop. Objektiv i okular nisu više bila samo dva sočiva, već vremenom, čitav niz povezanih i usklađenih, kompatibilnih sistema sočiva. Sve zahtevnije potrebe tražile su i nova rešenja mikroskopa. Vremenom nastaju i druge vrste mikroskopa. Nastaju mikroskopi sa ultravioletnom svetlošću pa do današnjih rendgenskih, elektronskih, protonskih i drugih [112].

Postoji više vrsta svetlosnih mikroskopa u zavisnosti od upotrebljene svetlosti.

- Mikroskop svetlog polja (običan svetlosni)
- Mikroskop sa tamnim poljem
- Fazno-kontrastni mikroskop
- Fluorescentni mikroskop
- Ultravioletni mikroskop
- Konfokalni mikroskop
- Polarizacioni mikroskop

U okviru teme ispitivanja adheziva korišćena je metoda propuštene svetlosti: svetlog i tamnog polja, te će se u ovom poglavlju objasniti princip rada optičkog mikroskopa propuštene svetlosti.

7.3.2 Skenirajuća elektronska mikroskopija (SEM)

Skenirajući elektronski mikroskop (SEM) je vrsta elektronskog mikroskopa koji proizvodi slike uzoraka skeniranjem njegove površine, pomoću dobro fokusiranog elektronskog snopa visoke energije. Upadni elektroni u interakciji sa elektronima u uzorku, proizvode sekundarne elektrone, unatrag rasejane elektrone i karakteristične rendgenske zrake koji se mogu detektovati i koji sadrže informacije o topografiji površine uzorka i njegovom sastavu. Elektronski snop se obično skenira u raster modu,

pri čemu se pozicija snopa kombinuje sa detektovanim signalom da bi se proizvela slika. Elektronski snop može da se fokusira u snopu od oko 1 nm u prečniku. SEM je, zbog toga, u stanju da razdvoji detalje čija veličina odgovara rasponu od 1 nm do 20 nm. Da bi se izbegla akumulacija nanelektrisanja na površini uzorka, uzorci moraju biti električno provodljivi. Zbog toga se neprovodni uzorci često prevlače sa ultratankim slojem metala [113]. Konvencionalna SEM tehnika zahteva da uzorci budu osvetljeni pod vakuumom, ali razvijene su i nove metode koje omogućavaju slikanje bioloških uzoraka u ambijentalnim uslovima [114].

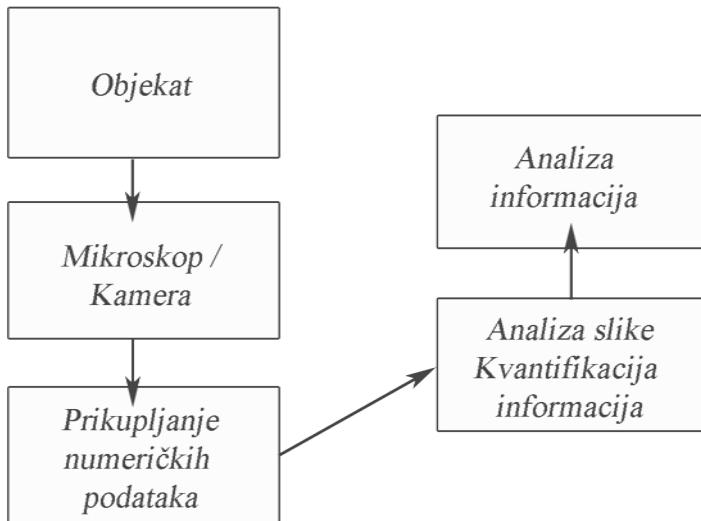
SEM tehnika se koristi za određivanje geometrijskih karakteristika optičkih vlakana, određivanju uniformnosti nanošenja adheziva na optičko vlakno, u karakterizaciji pora i poroznosti adheziva, i na praćenje promena u mikrostrukturi nakon termičkog tretmana.

7.3.3 Analiza slike u karakterizaciji adheziva

Cilj analize slike je da pruži kvantitativni opis slike (broj ćelija određene veličine) ili prepoznavanje oblika, koje je korisno ako su morfološke karakteristike slike povezane sa svojstvima objekta.

Kvantitativni analizatori slike se sastoje od kamere koja može biti digitalna CCD kamera ili foto-kamera kombinovana sa optičkim mikroskopom, uređajem koji projektuje sliku, ili bilo kojim uređajem koji stvara digitalnu sliku neke pojave ili predmeta.

Signalni koje dobija kamera tretiraju se u centralnoj jedinici koja računa površine, obavlja brojanje i raspodeljuje čestice u klase po veličini prečnika.



Slika 7.1 Proces prikupljanja informacija o snimanom objektu

Numerička slika se sastoji od piksela koji sadrže različite informacije: intenzitet, osvetljenost, boju. Ove informacije su kodirane u odabranom sistemu (u boji – RGB, sivim tonovima – Grayscale, itd.).

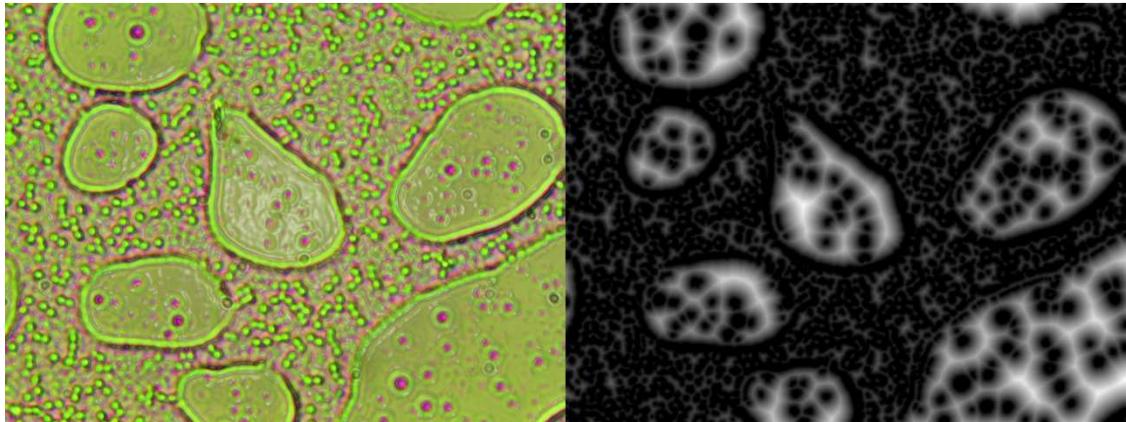
7.3.3.1 *Transformacija numeričke slike u binarnu sliku*

U zavisnosti od traženih morfoloških karakteristika, da bi se razdvojile strukture može da se postavi kriterijum u pogledu objekta, stepena osvetljenosti, položaja i povezanosti objekata i sl. Tako da tamo gde je određeni kriterijum postignut (pora u materijalu – tamni deo slike) da se dodeli vrednost 0 (crno obojeni piksel) a na mestima gde nije kriterijum dostignut (materijal – svetli deo slike) je vrednost 1 (belo obojeni piksel). Ovakva slika se zove binarna slika. Binarna slika omogućava lakšu morfološku analizu objekata (pora), površine koju zauzimaju, minimalni i maksimalni prečnik, oblinu, fraktalnu dimenziju, itd.

7.3.3.2 *Transformacija rastojanja od ivice objekta – Distance Transform*

Ova transformacija je poznata i kao mapa rastojanja ili polje rastojanja i dobija se procesiranjem digitalne slike. Izbor ove transformacije zavisi od tačke gledišta objekta na slici i šta želi da se vidi na datoј slici. Mape rastojanja se mogu koristiti u slučaju kada je važno razlikovati da li je tačka unutar ili izvan objekta. Mapa označava svaki piksel sa rastojanjem do najbližeg piksela prepreke. Najčešći piksel prepreke je granični piksel. Obično se mapa kvalificuje određenim pokazateljima koji mogu biti:

- Euklidsko (*Euclidean*) rastojanje;
- Taksikab (*Taxicab*) neeuklidska geometrija, poznata i kao Menhetn (*Manhattan*) rastojanje;
- Rastojanje šahovske table (*Chessboard*).



Slika 7.2 Euklidska mapa rastojanja (desno) na primeru očvrslih rastvora nekompatibilne polimerne blende EVA/PMMA (levo)

7.3.4 Voronojev dijagram i Delanijeva triangulacija kao sredstvo karakterizacije materijala

Sa sakrivenom bogatom struktrom iza jednostavne pojave, Voronojev dijagram i njegov dvojnik Delanijeva triangulacija predstavljaju značajne i vrlo moćne koncepte u polju matematike [115].

Voronojev dijagram je nazvan po Georgiju Voronoju (ukr. Георгій Феодосійович Вороній) i uveden je kao konačan set položaja A gde je rastavljanje ravni moguće na nevezane (konveksane) poligone, a koji se nazivaju Voronojevi regioni, gde se svaki sastoji od tačaka koji su na jednakom rastojanju od ostalih.

Delanijeva triangulacija je povezana sa istim setom položaja A koji se dobija iscrtavanjem trouglova sa ivicama između svakog para položaja koji odgovaraju Voronojevim regionima sa susedima duž ivice. Boris Nikolajevič Delaunay (rus. Борис Николаевич Делонé) podjednako karakteriše ove triangulacije sa poljima praznih krugova, pri čemu je triangulacija po definiciji: „Set položaja je Delanijeva akko opisani

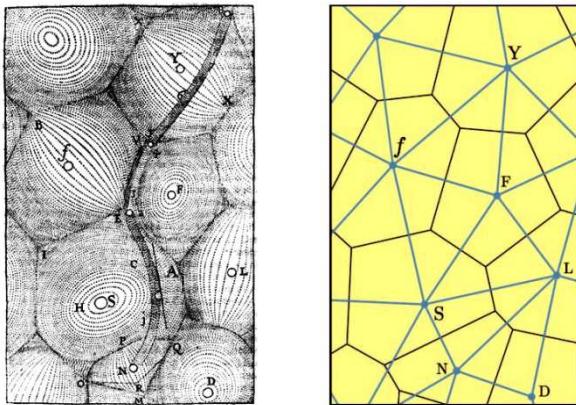
krug njegovih trouglova ne sadrži položaje njegove unutrašnjosti”. Ova definicija se direktno generalizuje na tri ili više dimenzija.

Delanijeva triangulacija i Voronojevi dijagrami su prisutni u raznim poljima kao što je astronomija i kristalografija, i vekovima pre rođenja dva ruska matematičara čija imena nose. U skorije vreme, postali su kamen temeljac modernih disciplina kao što su diskretna i proračunska geometrija, dizajn algoritama, naučna izračunavanja i optimizacija.

Neko se može pitati čemu Voronojevi i Delanijevi mozaici doprinose optimizaciji. Specifično, za neki skup položaja A, povezanih Delanijevom triangulacijom koju čine najbliži jednakostanični trouglovi, a koji su zaokruženi tako da maksimizuju zbir poluprečnika upisanih krugova njihovih trouglova. Štaviše, oni omogućavaju opisivanje optimizacije problema koju priroda sama po sebi rešava [116, 117]. Voronojevi dijagrami su alati za rešenje optimalne lokacije nekog postrojenja, ili pronalaženje najbližeg ili najudaljenijeg suseda. Delanijeva triangulacija se koristi za pronalaženje minimalnog Euklidskog mosta seta A, najmanji krug koji ogradije set, i dve najbliže tačke u njemu. Algoritmi za izgradnju Voronojeve i Delanijeve triangulacije su blisko povezani metodama optimizacije, kao „poželjni” algoritmi. Glavni strukturni podaci za implementaciju geometrijskih algoritama se kreiraju u spredi Voronojevog i Delanijevog mozaika.

U literaturi se mogu naći odlični izvori o istoriji, primenama i generalizaciji ovih dijagrama [118, 119, 120, 121].

Najstariji dokumenti o tragovima Voronjevih dijagrama dosežu još od dva velikana renesanse: Johana Keplera (*Johannes Kepler*) i Renea Dekarta (*René Descartes*). Dekart ih je koristio za verifikovanje distribucije materije univerzuma koja formira vrtloge centrirane za fiksirane zvezde (njegovi Voronojevi položaji), Slika 7.3 [122].



Slika 7.3 Voronojev dijagram nacrtan od strane Renea Dekarta i njegova rekalkulacija prikazom žutih voronojevih regiona, sa dvojnom Delanijevom triangulacijom (plave linije)¹¹⁵

U ovoj disertaciji su primjenjeni Voronojevi dijagrami i Delanijeva triangulacija u cilju ispitivanja rasporeda pora i uniformnosti mikrostrukture adheziva.

7.4 Ispitivanje mehaničkih svojstava polimernih materijala

U inženjerstvu materijala od velike je važnosti za funkcionalnost materijala ispitati mehanička svojstva materijala, kako na makroskali tako i na mikro i nano skali, i potencijalne promene mehaničkih svojstava nakon ubrzanog starenja.

7.4.1 Nanoindentacija u cilju ispitavanja nanomehaničkih svojstava

Utiskivač poznatog oblika, a najčešće trostrana piramida, definisane geometrije (tip *Berkovich*), utiskuje se u površinu materijala koji se ispituje pri čemu se istovremeno prati zavisnost sile i dubine utiskivanja. Na osnovu tih podataka jednostavno se izračunava modul elastičnosti ispitivanog materijala E kao i njegova tvrdoća H . U najčešće korišćenoj opciji ove metode, podaci se dobijaju iz jednog punog ciklusa opterećenja tj. utiskivanja indentera u površinu materijala koji se ispituje i rasterećenja (prestanak delovanja sile). U studiji koja je metodu nanoindentacije prilagodila korišćenju u savremenim uređajima, Oliver i Pharr [123] dali su iscrpan prikaz razvoja ove metode i njene primene u površinskim ispitivanjima materijala. Procedura je zasnovana na elastičnom kontaktu prema kome je razvijen metod [124], a koji je davao rešenja za različite oblike indentera kao što su cilindrični i konusni. Za elastične

kontakte i jednostavne geometrije, opšti odnos između opterećenja i deformacije tj. dubine utiskivanja može se predstaviti odnosom:

$$P = ah^m \quad (7.4)$$

gde je P opterećenje indentera, h je dubina utiskivanja, dok su a i m konstante koje se određuju empirijski na osnovu dijagrama utiskivanja (indentacije). Ova jednačina se naziva i Kikov zakon.

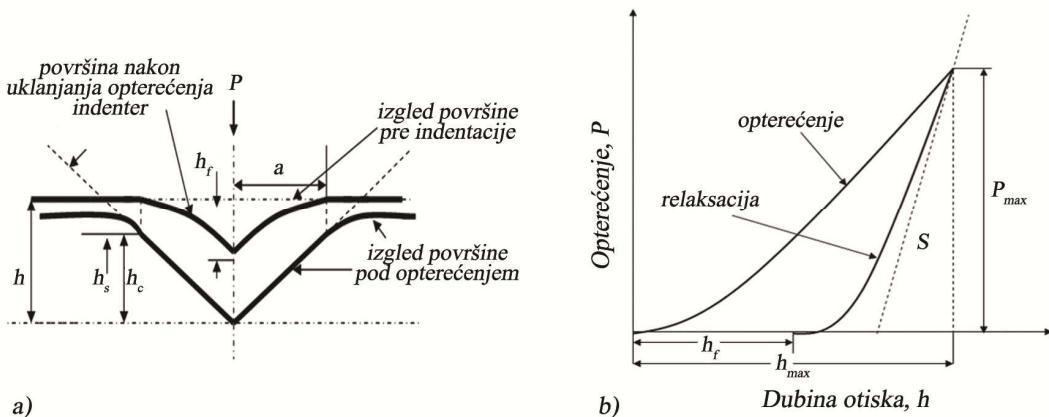
Međutim, očigledno je da prilikom utiskivanja dolazi do elasto-plastičnog deformisanja materijala ispitivanog uzorka, pošto posle rasterećenja postoje zaostale deformacije, Slika 7.4. Ali, rezultati početnih eksperimenata pokazali su da se oblik krive rasterećenja i celokupna regenerisana deformacija mogu precizno povezati sa modulom elastičnosti i veličinom kontaktnog otiska, kako sferičnog tako i koničnog indentera. To je i logično uzimajući u obzir činjenicu da se prilikom rasterećenja odvija isključivo elastični odziv materijala. Ukoliko se uvede pojam redukovanih modula elastičnosti koji uzima u obzir odnosno spreže elastičnu deformaciju uzorka i utiskivača, onda postoji sledeća veza između modula elastičnosti uzorka i modula elastičnosti indentera:

$$\frac{1}{E_r} = \frac{(1-\nu_m^2)}{E_m} + \frac{(1-\nu_i^2)}{E_i} \quad (7.5)$$

gde su E_m i ν_m Jungov modul elastičnosti i Poasonov odnos ispitivanog materijala-uzorka, a E_i i ν_i su isti parametri indentera.

U daljem tekstu opisana je opšte prihvaćena metoda Olivera i Pharra [123], koja je u stvari proširena ideja pokazana kod Doerner i Nix [124], a koja daje najbolje rezultate pri određivanju mehaničkih svojstava realnih materijala, pa je kao takva i korišćena u proračunima modula elastičnosti ispitivanog materijala u ovom radu.

Slika 7.4 daje šematski prikaz postupka indentacije u preseku kao i prikaz tipične krive koja daje zavisnost sile utiskivanja u funkciji dubine za jedan ciklus opterećenje-rasterećenje. Veličine prikazane na slici su: P - opterećenje, h_c - dubina kontakta, h_s - deformacija površine po obimu kontakta, h_f - dubina zaostalog otiska.



Slika 7.4 Šematski prikaz: a) postupka indentacije u preseku i b) prikaz tipične krive

U bilo kom trenutku tokom opterećenja materijala indenterom, potpuna deformacija opisuje se kao:

$$h = h_c + h_s \quad (7.6)$$

gde je h_c vertikalno rastojanje duž kojeg dolazi do kontakta (dubina kontakta), a h_s je deformacija površine po obimu kontakta. Pri najvećem opterećenju, P_{max} , deformacija iznosi h_{max} . Pri relaksaciji odnosno rasterećenju, deformacije se postepeno smanjuju, a kada se indenter u potpunosti izvuče konačna dubina zaostalog otiska je h_f (trajna deformacija materijala). Tri najvažnija parametra su: najveće opterećenje P_{max} , deformacija pri najvećem opterećenju h_{max} , i početna kontaktna krutost pri rasterećenju S_{max} .

Kontaktna krutost ($S = dP/dh$) meri se iz nagiba gornjeg dela krive relaksacije, tj rasterećenja, pri najvećem opterećenju. Pošto jednačina 9.4 važi za elastični kontakt, a on se kod indentacije dešava pri rasterećenju, to se kriva relaksacije može u smislu veze $P-h$ predstaviti kao:

$$P = a(h - h_f)^m \quad (7.7)$$

pri čemu se vrednosti konstanti a , m i h_f određuju empirijski na osnovu dijagrama utiskivanja-indentacije i to na osnovu više merenja. Početni nagib krive relaksacije nalazi se diferenciranjem izraza (9.7), odnosno određivanjem izvoda pri najvećem opterećenju i deformaciji.

Vrednost redukovanih modula elastičnosti E_r , kao funkcije kontaktne krutosti S i površine kontakta A pri najvećem opterećenju, iznosi:

$$E_r = \frac{\sqrt{\pi}S}{2\sqrt{A}} \quad (7.8)$$

Površina kontakta pri najvećem opterećenju, određuje se iz geometrije indentera i dubine kontakta h_c . Po metodi Oliver-a i Pharr-a, pretpostavljamo da je geometrija indentera funkcija dubine kontakta koja se određuje pre analize. Dubina kontakta se dobija izrazom $h_c = h_{\max} - h_s$. Pošto se h_{\max} može odrediti eksperimentalno, osnova analize je dobijanje površine deformacije po obimu kontakta iz podataka opterećenje - dubina. Ova veličina zavisi od geometrije indentera, a za konični indenter sa poluugлом konusa od $70,3^\circ$ se koristi tzv. Sneddon-ova jednačina:

$$h_s = (h - h_f) (\pi - 2)/\pi \quad (7.9)$$

Sneddon-ov odnos za konični indenter dat je izrazom :

$$h - h_f = 2P/S \quad (7.10)$$

pri čemu zamenom ove jednačine u prethodnu, a pri maksimalnoj vrednosti sile, dobija se :

$$h_s = \varepsilon P_{\max}/S \quad (7.11)$$

gde je ε geometrijska konstanta $\varepsilon = 2(\pi-2)/\pi$ koničnog indentera, a njena vrednost je 0,72. Za indenter tipa Berkovich vrednost za geometrijsku konstantu ε iznosi takođe 0,72, što implicira da će i krive opterećenje - dubina utiskivanja i od jednog i od drugog indentera biti iste. To je i potvrđeno brojnim eksperimentalnim analizama. Ovom procedurom, modul elastičnosti ispitivanog materijala izračunava se na osnovu podataka tj. krive opterećenje - dubina utiskivanja, odnosno primenom jednačina (9.5) i (9.8).

Tvrdoća se izračunava prema Doerner-Nix modelu [125] osnovu jednačine

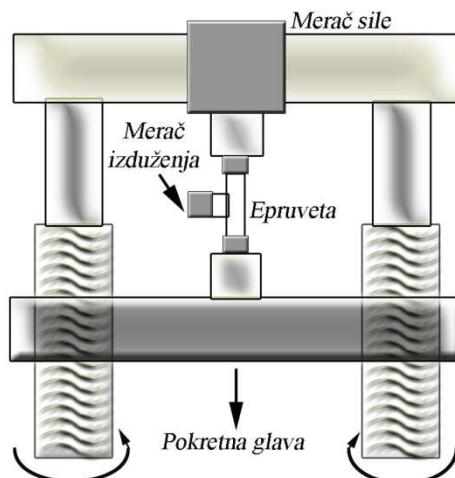
$$H = \frac{P_{\max}}{A_c} ; A_c = f(h_c) \quad (7.12)$$

7.4.2 Ispitivanje polimernih materijala na istezanje

Ispitivanje materijala na istezanje je naznačajniji način ispitivanja materijala u cilju određivanja mehaničkih svojstava materijala, kao što su svojstva otpornosti: napon popuštanja R_e i zatezna čvrstoća R_m . Istovremeno pri ispitivanju čvrstoće dobijaju se podaci o sposobnosti deformisanja materijala: izduženje A i suženje preseka – kontrakcije Z [126].

Za ispitivanje materijala istezanjem koriste se uglavnom standardni uzorci koji se nazivaju epruvetama sa propisanim oblikom. Epruvete mogu biti različitih poprečnih preseka: kružnog, pravougaonog i kvadratnog preseka.

Krajevi epruvete (uzorka) su uglavnom većeg preseka i služe za učvršćivanje epruvete u čeljusti mašine za ispitivanje, Slika 7.5.



Slika 7.5 Šematski prikaz mašine za ispitivanje istezanjem

Kidalica je opremljena uređajem za pričvršćivanje (može biti i hidraulički ili mehanički), uređajem za opterećenje, uređajem za regulisanje brzine opterećenja i uređajem za merenje izduženja. Uređaji za opterećenje, brzine opterećenja i merenje izduženja se mogu upravljati kompjuterski odakle se izvoze izlazni podaci merenja.

Da bi se uklonio uticaj dimenzija epruveta na rezultate merenja eksperimentalni dijagram kidanja se transformiše u nominalni dijagram zatezanja, napon zatezanja (σ) – jedinično izduženja (ε_n). Ovaj dijagram se dobija tako što se na ordinati predstavlja nominalni napon (inženjerski napon):

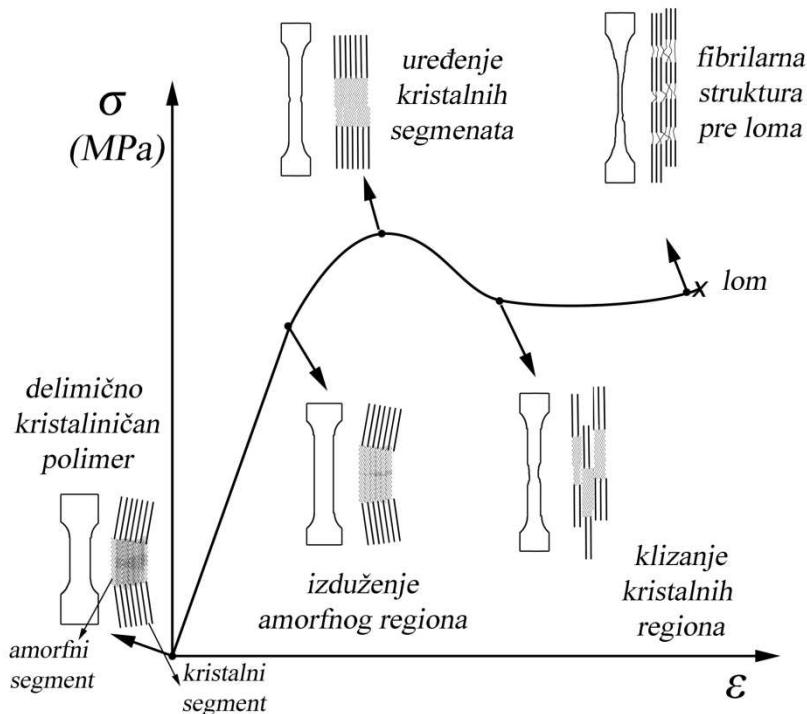
$$\sigma_n = \frac{F}{S_0} \quad (7.13)$$

gde je: F – sila koja deluje normalno na poprečni presek uzorka, a S_0 – prvobitno poprečni presek uzorka, a na apscisu jedinično nominalno izduženje (inženjersko izduženje):

$$\varepsilon_n = \Delta L / L_0 \quad (7.14)$$

gde je: $\Delta L = L - L_0$ – trenutno izduženje, a L_0 – početna merna dužina epruvete.

Na nominalnoj krivoj u zoni elastičnog ponašanja materijala gde važi Hukov zakon, se određuje vrednost modula elastičnosti kao tangens ugla između prave i apscise, tga .



Slika 7.6 Eksperimentalni dijagram zatezanja delimično kristaliničnog polimera

Elastična deformacija polimera se dešava u početnom stadijumu primene napona. Početak elastične deformacije delimično kristaliničnih polimera je posledica izduženja amorfnih regiona polimernih lanaca u smeru primjenjenog napona. Slika 7.6 šematski ilustruje proces elastične deformacije delimično kristaliničnih polimera gde lamelame predstavljaju kristalne segmente i u uvijeni nepravilni lanci amorfne segmente. Pri daljoj primeni napona, amorfni regioni nastavljaju sa izduženjem i uređivanjem strukture do pojave savijanja istezanja kovalentnih veza lamelarnih kristalita. Plastična deformacija kod polimernih materijala se javlja pri pojavi klizanja delova lamela kristalita polimernih lanaca, kada dolazi do iskrivljenja lamela i pravilnijeg usmerenja sa osom zatezanja. Pomeranje lanaca je u ovom stupnju je zavisno samo o slabim Van der Valsovim silama privlačenja. Fenomen visoke orientacije ovog stupnja se koristi pri poboljšavanju i ojačavanju polimerne strukture prilikom izvlačenja vlakana ili filmova [127].

Gumoliki polimeri (termoplastični polimeri na temperaturama iznad T_g) pokazuju kombinovana mehanička svojstva između dva ekstrema – elastičnog i viskoznog, što

predstavlja viskoelastično ponašanje polimernih materijala. Zatezna čvrstoća polimernih materijala je daleko manja od čvrstoća metala ili keramike. Lom kod umreženih polimera je uglavnom krt, dok termoplastični polimeri pokazuju i žilav i krt lom, a često je slučaj i prelaz iz krtog u žilav lom. Faktori koji utiču na način loma su: temperatura (da li je ispod ili iznad T_g temperature), brzina opterećenja, modifikacije polimera koje povećavaju T_g , itd. Staklasti termoplasti pokazuju krt lom na temperaturama ispod T_g temperature, dok sa povećanjem temperature postaju žilaviji sa približavanjem tačke prelaza u gumoliko stanje kada pokazuju tečenje pre pojave loma.

Fenomen kod termoplastičnih gumolikih polimera koji se najčešće javlja pre pojave loma je stvaranje velikog broja pukotina koje predstavljaju regione sa lokalizovanim plastičnim deformacijama kada se stvaraju povezane mikropukotine. Fibrilarni mostovi orijentisanih polimernih molekula pri dejstvu opterećenja se istežu i pucaju, omogućavajući mikropukotinama da rastu i da se šire, spajaju formirajući lom u polimernom materijalu. Ovaj način stvaranja pukotina u velikoj meri apsorbuje energiju loma efektivno povećavajući žilavost loma. Staklasti polimeri pokazuju lom nakon formiranja malog broja pukotina čija je žilavost loma na taj način značajno smanjena.

Test na zatezanje je primenjivan na optička vlakna kako bi se ispitala prekidna jačina svakog od ispitivanih vlakana i kako bi se stegao uvid o granici zatezne čvrstoće koja ne sme da se pređe kako se ne bi poremetio protok informacija kroz optičko vlakno. Test na zatezanje je prilagođen za ispitivanje adhezije korišćenih adheziva i uticaja termičkog tretmana na stabilnost adhezije korišćenih adheziva.

8 Primena metode konačnih elemenata (MKE) u inženjerstvu adheziva

Proučavanje fizičkih zakona deformisanja materijala se često izvodi primenom diferencijalnih jednačina, čija rešenja u zatvorenoj formi se mogu pronaći samo za jednostavne geometrije, tako je primena numeričkih metoda u slučaju karakterisanja poroznih adheziva gotovo nezaobilazna. Pojava pora u adhezivima uzrokuje stvaranje različitih raspodela napona koji zavisi od oblika, veličine i poroznosti samog adheziva, te je bilo neophodno njihovo ispitivanje metodom konačnih elemenata.

Metoda konačnih elemenata se zasniva na ideji o fizičkoj diskretizaciji razmatrane oblasti. To znači da se umesto elementa diferencijalno malih dimenzija razmatraju delovi konačne veličine – konačni elementi (KE). Prednost praktične primene tako postavljene metode je da su osnovne jednačine kojima se opisuje stanje u pojedinim elementima, a samim tim i problem u celini, obično algebarske jednačine [128].

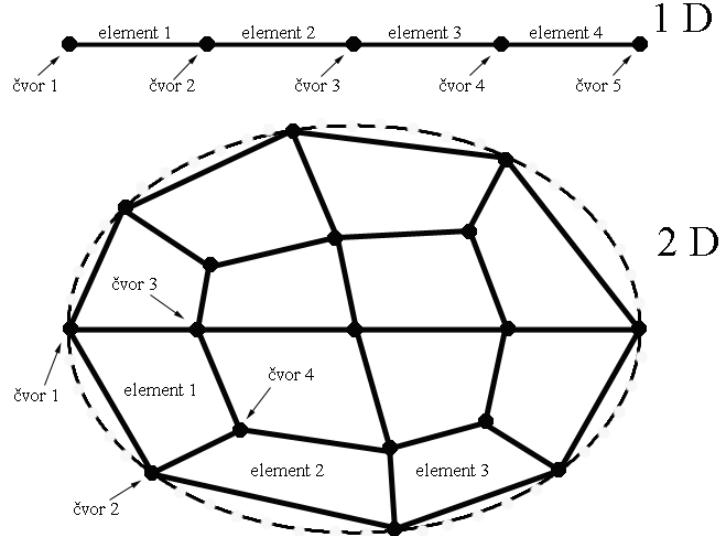
Nepoznate veličine koje se određuju primenom MKE najčešće se nazivaju stepeni slobode. U problemima u kojima se posmatra deformisanje strukture, tipičnim za inženjerstvo materijala, osnovni stepeni slobode su pomeranja čvorova. U 3D modelu sačinjenom od elemenata kontinuma, pomeranje čvorova može se definisati preko tri komponente koje odgovaraju osama koordinatnog sistema. Kada je u pitanju translatorno kretanje, u svakom čvoru postoje tri translatorna stepena slobode.

U proračunima su često jedan ili više stepena slobode unapred zadati – bilo da su sprečeni ili da je vrednost pomeranja zadata brojem vrednosti različitim od nule. Pravci stepena slobode – pomeranja su često paralelni sa globalnim osama Dekartovog koordinatnog sistema, ali mnogi programski paketi dozvoljavaju korisnicima formiranje lokalnih koordinatnih sistema u odnosu na koje će stepeni slobode biti definisani. Ukoliko se radi o problemima u ravni (2D), svaki od čvorova ima po dva translatorna stepena slobode. U nekim problemima je potrebno u obzir uzeti i rotaciju, što se postiže korišćenjem stepeni slobode rotacije. Neki konačni elementi zahtevaju druge promenljive kao stepene slobode u čvorovima; npr. u problemima termičke ili termomehaničke analize, stepeni slobode su vrednosti temperature u čvorovima. Kako je temperatura skalarna veličina, postoji samo jedan stepen slobode u svakom čvoru (vrednost temperature).

Polje promenljivih u elementu (pomeranje, temperatura ili neka druga veličina) određeno je baznim funkcijama uvedenim u prethodnom poglavlju. Neki nazivi za ove funkcije koji se pojavljuju u literaturi su funkcije oblika, interpolacione funkcije ili aproksimacione funkcije, jer se pomoću njih aproksimiraju polja nepoznatih veličina i geometrije modela. Drugim rečima, one služe za uspostavljanje veze između vrednosti posmatrane veličine u čvorovima i njene vrednosti u proizvoljnoj tački u unutrašnjosti elementa.

Slika 8.1 prikazuje podelu 1D i 2D domena na konačne elemente. Granica 2D domena, prikazana isprekidanom linijom, je aproksimirana poligonalnom konturom (u

nastavku je prikazano da postoje i konačni elementi kojima se mogu predstaviti krivolinijske konture). Svaki konačni element je definisan određenim brojem tačaka – čvorova, koji se mogu nalaziti na krajevima ili u unutrašnjosti elemenata.



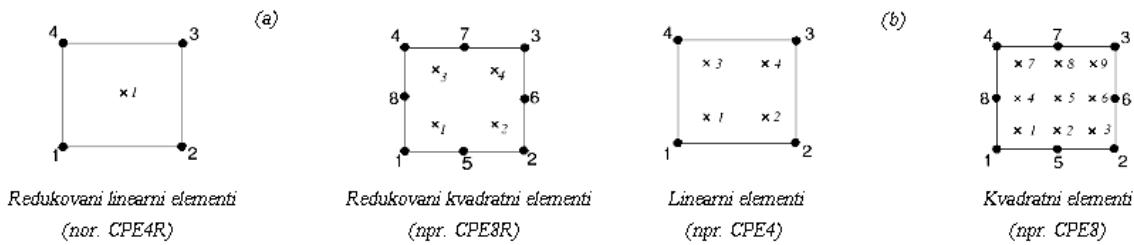
Slika 8.1 Jednodimenzionalni i dvodimenzionalni domen i aproksimacija konačnim elementima

Primenom metode konačnih elemenata, potrebno je odrediti vrednost nepoznatih funkcija (kao što su temperatura, napon ili deformacija) u svim čvorovima. Broj nepoznatih u svakom čvoru je broj stepeni slobode u čvoru; npr. komponente pomeranja, temperatura, komponenta napona, itd. Pri tome, skalarne veličine su predstavljene jednim stepenom slobode, dok vektorske imaju više komponenata, u zavisnosti od dimenzionalnosti problema. Na osnovu vrednosti veličina u čvorovima, moguće je na osnovu baznih funkcija odrediti i vrednost u unutrašnjosti svakog elementa, a time i u celom domenu.

Ukoliko se u okviru proračuna MKE koriste izoparametarski elementi, pri formiraju matrice i vektora sistema se javljaju podintegralne funkcije koje je teško ili nemoguće integraliti u zatvorenom obliku. Programske pakete za proračun MKE uobičajeno koriste Gaussovnu numeričku integraciju, prema kojoj je položaj integracionih (Gaussovih) tačaka određen iz uslova najveće tačnosti ovog postupka. Izraz za izračunavanje vrednosti integrala funkcije dve promenljive je:

$$I = \int_{-1}^1 \int_{-1}^1 f(\xi, \eta) d\xi d\eta = \sum_{j=1}^n \sum_{k=1}^n f(\xi_j, \eta_k) w_j w_k \quad (8.1)$$

gde su w_j koeficijenti integracije, ξ i η lokalne koordinate u elementu, a $f(\xi_j, \eta_k)$ je vrednost funkcije u tački (ξ_j, η_k) . Slika 8.2 prikazuje položaj integracionih tačaka u dva dvodimenzionalna elementa, a sličan raspored tačaka važi i za trodimenzionalne elemente. Slika 8.2b prikazuje elemente sa punom integracijom (preporučenim redom integracije, odnosno brojem integracionih tačaka). Međutim, često se koristi i redukovana integracija, koja podrazumeva manji broj tačaka u odnosu na punu (Slika 8.2a), a time i manje zahteve u pogledu računarskih resursa. Kod elemenata sa devet čvorova, položaj i broj integracionih tačaka su potpuno isti kao za element sa devet čvorova prikazan na slici (ovo važi i za punu i za redukovani integraciju).



Slika 8.2 Položaj integracionih tačaka u konačnim elementima: redukovana (a) i puna integracija (b)

8.1 Elastično i elasto-plastično ponašanje materijala u proračunima MKE

Elastično ponašanje materijala može biti karakterisano linearnom ili nelinearnom zavisnošću napona od deformacije; primer za linearno ponašanje su metalni materijali (do dostizanja granice tečenja), dok se nelinearno elastično ponašanje javlja kod gume. Takođe, ponašanje materijala može biti izotropno, ali može biti i zavisno od pravca, tj. anizotropno.

U elastičnoj oblasti, veza napona i deformacije određena je Hukovim (*Hooke*) zakonom:

$$\sigma_{ij} = E_{ijkl} \varepsilon_{kl} \quad (8.2)$$

gde su σ_{ij} , E_{ijkl} i ε_{kl} komponente tensora napona, tensora elastičnosti i tensora deformacije.

Kod linearno elastičnog izotropnog opisa ponašanja materijala, u numeričkim proračunima je potrebno zadati samo dva parametra: modul elastičnosti E i Poissonov koeficijent ν . Ukoliko se radi o nelinearnom elastičnom i/ili anizotropnom ponašanju,

potrebno je zadati dodatne parametre kako bi se moglo predvideti ponašanje materijala pod dejstvom spoljnog opterećenja.

Pri većim vrednostima spoljnog opterećenja materijal počinje da teče i da se plastično deformiše, a ponašanje materijala se tada više ne može opisati linearnom zavisnošću napona od deformacije. Elasto-plastično ponašanje (jedan od vidova nelinearnosti materijala), je određeno vezom napona i deformacije u elastičnoj oblasti, kriterijumom plastičnog tečenja i vezom napona i deformacije u plastičnoj oblasti.

Po postizanju kriterijuma tečenja, za dalje deformisanje je potrebno povećavanje opterećenja. Nivo napona koji može dovesti do daljeg plastičnog deformisanja zavisi od trenutnog nivoa plastične deformacije. Usled toga, region u materijalu gde se javlja tečenje (površ tečenja) se menja u zavisnosti od plastične deformacije, što predstavlja efekat ojačavanja materijala.

Ojačavanje materijala je određeno ekvivalentnom plastičnom deformacijom (prema modelu deformacionog ojačavanja) ϵ_{eq}^p , čiji je prirast dat jednačinom 8.3. Da bi se odredio prirast plastične komponente deformacije, koji figuriše u navedenom izrazu, potrebno je poznavati ponašanje materijala u plastičnoj oblasti, određeno zakonom tečenja:

$$d\epsilon_{ij}^p = d\lambda \frac{\partial \phi}{\partial \sigma_{ij}} \quad (8.3)$$

gde je $d\lambda$ konstanta proporcionalnosti. Izraz 7.3 se zove još i uslov normalnosti, gde je $\frac{\partial \phi}{\partial \sigma_{ij}}$ vector upravan na površ tečenja ϕ [129].

Zavisnost svojstava materijala od brzine deformisanja ili temperature su takođe oblici nelinernog ponašanja materijala.

Plastično deformisanje materijala se u licenciranom programskom paketu Abaqus koji je korišćen u ovoj disertaciji i o kome će više biti reči u narednom poglavljiju, definiše preko relacije napon-deformacija nakon dostizanja granice tečenja. Kriva napon-deformacija aproksimira se nizom pravih linija, tj. radi se o deo-po-deo ili multilinearnoj aproksimaciji. Broj tačaka koji se koristi za aproksimaciju ponašanja materijala bira korisnik, pa je moguće dobiti aproksimaciju vrlo blisku stvarnom ponašanju materijala.

Važno je naglasiti da se u programskom paketu zadaje isključivo kriva stvarni napon – stvarna plastična deformacija. Pri tome, prva tačka po redu odgovara samom početku

plastičnog tečenja materijala (granica tečenja), što znači da je plastična deformacija jednaka nuli.

Postupak razlaganja ukupne deformacije na elastičnu i plastičnu komponentu je jednostavan: vrednost elastične komponente deformacije jednaka je količniku stvarnog napona i modula elastičnosti, i oduzimanjem ove vrednosti od ukupne deformacije se dobija plastična komponenta:

$$\varepsilon^{pl} = \varepsilon - \varepsilon^{el} = \varepsilon - \frac{\sigma}{E} \quad (8.4)$$

gde je:

ε^{pl} – stvarna plastična deformacija

ε – ukupna stvarna deformacija

ε^{el} – stvarna elastična deformacija

σ – stvarni napon

E – modul elastičnosti

Zahtevniji zadatak je formiranje krive stvarni napon-stvarna (logaritamska) deformacija, što je ovde neophodno, imajući u vidu da se eksperimentalnim ispitivanjem materijala dobija inženjerska (nominalna) kriva napon-deformacija.

8.2 Programski paket za proračune MKE – Abaqus

Abaqus je jedan od programskega paketa za proračune MKE. Sastoje se od tri osnovne celine: Abaqus/Standard, Abaqus/Explicit i Abaqus/CFD [130].

Abaqus/Standard je program kojim se može rešiti širok spektar linearnih i nelinearnih problema koji uključuju statičku, dinamičku, termičku, električnu i elektromagnetnu analizu. Abaqus/Standard rešava sistem jednačina implicitno u svakom inkrementu. Sa druge strane, Abaqus/Explicit koristi male vremenske korake i rešenje traži eksplisitno, tj. nije potrebno rešavati složeni sistem jednačina u svakom inkrementu.

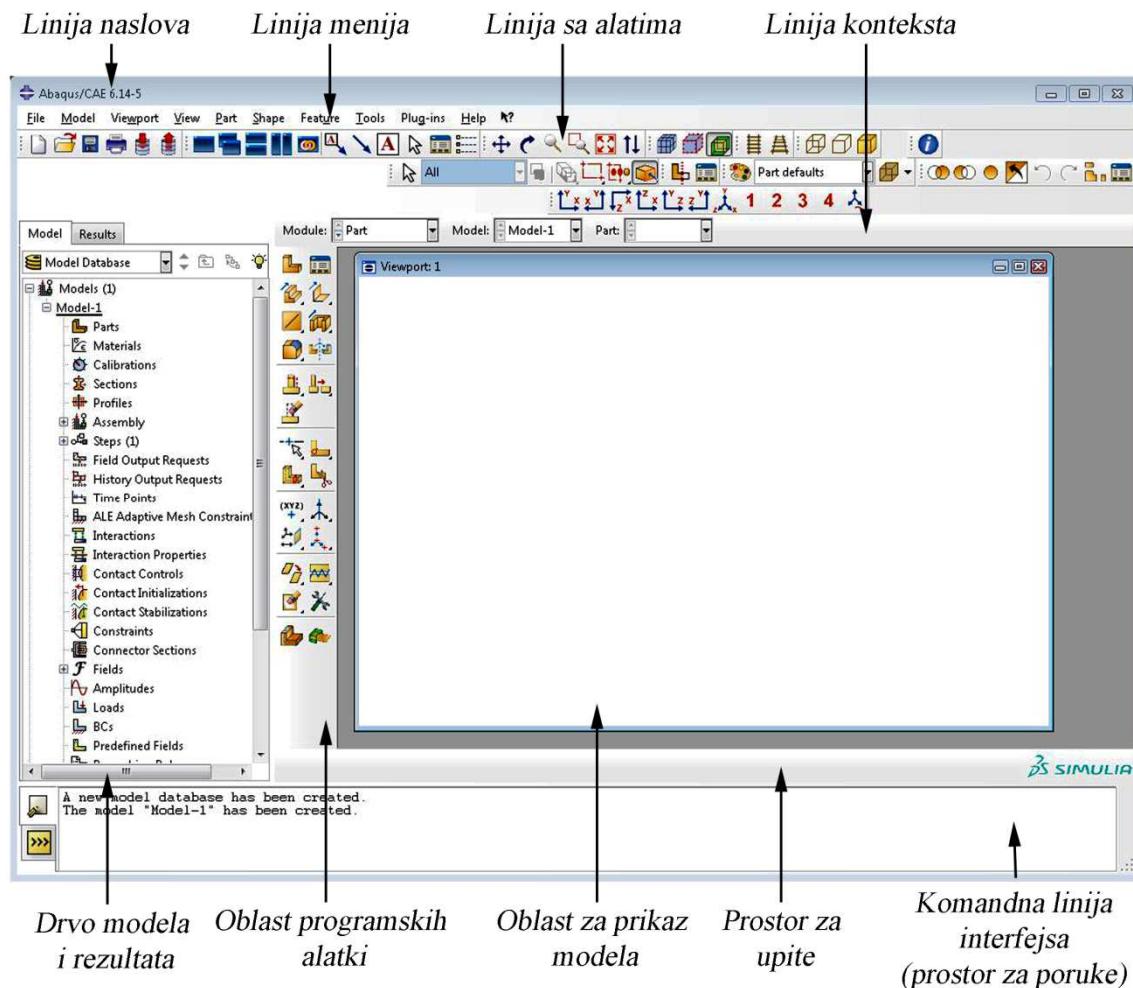
Abaqus/Explicit koristi eksplisitnu dinamičku formulaciju metode konačnih elemenata. Pogodan je za rešavanje problema koji uključuju brze promene opterećenja, graničnih uslova, kao i mnoge nelinearne probleme.

Abaqus/CFD omogućuje analizu proticanja fluida, uključujući laminarno i turbulentno strujanje, termičko konvektivno strujanje, itd.

8.2.1 Pre i post procesiranje – Abaqus/CAE

Abaqus/CAE je grafičko okruženje paketa Abaqus, koje omogućava dovoljno jednostavan i konzistentan interfejs za kreiranje, pokretanje, praćenje i ocenu rezultata iz simulacija Abaqus/Standard i Abaqus/Explicit. Abaqus/CAE je podeljen na module, gde svaki od njih definiše logički aspekt procesa modelovanja; npr. definiše geometriju, svojstva materijala, generiše mrežu. Kako se ide iz modula u modul, tako se gradi model iz kojeg Abaqus/CAE generiše ulazne (input) podatke koji se pokreću u analizi Abaqus/Standard ili Abaqus/Explicit. Analiza koja se vrši, šalje podatke Abaqusu/CAE koji omogućava praćenje progrusa zadatka, i generiše izlaznu bazu podataka. Na kraju, koristi se vizulacioni mod Abaqusa/CAE (koji se takođe posebno licencira kao Abaqus/Viewer) kako bi se očitavala izlazna baza podataka i videli rezultati analize.

Nakon kreiranja modela i izvršenja proračuna, Abaqus/CAE i Abaqus/Viewer generišu podatke za ponavljanje procesa i analizu rezultata. Komponente glavnog prozora sa kojim se rukuje u Abaqusu/CAE kroz glavni prozor, i pojave promena tokom rada u procesu modelovanja se mogu videti na slici 8.3.



Slika 8.3 Komponente glavnog prozora programskega paketa Abaqus/CAE

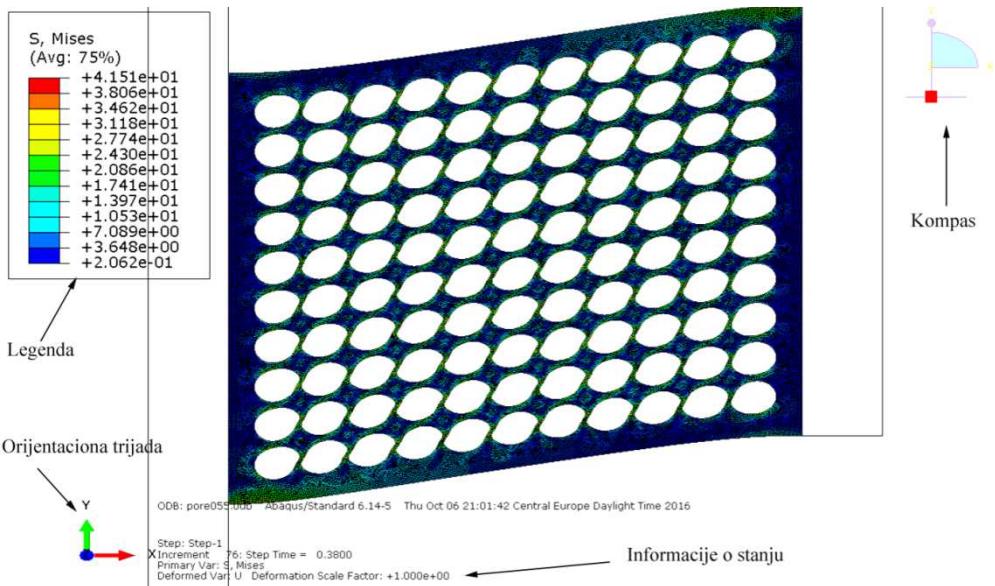
Komponente su sledeće:

- *Naslovna linija* – koja pokazuje verziju programa Abaqus/CAE koji se pokreće i naziv trenutne baze podataka modela.
- *Padajući meni* – sadrži sve dostupne menije koji dozvoljavaju pristup svim funkcijama modela. Različit sadržaj se pokazuje u zavisnosti od modula koji se odabere u liniji konteksta.
- *Alatna linija* – sadrži alate koji omogućavaju brz pristup naredbama koje su dostupne i u padajućem meniju.
- *Linija konteksta* – Abaqus/CAE je podeljen na set modula, gde svaki od njih dozvoljava rad na određenom aspektu modela. Lista modula na liniji konteksta dozvoljava kretanje između modula. Naredna opcija u kontekstnoj liniji je funkcija modula u kojem se radi. Na primer, kontekstna linija dozvoljava

povrćaj postojećeg dela tokom kreiranja geometrije dela ili menjanje izlazne baze podataka koja je povezana sa trenutnim prikazom. Slično, u modulu mreže može se izabrati prikaz sklopa ili određenog dela.

- *Stablo modela* – omogućava grafički pregled modela i objekata koje sadrži, kao što su delovi, materijali, koraci, opterećenja, i izlazni rezultati. Drvo modela omogućava prikladnu i centralizovanu alatku za kretanje kroz module i rukovođenje objektima. Ukoliko baza podataka sadrži vise od jednog modela, uz pomoć drveta modela se može kretati kroz modele.
- *Stablo rezultata* – omogućava grafički pregled izlazne baze podataka i ostalih specifičnih podataka kao što su X-Y dijagrami. Ukoliko postoji više od jednog izlaznog podatka, ovo drvo omogućava lakše kretanje kroz baze.
- *Prostor alata* – Kada se pristupi modulu, polje alata prikazuje alate na alatnoj traci koji su svrsishodni za odabrani modul.
- *Prikazni okvir* – je prozor na kanvasu u kojem Abaqus/CAE prikazuje model.
- *Prostor za upite* – prikazuje instrukcije koje se slede tokom procedure; npr. postavlja se pitanje koja se geometrija obeležava za kreiranje seta za praćenje. U modulu za vizuelizaciju, set dugmića se prikazuje u ovom prostoru koji omogućavaju kretanje između koraka i sklopova analize.
- *Prostor za poruke* – ispisuje status informacija ili upozorenja.
- *Komandna linija interfejsa* – se koristi za ispisivanje komandi Python i izračunavanje matematičkih jednačina korišćenjem prevodioca Python koji je ugrađen u program Abaqus/CAE. Interfejs uključuje primarne (>>>) i sekundarne zahteve (...) koji ukazuju da je potrebno da se doda komanda sa Python sintaksom. Komandna linija interfejsa je sakrivena po pravilu, ali koristi isti prostor kao i polje za poruke. Pritisak na donji levi ugao glavnog prozora može se prebaciti sa prostora za poruke na prostor za komandni interfejs.

Komponente prikaza modela su date na slici 2 u vizualizacionom modulu.



Slika 8.4 Komponente prozora za prikaz rezultata u Abaqusu 6.14 CAE u vizualizacionom modulu

Legenda, informacije o stanju, orijentaciona trijada, i 3D kompas se nazivaju i prikazne napomene. Orijentaciona trijada i 3D kompas ukazuju orientaciju modela koji se trenutno prikazuje. Može se menjati pogled na model klikom ili povlačenjem 3D kompasa.

8.2.2 Moduli programskog paketa Abaqus/CAE

Abaqus/CAE je podeljen na funkcionalne jedinice koji se nazivaju modulima. Svaki model sadrži samo one alate koji su relevantni za odabrani modul proračuna. Primera radi, modul mreže sadrži samo alate potrebne za kreiranje mreže konačnih elemenata, dok modul zadatka sadrži samo alate za njegovo kreiranje, korigovanje, pokretanje i praćenje izvršenje zadatka. Abaqus/Viewer je podgrupa Abaqus/CAE koji sadrži samo vizualizacioni modul.

Modul može da se izabere iz liste modula u kontekstinoj liniji. Alternativno, modul može da se izabere prebacivanjem konteksta selektovanog objekta iz stabla modela. Poredak modula u glavnom meniju i u stablu modela odgovara logičkom redosledu koji se prati prilikom kreiranja modela. U mnogim situacijama mora se pratiti ova prirodna progresija za ispunjavanje zadatka modelovanja. Tako da, mora se prvo kreirati deo a zatim da se napravi sklop. Iako poredak modula prati logičan sled, Abaqus/CAE

dozvoljava selektovanje bilo kojeg modula u bilo koje vreme, bez obzira na stanje modela.

Naredna lista modula dostupna u Abaqus/CAE jasno opisuje zadatke modelovanje koji se izvode u svakom modulu. Poredak modula u listi odgovara poretku modula u kontekstnoj liniji liste Modula i liste drveta modula:

- Deo (*Part*) – Kreiraju se individualni delovi skiciranjem ili uvođenjem njihove geometrije.
- Svojstvo (*Property*) – Kreira se sekcija i definicija materijala i dodeljuje se regionima delova.
- Sklop (*Assembly*) – Kreira i sklapa delove u instance.
- Korak (*Step*) – Kreirai definiše korak analize sa dodeljenim izlaznim zahtevima.
- Interakcije (*Interactions*) – Određuje interakcije, kao što je kontakt između regiona u modelu.
- Opterećenje (*Load*) – Specificuje opterećenje, granične uslove i polja.
- Mreža (*Mesh*) – Kreira mrežu konačnih elemenata.
- Optimizacija (*Optimization*) – Kreira i konfiguriše zadatak optimizacije.
- Zadatak/Proračun (*Job*) – Pokreće proračun i prati njegov proces.
- Vizuelizacija (*Visualization*) – Imapogled na rezultate analize obeleženih podataka modela.
- Skice (*Sketch*) – Kreira dvodimenzionalne skice.

Moduli se mogu klasifikovati objektima koji se prikazuju u prikaznom polju. Delovi se prikazuju kada je aktivan Part ili Property modul. Sklop se prikazuje kada su aktivni moduli *Assembly*, *Step*, *Interaction*, *Load*, *Mesh*, i *Job*. Izlazna baza podataka kada je aktivran Visualization modul.

8.3 Skripte Python za programski paket Abaqus

Python skripte omogućavaju ispunjavanje zahteva u Abaqusu koje bi oduzimale previse vremena ili bi bile prosto nemoguće za izvođenje ručnim kreiranjem delova za numeričku simulaciju u Abaqusu. Korišćenjem skripti se može automatski izvoditi ponavljanje zadataka, variranjem parametara simulacije kao deo studije optimizacije

procesa, izdvajanje informacija iz obimnih izlaznih baza podataka, kao i kreiranje korisničkih interfejsa kojima se prilagođava izgled Abaqusa.

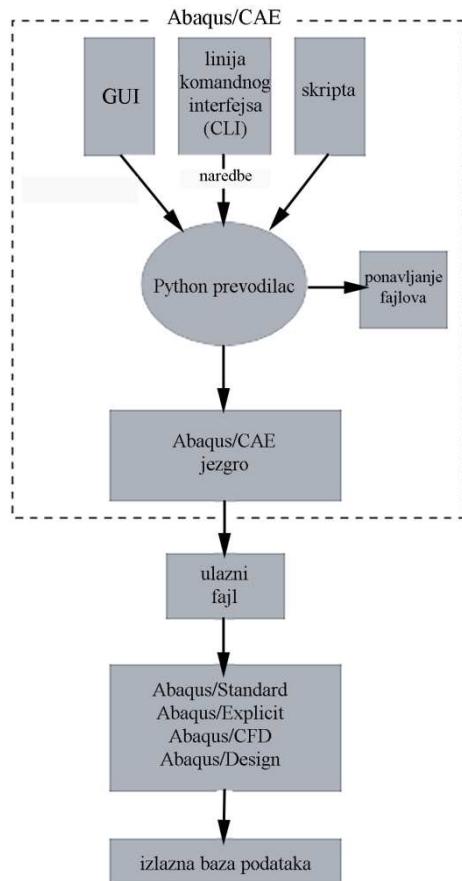
Pokretanje Python skripti je vrlo jednostavan postupak. Pokreće se iz padajućeg menija *File > Run Script* i mogu se lako učitati podaci o materijalu, učitati deo. Skripte se najčešće koriste za uštedu vremena pri iteraciji raznih zadatka. Ovo je jedan od načina za korišćenje skripti, izvođenje zadatka na isti način veliki broj puta uz izmenu parametara i minimalan trud.

Kompleksniji zahtev je kada je potrebna izmena graničnih uslova na određen deo u simulaciji, koji se tiču promene opterećenja, graničnih uslova ili geometrije dela i iznova pokretanje simulacije vise puta radi optimizacije dizajna. Prepostavimo da se primenjuje neko opterećenje na konzolu i da je potrebno imati uvid u promenu ponašanja konzole sa promenom dužine. Jedan od načina je da se iznova kreira konzola sa promenjenom dužinom sa određenim korakom promene za interval od interesa. Ukoliko simulacija ima kompleksne parametre, potrebna je primena novih sekcija, opterećenja i graničnih uslova prilikom svakog pokretanja proračuna. Sofisticiraniji i efikasniji način za izvršenje istog zadatka je pisanje skripte za dužinom konzole kao promenljive. Može se menjati vrednost promenljive i iznova vršiti zadatak korišćenjem petlji onoliko puta koliko se zahteva. Skripta koja se pokreće iznova iscrtava dužinu konzole sa novom dužinom i primenjuje opterećenja i granične uslove sa korigovanim regionima (uzimajući u obzir izmenu lokacije opterećenja i graničnih uslova sa promenom geometrije dela). Iako sve ovo može da zvuči kao previše posla za simulaciju obične konzole, ukoliko je predmet simulacije kompleksniji deo sa više dimenzija koje su povezane međusobno, ponavljanje modelovanja nekoliko puta se pokazuje kao mukotrpan posao, korišćenje skripte je uvek mudriji izbor.

Dodatna prednost skripti je da se celokupna postavka simulacije čuva u formi koja je iznova čitljiva u txt fajlu veličine tek nekoliko kilobajta. Ovakvi podaci su pogodni za manipulaciju, slanje i prenošenje elektronskim putem jer zauzimaju manje memorije nego kreiran *cae* arhiva (Abaqus/CAQ model) i jednostavno se pokreće na bilo kom računaru. Može iznova kreirati deo, primeniti podatke o materijalu, opterećenju, graničnim uslovima, formirati korak, pa čak i kreirati i pokretati proračun ukoliko se tako programira. Uz naredbe se mogu stavljati i komentari koji objašnjavaju zašto je i kako nešto urađeno. Sve ovo čini skriptu kompaktnom i lakom za praćenje [131].

8.3.1 Funtcionisanje skripti u Abaqus interfejsu

Šematski prikaz interakcije Abaqus Scripting Interface komandi sa Abaqus /CAE jezgrom je dat na slici 8.5.



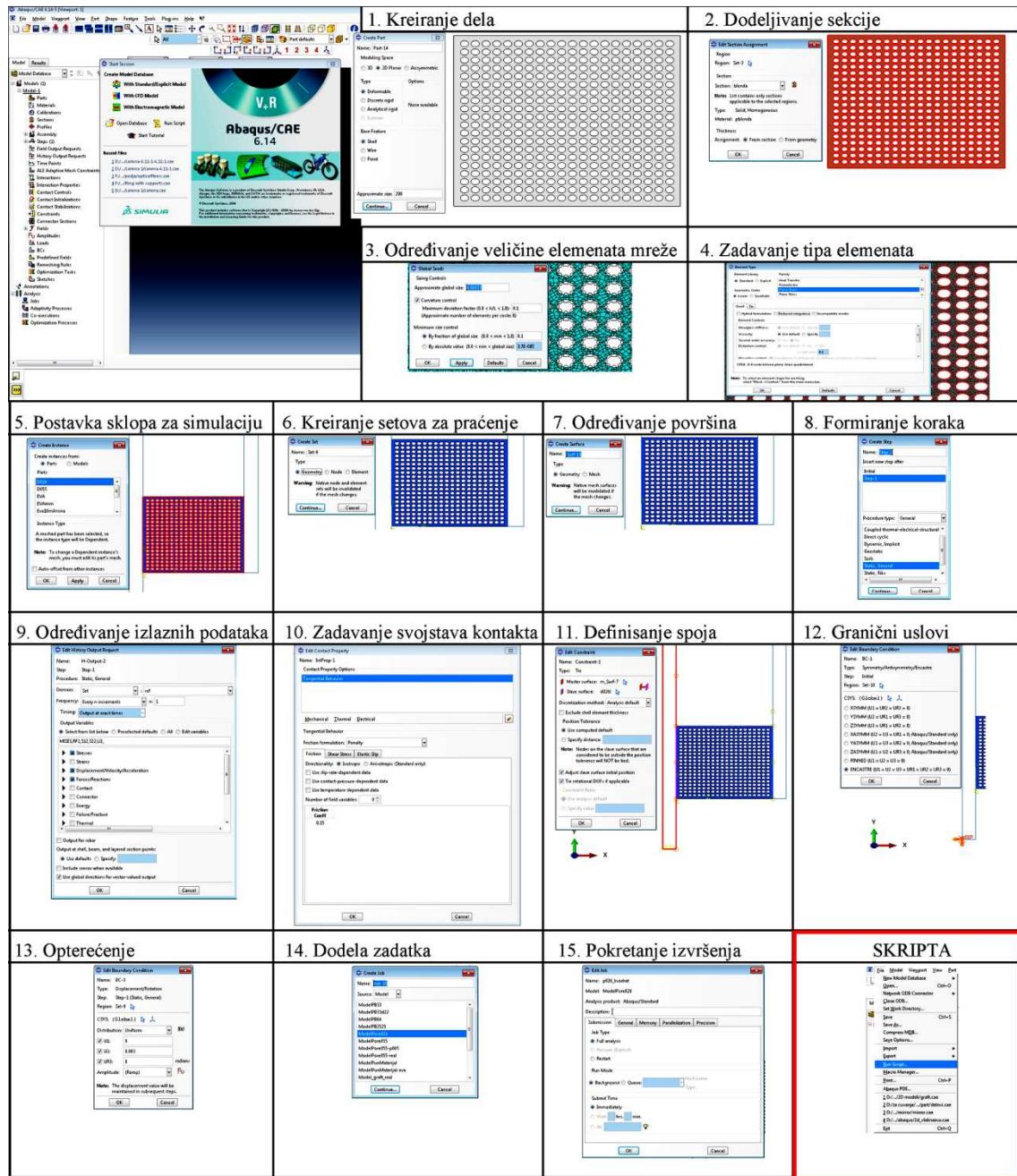
Slika 8.5 Naredbe *Abaqus Scripting Interface* i *Abaqus/CAE*¹³²

Abaqus Scripting Interface naredbe se mogu zahtevati iz jezgra Abaqus/CAE uz pomoć nekog od narednih koraka:

- Grafički korisnički interfejs (GUI). GUI generiše naredbe bazirane na opcijama i podešavanjima na prozoru za dijalog. Može se koristiti *Macro Manager* za snimanje skupa akcija kreiranih u Abaqus Scripting Interface komandi u *macro* arhivi.
- Komandna linija interfejsa (CLI). Može se zadati jedna komanda ili sekvenca komandi. Može se otkucati bilo koja Python komanda na komandnoj liniji, a može se koristiti i kao običan kalkulator.

- Ukoliko postoji više naredbi za izvršenje ili ukoliko se ponavlja njihovo izvršenje, pogodnije je skupiti naredbe u fajl koji predstavlja skriptu. Skripta sadrži skup Python proračuna sačuvanih u običan ASCII format.

Ušteda vremena korišćenjem Python skripti se slikovito može prikazati što se vidi na slici 8.6. Pokretanjem softvera Abaqus CAE nudi se izbor vrste proračuna koji će se koristiti: 1) standardni model (Standard/Explicit), 2) proračun dinamike fluida (Computational Fluid Dynamic - CFD model) i 3) elektromagnetni model. Izborom prve opcije može se formirati model po koracima, Slika 8.6. Pokretanje skripte se vrši iz padajućeg menija u donjem desnom uglu i skraćuje posao koji obuhvata sve korake predstavljene na slici. U nekim slučajevima korak br.1 predstavlja vrlo mukotrpan posao. Kao što se na slici i vidi, predstavljen deo prikazuje materijal sa sfernim porama pravilnog rasporeda u 20 redova i 20 kolona što ogroman broj pora za ručno ucrtavanje. U ovim slučajevima se jedino skripte uzimaju u obzir. Nakon razmatranja rezultata proračuna, postavlja se zahtev za parametarskom analizom koja podrazumeva iterativnu promenu određenog parametara kako bi se stekao uvid o njegovom uticaju na ponašanje materijala. Ručna parametarska analiza bi podrazumevala: prikupljanje izlaznih podataka >> promena parametra >> pokretanje proračuna; sve dok se ne ispita zadat interval promene. Ako je zahtev promena geometrije, npr. izmena veličine i broja pora, onda se opet pribegava primeni skripti korišćenjem naredbi petlje do ispunjenja zadatog uslova. Još jedna prednost upotrebe skripte je skupljanje rezultata svih proračuna u excel tabeli, što omogućava lakšu statističku analizu podataka.



Slika 8.6 Koraci koji prate izvršenje numeričke simulacije (proračuna) u Abaqusu

EKSPERIMENTALNI DEO

9 Uvod

Cilj ispitivanja u eksperimentalnom delu je karakterizacija adheziva za optička vlakna sa optimalnim mehaničkim svojstvima i poboljšanom termičkom stabilnošću. Sprovedla se karakterizacija korišćenih optičkih vlakana i vrši se selekcija optičkog vlakna sa najboljim mehaničkim svojstvima koje će se koristiti u ispitivanju adhezije. U ispitivanju adhezije će se koristiti adhezivi na bazi EVA kopolimera i polimernih blendi na bazi EVA/PMMA koji se karakterišu instrumentalnim metodama. Testovi nakon ubrzanog starenja i termičke analize koriste se za ispitivanje termičke stabilnosti adheziva koja je od važnosti za uspostavljanje pogodnog adheziva za optička vlakna.

Vršena je karakterizacija devet različitih optičkih vlakana, gde je ispitivan hemijski sastav prevlake i geometrijske karakteristike samog optičkog vlakna i staklenog jezgra. Nakon izvedenih testova odabранo je optičko vlakno sa najboljim mehaničkim svojstvima koje je dalje korišćeno za ispitivanje adhezivnosti. Za testiranje adhezivnosti korišćen je kopolimer etilena i vinil-acetata sa različitim sadržajem vinil-acetata na kojima je utvrđivana i postojanost adhezivnosti nakon ubrzanog starenja na 60 °C nakon 60 i 120 sati. Kada je utvrđena postojanost, odabrani EVA kopolimer sa 18% VA je korišćen za dobijanje polimerne blende sa poli(metil metakrilatom). Sinteza kompatibilizera je izvedena na dva načina: 1) *in situ* slobodno radikalnom polimerizacijom sistemom redoks inicijatora i 2) kontrolisanom „živom” polimerizacijom.

Navedeni adhezivi su sintetisani u cilju dobijanja adheziva sa kontrolisanom adhezijom i poboljšanom termičkom stabilnošću.

10 Korišćeni materijali

Ispitivana su optička vlakna iz firmi: Draka Cabletq, USA pod nazivima DRAKA DS1189620, DRAKA DS01196468, DRAKA DS01193443, DRAKA DSW1046811, DRAKA DSW1052150, and DRAKAEDEPRO i od firme Corning Incorporated, USA

pod nazivima SFM 28+CORNING and SFM 28+ i od firme Shenzhen Jiafu Optical Communication Co., Ltd., China pod nazivom JFOC-BSG2DC.

EVA kopolimeri korišćeni u ovoj studiji su dobijeni iz kompanije DuPont, USA, pod komercijalnim nazivom Elvax. Studija je bazirana na kopolimerima sa različitim sastavom VA: EVA 18% VA (Elvax 410), EVA 25% VA (Elvax 360), EVA 28% VA (Elvax 265), EVA 40% VA (Elvax 40w). Toluen (Lachema a.s, Czech Republic, min. 99.0%) je rastvarač korišćen za pravljenje rastvora kopolimera. Komercijalni PMMA korišćen u pravljenju fizičke blende (Acryrex® CM-205, Mw = 90,400 g/mol, Chi Mei Corporation, Taiwan).

U sintezi kalemljenih kopolimera korišćeno je monomer MMA (M55909), tetrahidrofuran (THF), CuCl, kalijum persulfat, natrijum metabisulfit: (*Sigma-Aldrich, puriss. p.a*); metil etil keton peroksid (MEKP) (*Boyteroks A, Boytek Recine Boya ve Kimya San Tic, As, Catalysts&Initiators*); natrijum-hidroksid (NaOH – *J. T. Baker, Sweeden*); etanol (EtOH), metanol, 65% azotna kiselina, glacijalna sirćetna kiselina: (*Zorka Pharma-Hemija doo Šabac*); trietilamin, hloro acetilhlorid, 2,2' bipiridin (*Merck, Darmstadt*); N,N-dimetilamino-piridin (4-dimetilaminopiridin): (*Acros Organics, Belgium*).

Hemijske karakteristika EVA kopolimera su date u tabeli Tabela 10.1 [133].

Tabela 10.1 Fizičko hemijska svojstva EVA kopolimera

Oznaka	% VA	T_m , °C	T_g , °C
Elvax 410	18	73	-20 [133]
Elvax 360	25	78	-36 [134]
Elvax 265	28	73	-63 [135]
Elvax 40w	40	47	-52 [135]

11 Priprema adheziva na bazi EVA kopolimera sa različitim sadržajem VA

Prethodna iskustva [17] nam pokazuju da EVA kopolimer poseduje izuzetna adhezivna svojstva, dobru fleksibilnost, da se lako nanosi i da je dostupan na tržištu. EVA spada u grupu elastomernih polimera sa slabim intermolekularnim silama što doprinosi niskom modulu elastičnosti, i većim izdužnim deformacijama. EVA je

kopolimer etilena i vinil-acetata, gde nepolarni etilenski segmenti sa pravilnim pakovanjem čine kristalni (krući) segment ovog kopolimera, dok polarni molekuli vinil-acetatnog segmenta čine amorfni deo polimernog lanca koji doprinose fleksibilnosti polimera. Temperatura ostakljivanja EVA kopolimera je -20 °C što predstavlja dobar preduslov za korišćenje ovog kopolimera kao adheziva.

Adhezivi na bazi EVA kopolimera su dobijena umešavanjem EVA kopolimera različitog sadržaja VA, u toluenu u zapreminskim procentima: 15 %, 20 % i 25 % na temperaturi od 60 °C.

12 Priprema adheziva na bazi fizičke blende EVA/PMMA

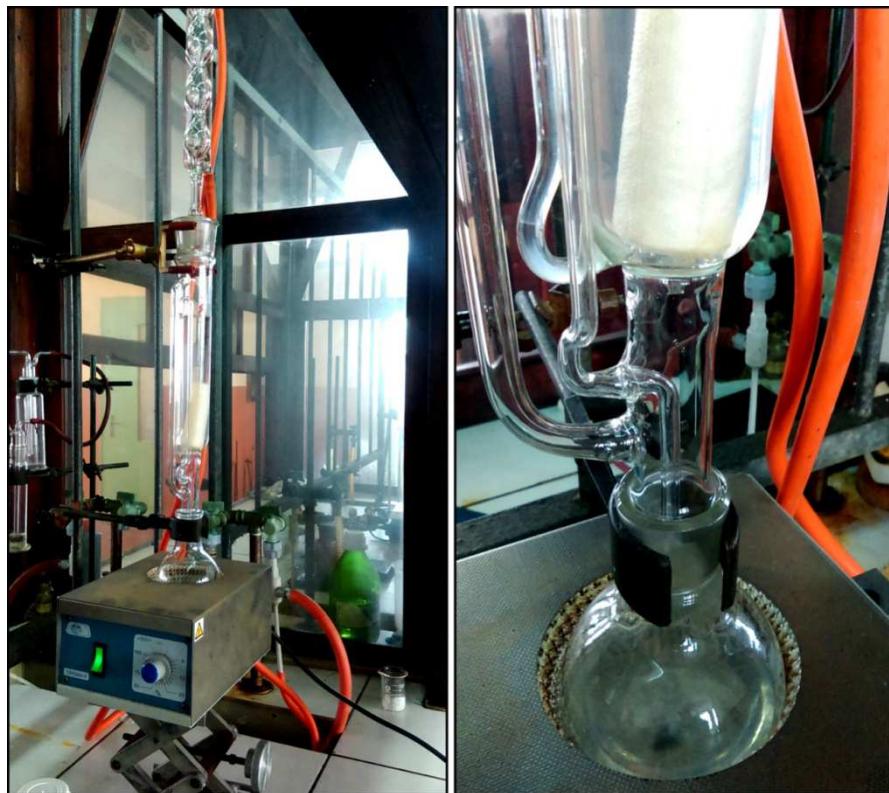
Kako bi se dodatno poboljšala termička stabilnost EVA kopolimera u ispitivanju je korišćena polimerna blenda EVA kopolimera sa PMMA polimerom.

Fizička blenda na bazi EVA/PMMA je dobijena umešavanjem 5,00 g PMMA i 5,00 g u 46,2 cm³ toluena tokom 8 sati na 60 °C kako bi se dobio 20 mas.% rastvor smeše polimera u toluenu.

13 Priprema adheziva na bazi modifikovane blende sa EVA-g-PMMA

Korišćene polimerne komponente u polimernoj blendi EVA i PMMA su nekompatibilne i iz tog razloga je neophodno koristiti metod kompatibilizacije. Modifikovana polimerna blenda je dobijena reakcijom kalemljenja preko slobodnih radikala uz korišćenje redoks sistema koinicijatora. Rastvoru 10,02 g EVA kopolimera (25,40 mas. %) u 30,7 cm³ MMA (71,75 mas. %), je dodato 0,14 g kalijum-persulfata (0,37 mas. %), 0,12 g natrijum-metabisulfita (0,29 mas. %) i 0,92 cm³ MEKP (2,68 mas. %) koja je zagrevana tokom 3 sata na 70 °C u zatvorenoj posudi pod atmosferskim uslovima. Na ovaj način je dobijen sirovi kalemljeni polimer *s*-EVA-g-PMMA koji je zatim rastvoren u toluenu kako bi se dobio 20 mas. % rastvor polimera za korišćenje kao adheziv.

Za karakterisanje sintetisanog kalemljenog polimera, rađena je ekstrakcija u Soxhlet aparaturi tokom 13 sati koristeći aceton kao rastvarač za ekstrakciju homopolimera PMMA iz *s*-EVA-g-PMMA, Slika 13.1.



Slika 13.1 Sokslet (*Soxhlet*) ekstrakcija homopolimera PMMA acetonom iz *s*-EVA-g-PMMA sintetisan polimerizacijom preko slobodnih radikala

14 Priprema kompatibilizera za polimernu blendu EVA/PMMA kontrolisanim „živom” polimerizacijom

Sinteza kompatibilizera se sastoji od tri stupnja:

- 1) delimična hidroliza za formiranje mesta za dalju esterifikaciju (dobijeno jedinjenje je označeno sa EVAOH);
- 2) sinteza makroinicijatora esterifikacijom sa hloroacetil-hloridom (dobijeno jedinjenje se označava sa EVACl);
- 3) kontrolisano kalemljenje putem „žive” polimerizacije sa unapred proračunatim udelima poli(metil metakrilatnih) segmenata na EVA lancu (EVA-g-PMMA u odnosima EVA:PMMA=80:20 i 60:40, a jedinjenja su označena sa G8020 i G6040).

I) Delimična hidroliza je rađena po literaturi [136] gde se rastvara 5 g EVA kopolimera (Elvax 410) u 25 ml tetrahidrofurana (THF) u refluksu, u inertnoj atmosferi azota (N_2). Nakon 30 minuta, dodaje se alkoholni natrijum hidroksid (0,5 M NaOH/EtOH) kada počinje merenje vremena potrebno za 57% hidrolize acetatnih grupa a iznosi 1 čas, Slika 14.3. Nakon završetka hidrolize, rastvor se taloži u destilovanoj vodi uz energično mešanje (1000 o/min). Nakon ceđenja se vrši još jedno prečišćavanje EVAOH od soli. Delimično hidrolizovan kopolimer EVAOH se rastvara u toluenu, taloži u metanolu, cedi i suši na 60 °C tokom 8 sati.

II) Sinteza makroinicijatora EVACl se izvela na način koji je sličan postupku opisanom u literaturi [137]: 2,7 g delimično hidrolizovanog kopolimera EVAOH je rastvoreno u 13,5 g (15,6 ml) toluena u balonu. Nakon kompletног rastvaranja, dodato je 0,0125 g *N,N*-dimetilamino-piridina (0,05 ekvivalenta hidroksilnim grupama u EVAOH), 0,228 g trietilamina (1,21 ekvivalent). Balon je ohladen u ledenom kupatilu do 0 °C. Hloroacetil hlorid (0,232 g – 1,0 ekvivalent) je rastvoreno sa toluenom i dodavan kap po kap rastvoru EVAOH uz mešanje. Reakcija je ostavljena 24 sata kako bi se postigla kompletна konverzija. Dobijeni proizvod je istaložen izlivanjem u hladan metanol. Talog je odvojen filtriranjem i sušen pod vakuumom 8 h na 60 °C. Dobijen je proizvod žute boje.

III) „Živa” polimerizacija (po mehanizmu atomskog transfera slobodnih radikala - ATRP) je izvedena u inertnoj atmosferi azota u suvoj aparaturi sa magnetnim mešanjem. U balon je dodato 500 mg EVACl (preračunato da teorijski poseduje 0,00205 mol/g Cl) u 4 ml toluena. Nakon kompletног rastvaranja uz mešanje, dodato je 0,102 g CuCl (1 molski ekvivalent u odnosu na vezani Cl), 0,480 g bipiridina (3 molska ekvivalenta u odnosu na vezani Cl) koji je rastvoren u 5 ml toluena. U slučaju uzorka G8020 dodaje se 0,135 ml metil-metakrilata (MMA) a u reakcionu smešu za dobijanje uzorka G6040 - 0,355 ml MMA. Degazacija sistema je vršena radi uklanjanja zaostalog kiseonika, nakon čega je balon uronjen u uljano kupatilo na temperaturi od 80 °C. Konverzija je praćena ekstrakcijom 0,1 ml reakcione smeše u bočicu sa 5 ml metanola.

Pre korišćenja monomer je prečišćen destilacijom u inertnoj atmosferi azota kako bi se uklonio inhibitor i nastali polimer, Slika 14.1.



Slika 14.1 Prečišćavanje monomera MMA destilacijom u cilju uklanjanja inhibitora i PMMA polimera

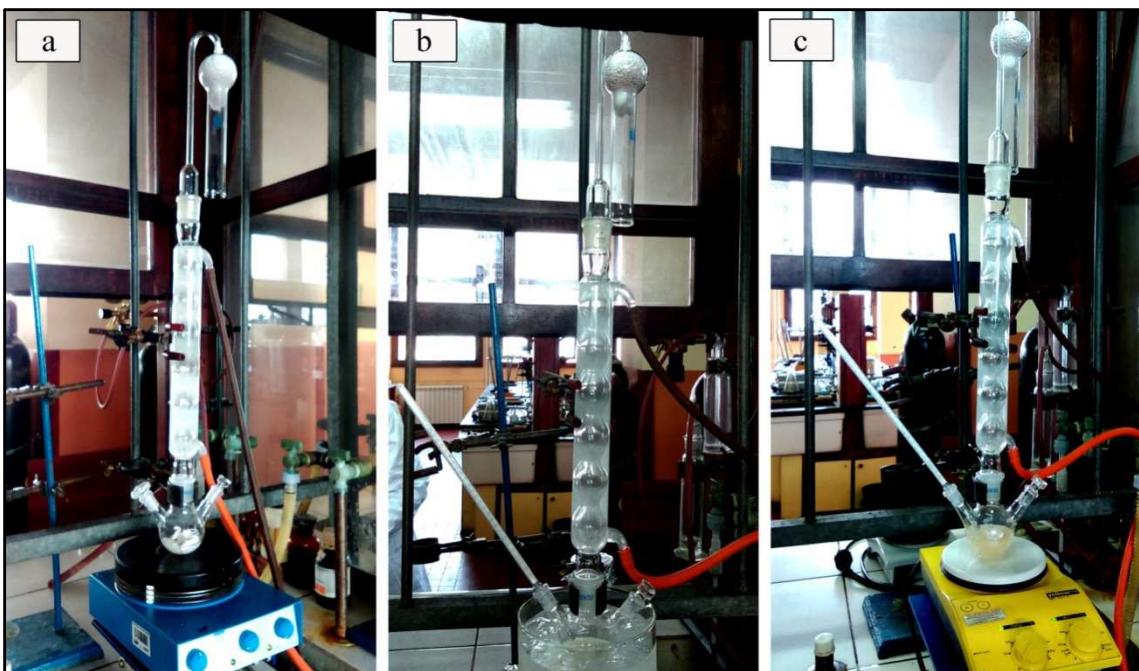
Bakar hlorid, CuCl, je prečišćen tretmanom rastvorom natrijum-metabisulfita tj. rastvora SO₂ definisane koncentracije, kako bi se uklonile soli nastale oksidacijom bakra hlorida. Rastvor sumpor(IV)-oksida je dobijen reakcijom rastvora natrijum metabisulfita (1,9 g) u 20 ml vode i 2,7 ml 65% azotne kiseline. So CuCl se ispira dobijenim rastvorom i sa malom količinom glacijalne sirćetne kiseline. Prečišćeni CuCl se centrifugira, odvoji od vodenog sloja i suši.



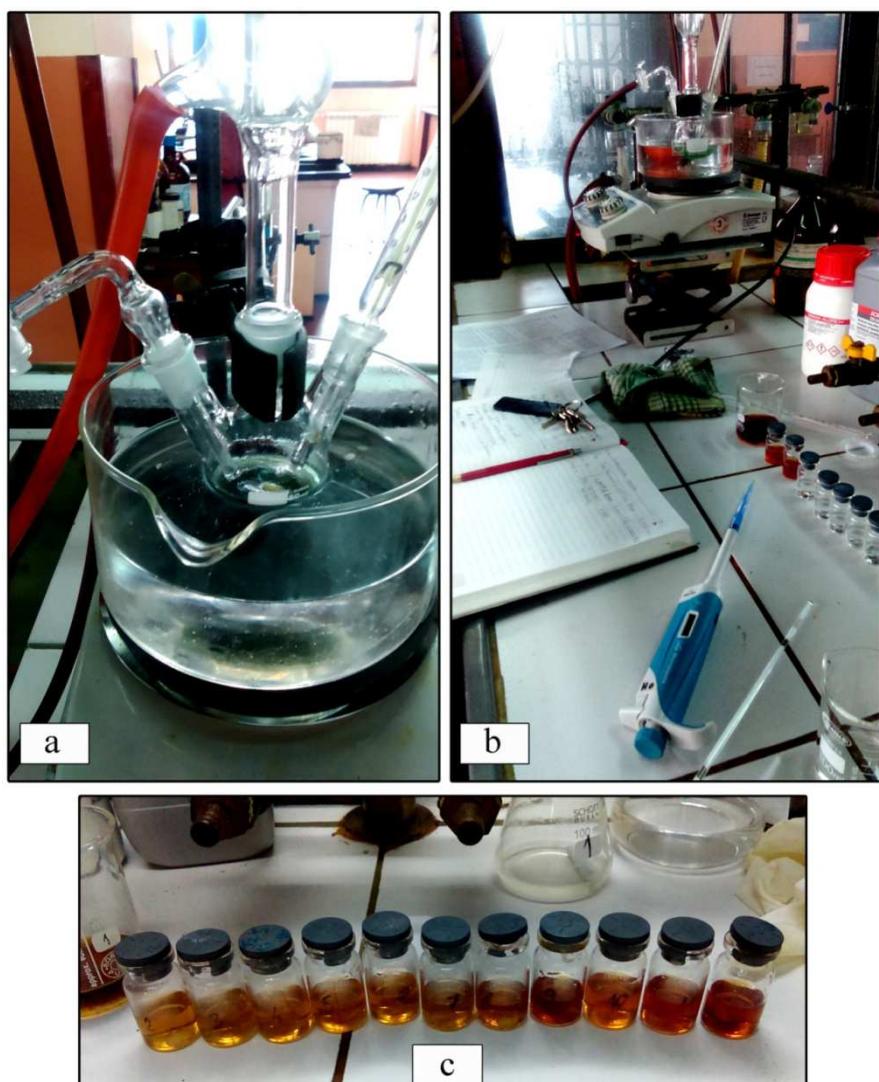
Slika 14.2 Prečišćavanje soli CuCl za korišćenje kao liganda u „živoj” polimerizaciji



Slika 14.3 Hidroliza EVA kopolimera u suvim uslovima u inertnoj atmosferi azota sa rastvorom NaOH/EtOH u refluksu uz mešanje



Slika 14.4 Sinteza makroinicijatora: a) rastvaranje hidrolizovane EVAOH, b) hlađenje rastvora u ledenom kupatilu, c) finalna faza reakcije pre taloženja



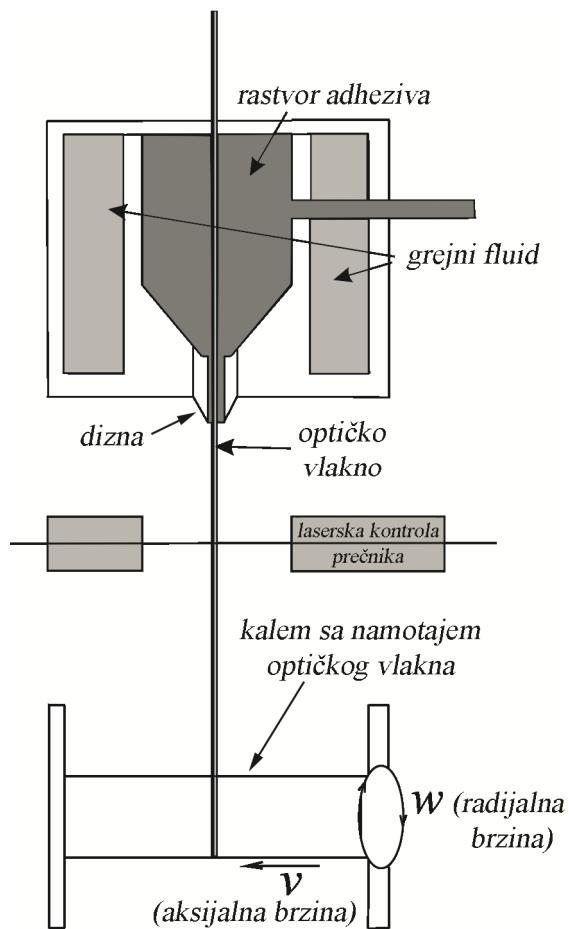
Slika 14.5 Kontrolisano kalemljenje sa praćenjem stepena konverzije MMA, ekstrakcijom definisane zapremine reakcione smeše i taloženjem u metanolu

15 Proces nanošenja adheziva na optička vlakna

Optička vlakna su korišćena bez prethodnih priprema iz razloga zadržavanja geometrije i svojstava prevlake radi očuvanja neometanog prenosa informacija kroz optičko vlakno. Navedena vlakna se karakterišu i vrši se odabir vlakna sa najboljim mehaničkim karakteristikama koje može da podnese mehanička naprezanja koja se od njega zahtevaju.

Adhezivi su nanošeni iz rastvora toluena u zadatoj koncentraciji korišćenjem specijalno dizajnirane aparature, Slika 15.1. Prednost ovako dizajnirane aparature je

kontrola viskoznosti adheziva prilagođavanjem radne temperature grejnim fluidom i debljine adhezivnog nanosa lako izmenjivom diznom, podešavanjem aksijalne i radijalne brzine namotavanja vlakna. Aksijalna brzina diriguje razmak između vlakna na kalemu a radijalna brzina zadaje i brzinu prolaska vlakna kroz rastvor adheziva i debljinu nanešenog sloja adheziva. Prečnik vlakna sa adhezivom je kontrolisan laserskom jedinicom Zumbach Usys/Odac 15xy, Slika 15.2. Brzine namotavanja su preračunate u cilju dobijanja sloja adheziva debljine 50 μm , te je za aksijalnu brzinu bila podešena vrednost na $v = 1,5 \text{ mm/s}$, i radijalna na $\omega = 300 \text{ o/min}$.



Slika 15.1 Aparatura za nanošenje adheziva na optička vlakna sa zadatim parametrima: temperatura grejnog fluida, aksijalne i radijalne brzine

Sa kalema fiksiranog optičkog vlakna su sečeni snopovi vlakana kako bi se pripremali uzorci za ispitivanje podobnosti procesa nanošenja adheziva, za ispitivanje adhezivnih svojstava, i termičke stabilnosti adhezije.



Slika 15.2 Aparatura korišćenja u procesu nanošenja adheziva na optičko vlakno

16 Metode karakterizacije

16.1 FTIR spektroskopija

Infracrvena spektroskopija omogućava kvalitativno poređenje hemijskog okruženja, koje je od velikog znača za uspostavljanje sastava kompatibilnog adheziva. Kada adheziv poseduje sličan hemijski sastav kao polimerna prevlaka optičkog vlakna, on tada predstavlja pogodan izbor.

Testovi su izvedeni na jednosnopnoj Furijeovoj transformaciji infracrvene spektroskopije korišćenjem Nicolet 6700 spektrometra (Thermo Scientific) u modu sa oslabljenom totalnom refleksijom (*attenuated total reflectance* - ATR) sa jednim skokom od 45 °F Golden Gate ATR sa dodatim dijamandskim kristalom, elektronski hlađen sa DTGS detektorom. Spektri su dobijeni od 64 snimanja na rezoluciji od 4 cm^{-1} , ispravljeni ATR. Nicolet 6700 FT-IR spektrometar je opremljen sa OMNIC softverom koji snima spekture u opsegu talasnih dužina od $2,5\text{ }\mu\text{m}$ to $20\text{ }\mu\text{m}$ (i.e., 4000 cm^{-1} to 500 cm^{-1}).

16.2 NMR spektroskopija

Nuklearna magnetna rezonanca (NMR) uzorka je ispitivana u deuterisanom hloroformu (CDCl_3), korišćenjem Varian Gemini 2000 spektrometra na 200 MHz za ^1H NMR spektar i na 50 MHz za ^{13}C NMR spektar.

16.3 Raman spektroskopija

Ramanovi spektri su snimani u opsegu talasnih dužina $3400\text{--}100\text{ cm}^{-1}$, uz pomoć XpoRA Raman spektrometra proizvođača Horiba Jobin Yvon. Uredaj se sastoji od lasera talasne dužine 532 nm (maksimalne izlazne snage 20-25mW). Sva merenja su sprovedena korišćenjem spektrometra sa rešetkom 2400 g/mm i optičkim mikroskopom.

16.4 Optička mikroskopija

Optički mikroskop korišćen u ovoj doktorskoj disertaciji je bio Carl Zeiss Jena U2. Nakon testiranja adhezivnosti, optička mikroskopija je korišćena za utvrđivanje tipa adhezionog popuštanja. U propuštenoj svetlosti je određivan ugao kvašenja 20 mas.% rastvora adheziva u toluenu na optičko vlakno a uglovi su mereni analizom slike u

Image ProPlus programu. Mikroskopija tamnog polja je korišćena uz pomoć imerzionog ulja (indeksa prelamanja $n=1,50$) sa izvorom svetlosti ksenonske lampe XBO101 (100 w), korišćenjem barijernog filtera OG1 (nepropustljiv za talasne dužine $\lambda<500$ nm). Fluorescencija je ispitivana uz pomoć barijernog filtera GG9 i ekscitatorskog filtera B223.

16.5 SEM mikroskopija

Analiza SEM slika omogućava precizno merenje debljine zaštitne prevlake optičkog vlakna i određivanje zapreminskog udela u odnosu na celo optičko vlakno. SEM slike pokazuju ukupan broj slojeva koje optičko vlakno poseduje. Uzorci su pripremljeni uz pomoć tečnog azota kako bi se formirao krt lom i pravilan poprečan presek, koji je posmatran uz pomoć Mira3 Tescan skenirajućeg elektronskog mikroskopa sa emisijom polja (field emission scanning electron microscope - FE-SEM), na 20 keV.

16.6 Analiza slike

U ovoj doktorskoj disertaciji, analiza slike programom Image ProPlus je korišćena za određivanje stepena kalemljenja PMMA na EVA kopolimer, a zasniva se na proračunima promene poroznosti kao rezultat ekstrakcije PMMA homopolimera. Termička stabilnost mikrostrukture se opisuje uz pomoć analize slike izračunavanjem poroznosti, a zatim i prečnika, rastojanja i kompleksnosti pora dobijenih adheziva.

16.7 Viskozimetrija

Viskometrijska merenja su vršena u cilju karakterizacije polimerne strukture, molarnih masa i interakcija polimernih molekula sa rastvaračem. Uzorci korišćeni za merenje viskoznosti su EVA kopolimer (Elvax 410), komercijalni PMMA, EVA/PMMA, *s*-EVA-*g*-PMMA, ekstrahovani PMMA iz *s*-EVA-*g*-PMMA (obeležen kao *ex*-PMMA) i prečišćen EVA-*g*-PMMA. Svi uzorci su rastvarani u hloroformu mešanjem na sobnoj temperaturi tokom 24 časova, nakon čega su termostatirani na 25 °C pre i tokom izvođenja eksperimenata. Ispitivane su viskoznosti pet rastvora koncentracija od 0,00275 do 0,00500 kg L⁻¹ korišćenjem viskozimetra po Ubelodeu na 25 °C.

16.8 Termička analiza

U ispitivanju termičke stabilnosti adheziva korišćena je TG-MS i DSC analiza uparenim SDT Q600 uređajem sa TGA-DTA instrumentom (TA Instruments) koji je dalje kuplovan sa masenim spektrometrom Hiden HPR-20/QIC. Uzorci su zagrevani do 800 °C za termičku analizu i TG-MS brzinom zagrevanja od 10 °C/min u struji azota protoka 100 cm³/min.

16.9 Nanoindentacija

Merenje mikrotvrdoće je opšte poznat i pouzdan metod za procenu mehaničkih karakteristika prevlaka. Indentacija na nano skali je izvedena na uređaju Hysitron TI 950 TrioIndenter opremljen sa SPM fotografisanjem (Hysitron, MN). Izvršena su 9 uboda na osi optičkog vlakna po polimernoj prevlaci. Skretanje sa ose se lako uočava u rezultatima kao nestabilne promene sile, te se takva merenja isključuju iz dalje analize. Indentacija je rađena na sobnoj temperaturi, a eksperimentalni rezultati su podešavani softverom GnuPlot, v4.0.

16.10 Određivanje mehaničkih svojstava istezanjem

Mehanička svojstva optičkih vlakana i adhezivni efekti su ispitivani testom na zatezanje na prilagođenom uređaju Shimadzu AG-X plus (sa glavnim opterećenjem od 100 N). Kod testiranja optičkih vlakana, uzorci su bila pojedinačna vlakna pričvršćena u stege mašine na oba kraja. Korišćene su pneumatske gumene stege, kako bi se izbeglo moguće oštećenje unutrašnjeg staklenog vlakna. Kod adhezionog testa, korišćena su spojena optička vlakna dužine 5 cm, gde je po jedan kraj od 1 cm bio slobodan kako bi vlakno moglo da se pričvrsti u mašini. Spoj vlakana je bio u dužini od 4 cm, kao što je prikazano na slici 9. Brzina deformisanja je fiksirana na 1 mm/min na sobnoj temperaturi. Po tri uzorka od svakog je korišćeno za veran prikaz rezultata. Kalibracija uređaja se vrši pre svakog merenja uz pomoć Trapezium X Materials Testing softvera.

REZULTATI I DISKUSIJA

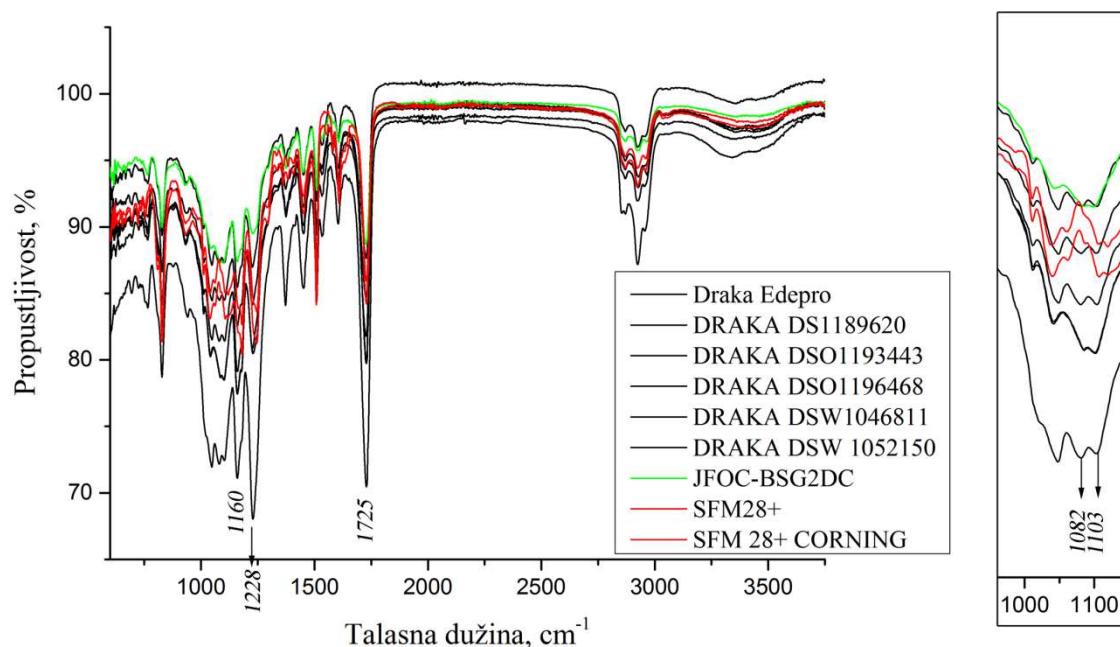
17 Karakterizacija optičkih vlakana

17.1 Određivanje hemijskog sastava prevlake optičkog vlakna uz pomoć ATR-FTIR analize

Infracrvena spektroskopija omogućava kvalitativno poređenje hemijske strukture optičkog vlakna i adheziva, koje je od velikog značaja za definisanje adheziva sličnog hemijskog sastava. Sličnost u hemijskom sastavu polimerne prevlake optičkog vlakna i adheziva predstavlja osnov za selekciju adheziva.

FTIR spektri analize završnog sloja optičkih vlakana, Slika 17.1, pokazuje da su kompanije Draka Cableteq USA and Shenzhen Jiafu Optical Communication Co., Ltd. koristili kopolimer poli(etyl akrilat-*co*-akrilamid) za dobijanje zaštitne prevlake, dok je kompanija Dow Corning koristila smešu epoksidnih smola.

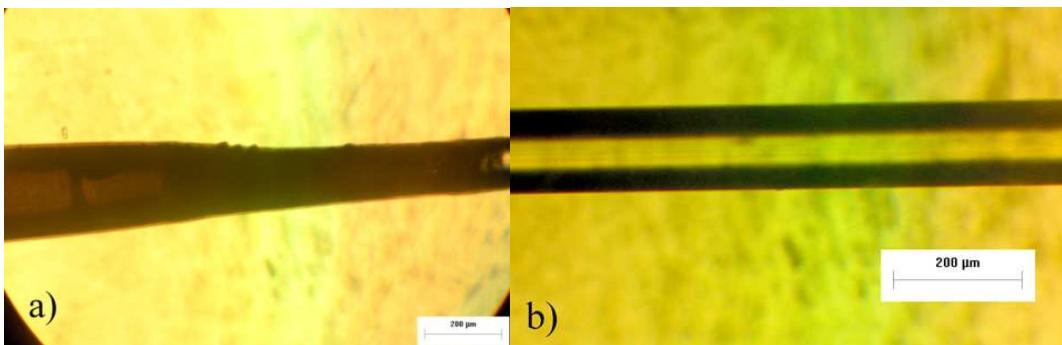
Slično navedenim vrstama prevlaka, i adhezivi se mogu naći sa akrilatnim i epoksidnim sastavom. Deo spektra koji se odnosi na vibracije istezanja C-O-C veza u molekulu je uvećan i prikazan u gornjem desnom uglu spektra, Slika 17.1. Očigledno je da se spektri razlikuju na talasnoj dužini 1176 cm^{-1} koji je odsutan kod vlakna Dow Corning kompanije a odnose se na strukturu akrilata (Draka Cableteq). S obzirom na to da se ova studija bavi adhezivnošću EVA adheziva, primećeno je da je moguća bolja hemijska srodnost sa vlknima kompanije Dow Corning.



Slika 17.1 Poređenje FTIR spektara korišćenih optičkih vlakna

17.2 Određivanje geometrijskih karakteristika optičkog vlakna

Jedan od krucijalnih parametara za korišćenje optičkog vlakna jeste njegov prečnik. Polimerni zaštitni premaz je uklonjen sa površine staklenog vlakna, korišćenjem oksidacionog plamena $500\text{ }^{\circ}\text{C} - 600\text{ }^{\circ}\text{C}$ tokom 5 sekundi, nakon čega je ostatak nakon žarenja uklonjen tkaninom. Dobijeno čisto stakleno vlakno sa nepromenjenim karakteristikama je korišćeno za merenje prečnika staklenog vlakna i verifikaciju spoljašnjeg prečnika optičkog vlakna. Slika 17.2a pokazuje delimično izaren deo polimerne prevlake koji nije uklonjen, gde se vidi prelaz od netaknute polimerne prevlake do čistog staklenog vlakna preko različitih stadijuma degradacije polimerne prevlake. Merenja su izvedena na čistom delu vlakna, gde nema prisustva žarenog ostatka polimerne prevlake, Slika 17.2b, a rezultati su prikazani u Tabeli 17.1.



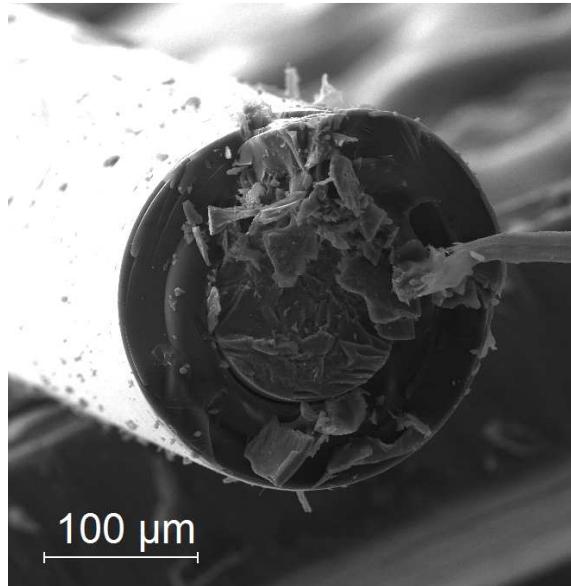
Slika 17.2 Deo optičkog vlakna: a) sa prevlakom na levoj strani, i ostatom degradirane prevlake na sredini, i b) ogoljeno stakleno vlakno korišćeno za određivanje geometrijskih karakteristika

Tabela 17.1 Prečnici optičkog vlakna dobijeni analizom slike sa optičkog mikroskopa

Naziv optičkog vlakna	Prečnik staklenog vlakna (μm)	Prečnik optičkog vlakna (μm)
1. DRAKA EDEPRO	122,8 (0,2)*	231,0 (0,2)
2. DRAKA DS1189620	122,9 (0,4)	241,1 (0,5)
3. DRAKA DS01196468	120,3 (0,2)	241,2 (0,4)
4. DRAKA DS01193443	123,9 (0,9)	229,2 (0,1)
5. JFOC-BSG2DC	122,5 (0,1)	231,7 (0,7)
6. DRAKA DSW1046811	120,8 (0,3)	238,1 (0,3)
7. DRAKA DSW1052150	129,6 (0,1)	240,3 (0,3)
8. SFM 28+ CORNING	127,9 (0,3)	252,1 (0,5)
9. SFM 28+	135,0 (0,6)	262,2 (0,3)

* vrednosti u zagradama predstavljaju standardne devijacije

Poprečni presek optičkog vlakna, gde se vidi središnje stakleno vlakna sa polimernom prevlakom je prikazan na slici 17.3.



Slika 17.3 SEM slike poprečnog preseka optičkog vlakna SFM 28+

Dobijeni rezultati analizom slike su:

- Prosečna debljina primarnog sloja je: $59,4 (\pm 0,6) \mu\text{m}$ (69,8 vol. %),
- Srednji prečnik telekomunikacionog vlakna je: $129,4 (\pm 0,5) \mu\text{m}$ (30,2 vol. %).

Greška merenja u odnosu na optički mikroskop je 4%, što govori da merenja na optičkom mikroskopu daju pouzdane rezultate.

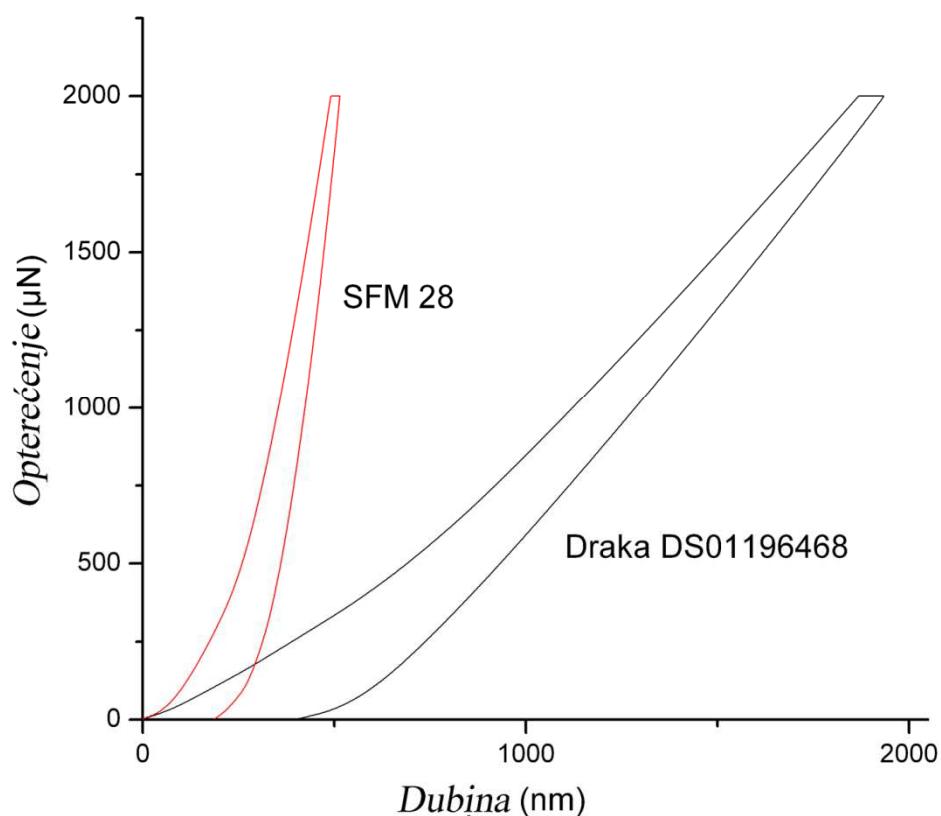
17.3 Određivanje mehaničkih karakteristika optičkog vlakna

Tvrdoća (H) i redukovani modul elastičnosti (E_r) su dobijeni obradom rezultata nanoindentacije optičkih vlakana i dati su u tabeli Tabela 17.2. Najbolja mehanička svojstva pokazalo je vlakno SFM 28+ a najlošija vlakno DrakaDS01196468 [138]. Dijagrami nanoindentacije za navedena vlakna, Slika 17.4, pokazuju odlična mehanička svojstva vlakna SFM 28+.

Tabela 17.2 Vrednosti kontaktne čvrstoće i tvrdoće polimerne prevlake ispitivanih optičkih vlakana pre nanošenja adheziva, određenih iz nanoindentacionih merenja

R.br.	Naziv optičkog vlakna	H / GPa	E_r / GPa
1	Draka Edepro	0,02 (0,003)*	0,73 (0,06)
2	Draka DS1189620	0,49 (0,050)	3,75 (0,34)
3	DrakaDS01196468	0,07 (0,006)	0,17 (0,01)
4	Draka DS01193443	0,09 (0,010)	0,56 (0,05)
5	JFCCBSG2DC	0,16 (0,013)	0,43 (0,04)
6	DrakaDSW1046811	0,22 (0,020)	1,33 (0,11)
7	Draka DSW1052150	0,27 (0,021)	2,54 (0,22)
8	SFM28 corning	0,08 (0,007)	1,67 (0,15)
9	SFM28plus	0,78 (0,065)	6,64 (0,63)

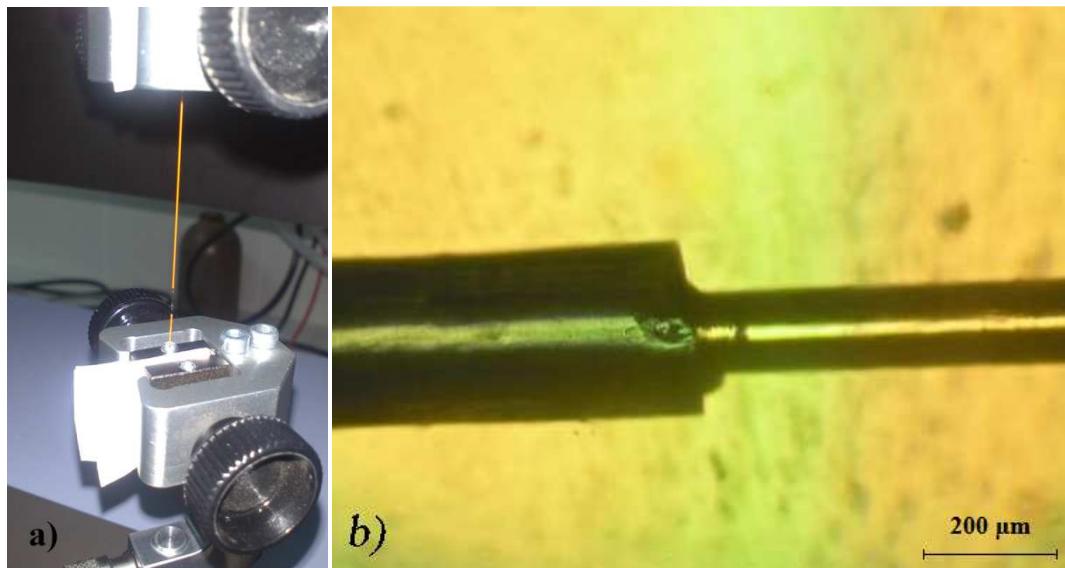
* vrednosti u zagradama predstavljaju vrednosti za standardne devijacije



Slika 17.4 Dijagram nanoindentacije za dva optička vlakna sa najboljim i najlošijim mehaničkim karakteristikama

Lom kod optičkog vlakna i izvlačenje polimerne prevlake sa staklenog vlakna se posmatrao na optičkom mikroskopu, Slika 17.5. Rezultati dobijeni iz merenja na

mehaničkoj kidalici daju čvrstoću vlakna koja je od značaja kao ulazni podatak u numeričkom modelu kao modul elastičnosti optičkog vlakna a rezultat je svojstava polimerne prevlake i staklenog jezgra.



Slika 17.5 Lom optičkog vlakna: a) na mikrozateznoj kidalici, b) pod optičkim mikroskopom nakon testiranja

Glavni nosilac napona optičkog vlakna je stakleno jezgro, dok njegova zaštitna polimerna prevlaka ima znatno manji modul elastičnosti i predstavlja slabiju komponentu optičkog vlakna. Lom kod optičkog vlakna se dešava kada primenjeno opterećenje pređe kritičnu zateznu čvrstoću polimerne prevlake, i tada dolazi do izvlačenje prevlake sa staklenog jezgra što se registruje na dijagramu sile-pomeraj kao pad sile nakon dostignutog maksimuma. S toga, rezultati ispitivanja u testu na zatezanje, prikazani su u Tabela 17.3, predstavljaju rezultat mehaničkih svojstava optičkog vlakna kao sklopa staklenog vlakna i polimerne prevlake. Može se primetiti da su elastični moduli većih vrednosti u odnosu na rezultate nanoindentacije (Tabela 17.2), iz razloga što stakleno jezgro u slučaju nanoindentacije nije imalo značajan doprinos u izračunatim mehaničkim svojstvima te predstavljaju nano-mehanička svojstva polimerne prevlake. Najveći modul elastičnosti pokazuje vlakno SFM 28+ a maksimalnu silu optičko vlakno sa oznakom DRAKA DS01193443, te iz navedenog optičko vlakno SFM 28+ se bira kao vlakno sa najvećim modulom elastičnosti za ispitivanje adhezivnih svojstava dobijenih adheziva.

Tabela 17.3 Mehaničke karakteristike optičkih vlakana

Naziv optičkog vlakna	Maksimalna sila, F (N)	Jungov modul (GPa)
1. DRAKA EDEPRO	8,27 (0,65)*	9,74 (0,54)
2. DRAKA DS1189620	6,47 (0,38)	7,61 (0,46)
3. DRAKA DS01196468	7,62 (0,20)	10,48 (0,22)
4. DRAKA DS01193443	12,65 (0,73)	13,90 (0,66)
5. JFOC-BSG2DC	4,93 (0,40)	7,91 (0,51)
6. DRAKA DSW1046811	5,58 (0,11)	11,00 (0,32)
7. DRAKA DSW1052150	5,18 (0,29)	9,61 (0,32)
8. SFM 28+ CORNING	5,80 (0,30)	8,05 (0,45)
9. SFM 28+	8,16 (0,15)	15,75 (0,46)

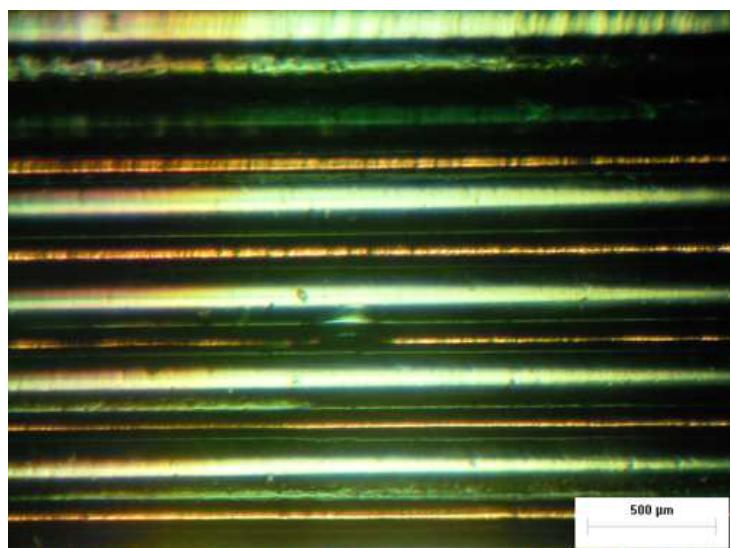
*vrednosti u zagradama predstavljaju standardne devijacije

18 Testiranje adheziva na bazi različitog sadržaja vinil-acetata

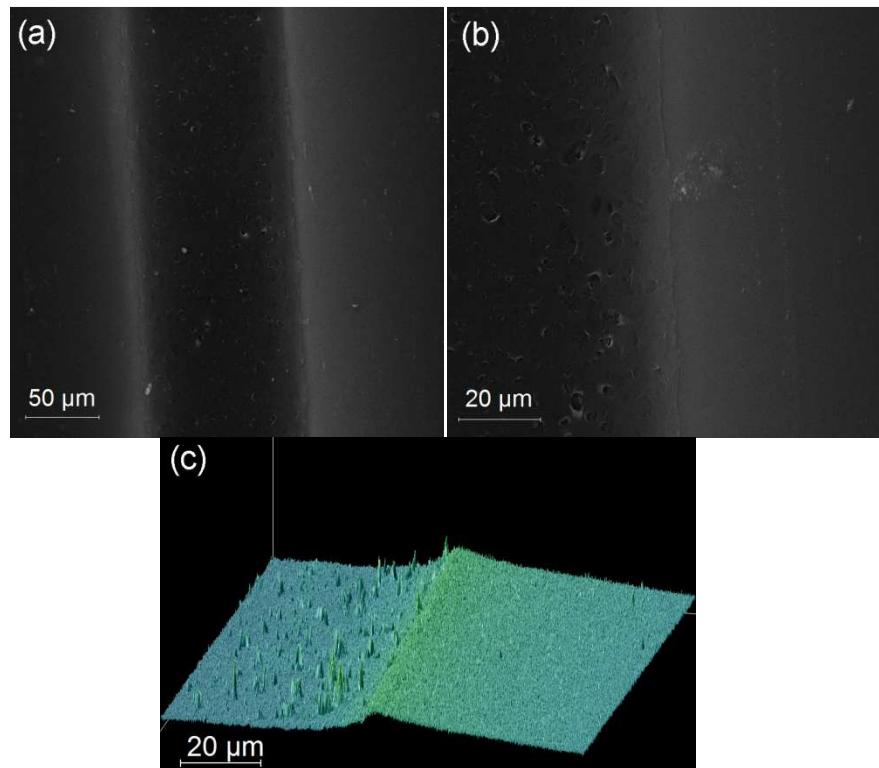
Optičko vlakno SFM 28+ je pokazalo svojstva koja su najviše odgovarala zahtevima za primenu, s obzirom na to da su eksperimentalni rezultati testa na zatezanje pokazali maksimalnu zateznu čvrstoću datog vlakna u odnosu na ostale. Kopolimeri na bazi etilena i vinil-acetata (EVA) su korišćeni za navedeno vlakno kao pogodan adheziv, zbog uspostavljanja dipol-dipol interakcija izmedju prevlake i optičkog vlakna. Udeo vinil-acetata (VA) može imati značajan uticaj na mehanička, termička i dinamička svojstva kod EVA kopolimera [139]. Rastvori EVA kopolimera u toluenu su korišćeni za nanošeće sloja adheziva na optička vlakna. Adhezivna čvrstoća EVA adheziva je ispitivana u zavisnosti od sastava kopolimera, koncentracije i prirode supstrata.

Sklop spojenih vlakana sa EVA adhezivom je snimljen na optičkom mikroskopu, Slika 18.1. Može se videti da su vlakna dobro orijentisana, da su udaljenosti između dva susedna vlakna uniformna, što ukazuje da su uspostavljeni dobri procesni parametri za dobijanje stabilnog adhezivnog sloja, i da je kontrolisan proces namotavanja doprineo pravilnom pakovanju vlakana na kalem. Debljina sloja je izmerena uz pomoć Image ProPlus softvera i iznosila je $52,4 \pm 0,6 \mu\text{m}$. Za bolji uvid u adhezivni premaz, snimljene su SEM slike (Slika 18.2a i b). Ove slike otkrivaju da je izbegnuto potencijalno uvijanje adheziva u različitim pravcima sa uspostavljenom tehnikom nanošenja adheziva, podešenom viskoznošću rastvora i procesnim parametrima.

Pogled na površinu položenih vlakana je važna za numeričko modelovanje i određivanje kontaktne površine adhezionog spoja. Prema slici Slika 18.2b, dobijena je površinska mapa korišćenjem programa Image ProPlus, Slika 18.2c. Adheziv se prostire u jednoj ravni od jednog do drugog optičkog vlakna, pokazujući da je širina poprečnog preseka između vlakana jednak prečniku optičkog vlakna. Određivanje debljine adheziva (rastojanje između dva vlakna) primenom SEM mikroskopije je skopčana sa nemogućnošću definisanja granica objekta, te se zbog transparentnosti koristi slika sa optičkog mikroskopa dobijene propušćenom svetlošću.



Slika 18.1 Optička vlakna spojena adhezivom



Slika 18.2 (a) SEM slike kontaktne površine između adhezivnog spoja i optičkog vlakna, (b) bliži pogled na uniformnost premaza adheziva, (c) površinski prikaz urađen na slici (b)

18.1 Predložen metod za testiranje mehaničkih svojstava kontakta prevlaka optičkog vlakna – adheziv

Uzorak dva spojena vlakna adhezivom izdvojenog iz snopa sa kalema, koji je korišćen za ispitivanje adhezivnosti na mehaničkoj kidalici, je prikazan na slići Slika 18.3.



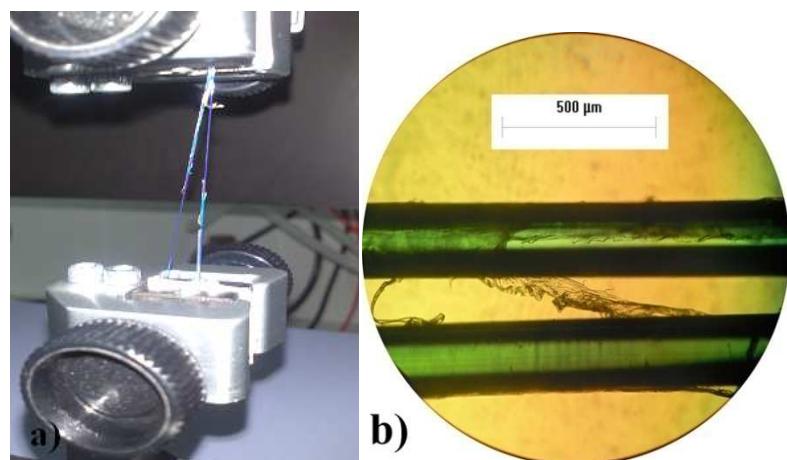
Slika 18.3 Optička vlakna pripremljena za test na mikromehaničkoj kidalici

Uzorci su pripremljeni tako da je dužina adhezivnog spoja u svakom slučaju bila 4 cm, u cilju smanjenje uticaja dužine adhezionog spoja na izmerenu silu. Kontaktne površine između vlakana i adheziva je bila uvek ista, te su rezultati u Tabeli 18.1 uporedivi.

Tabela 18.1 Sile popuštanja adheziva dobijene testom na istezanje

	I	II	III	IV	V	VI	VII
Tip adheziva	Elvax 410, 15%	Elvax 410, 20%	Elvax 410, 25%	Elvax 265, 15%	Elvax 40w, 15%	Elvax 40w, 20%	Elvax 40w, 25%
Max sila, N	2,90 (0,12)	4,18 (0,22)	1,33 (0,35)	1,65 (0,28)	1,60 (0,41)	1,60 (0,30)	0,37 (0,11)

Odvajanje vlakana na Shimadzu AG-X plus mikromehaničkoj kidalici je prikazano na slici 18.4.

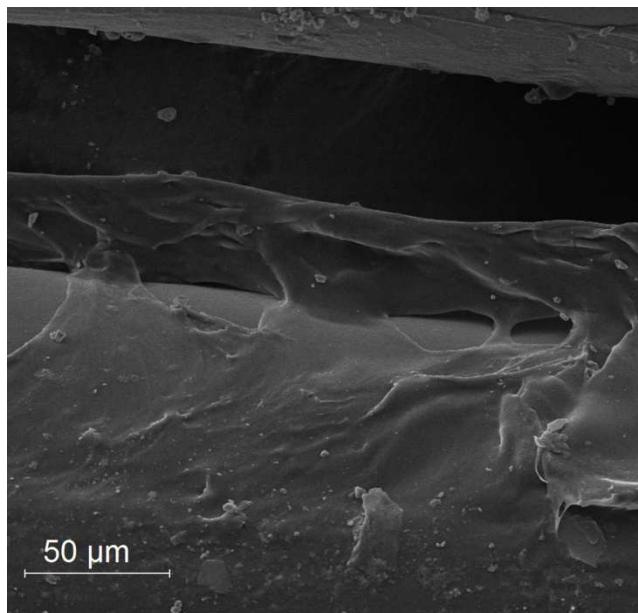


Slika 18.4 Testiranje adhezivnosti: a) u kidalici, i
b) lom adheziva pod optičkim mikroskopom

Nakon adhezionog testa, dva odvojena vlakna su posmatrana pod optičkim mikroskopom, gde je mogao da se vidi lom adheziva koji spaja dva optička vlakna. Slika 18.4b ukazuje na kombinovani adhezionalo-kohezionali tip loma (popuštanja) EVA kopolimera na optičkom vlaknu, koji pokazuje da postoji dobra veza između površine optičkog vlakna i adheziva, a da je i dovoljno slaba za primenu za koju adheziv namenjen.

Bolji prikaz se može videti na SEM slici nakon adhezivnog testa korišćenjem 20 vol.% rastvora Elvaxa 40w (EVA 40% VA), Slika 18.5. Ova slika otkriva adhezionalo popuštanje spoja adheziv/optičko vlakno, gde se primećuje odvajanje adheziva na nekoliko mesta. Kohezionali lom se vidi u slučaju gde adheziv ostaje na optičkom vlaknu kada veze unutar adheziva popuste. Takođe, može se videti da je deo adheziva uz zaostao spoj istanjen usled izvlačenja. Očigledno, slika pokazuje da celokupan spoj

popušta spontano, iz razloga što ne postoji jedan lom koji se prostire duž spoja, što upućuje na prirodu žilavog loma. Neki delovi adheziva preostaju na optičkim vlaknima spajajući ih zanemarljivim silama, Slika 18.4b. Analizom SEM slika svih adheziva utvrđeno je slično ponašanje kod svih ispitivanih uzoraka.

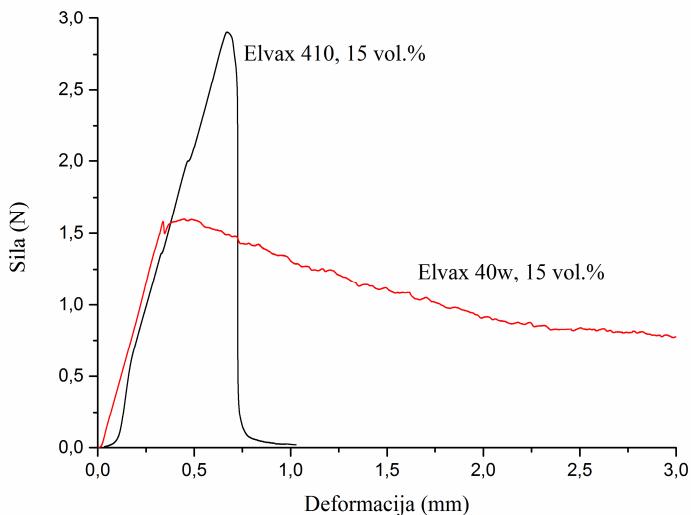


Slika 18.5 SEM slika kombinovanog adheziono-kohezionog loma adheziva kopolimera EVA sa 40% VA, primenjen kao 20 mas.% rastvor

Kada je adheziv vrlo slab, on može jednostavno da se ukloni sa vlakna i da uzrokuje značajnije preplitanje vlakana i predstavlja smetnju prilikom odmotavanja optičkog vlakna. Ako adhezivni spoj popušta na velikim zateznim silama, takav adheziv može da uzrokuje i lom u samom optičkom vlaknu. Dijagram na slici 18.6 pokazuje kako je sila adhezivnog loma ispod granice loma optičkog vlakna, s obzirom na to da vlakno izdržava silu od 8,16 N (prikazana u odeljku karakterisanja mehaničkih svojstava vlakana). Adheziv između vlakana se isteže i tačna tačka loma se ne može detektovati na samom uređaju, Slika 18.4a.

Svojstva adheziva dobijena iz adhezivnog testa su pokazali različitu zavisnost koncentracija rastvora i udela VA u kopolimeru EVA. Dijagram za Elvax 40 w (40% VA), Slika 18.6a, je vrlo karakterističan za ovaj tip kopolimera, koji usled velikog sadržaja VA pokazuje elastična svojstva sa velikim relativnim deformacijama ili istezanje, što se vidi po izduženju na kraju dijagrama [140]. Dijagram adheziva sa nešto

smanjenom elastičnošću se može videti na slici 18.6b, što je karakteristično za kopolimer sa nižim sadržajem VA (18% VA) tj. postajanja većeg udela poliolefinskih kristaliničnih segmenata. Upotreba adheziva na bazi Elvaxa 265 (20 i 25% rastvor) pod istim uslovima nije bilo moguće zbog velike viskoznosti na radnoj temperaturi od 60 °C.



Slika 18.6 Tipovi dijagraama adhezivnog testa na kidalici za adhezive: a) Elvax 40w, 15% rastvor, b) Elvax 410, 15% rastvor

Kako bi se stekao bolji uvid u ponašanje adheziva, potrebno je uzeti u obzir i tehničke karakteristike proizvoda *DuPont* koji su prikazani u Tabeli 18.2 [133]. Elvax 40w sa visokim sadržajem VA poseduje više polarnih VA grupa koje omogućavaju bolju adheziju na optičko vlakno, veće izduženje pri lomu adheziva, što rezultira većim deformacijama pri dostignutom maksimumu sile. Na drugoj strani, ovaj Elvax ima niže module elastičnosti zbog smanjenog sadržaja krutih kristaliničnih segmenata polietilenskih lanaca, što značajno utiče na maksimalnu силu adhezije. Kada je tvrdoča veća, lom pokazuje veću krutost adheziva, i adhezionalni test pokazuje značajniji pad sile nakon dostignutog maksimuma što predstavlja brže razdvajanje vlakana (vlakna slepljena adhezivom Elvax 40w pokazuju izduženje veće od 2,8 mm dok sa adhezivom Elvax 410 pokazuju izduženje od 1 mm do razdvajanja vlakana).

Tabela 18.2 Mehaničke i fizičke karakteristike EVA kopolimera (Elvax 40w and Elvax 410) [133]

Oznaka	Udeo vinil-acetata, %	Gustina na 23°C, kg/m ³ ^a	Zatezna čvrstoća, MPa ^b	Izduženje pri lomu, % ^c	Modul elastičnosti, MPa ^d	Tvrdoća po Shore A-2 Durometar, 10 sek ^e
Elvax 40W	40	965	5,2-6,2	1000-1300	3,0	40
Elvax 410	18	934	4,7	600-900	33	80

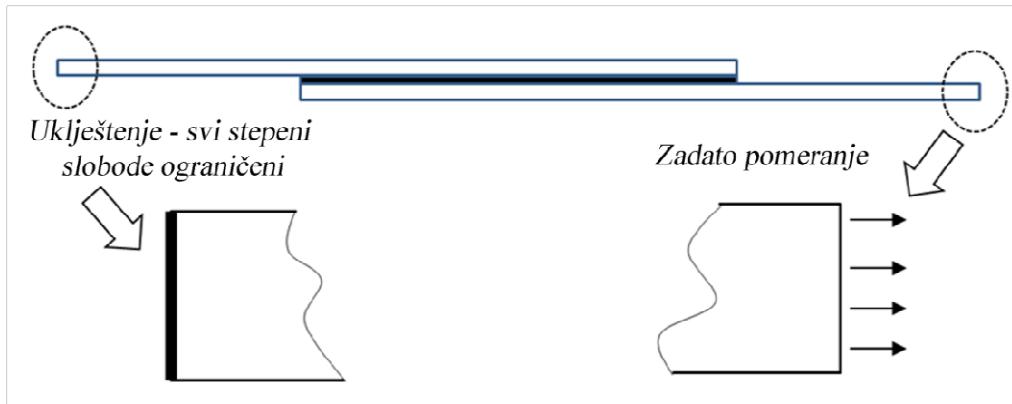
^a ASTM D1505, ^b ASTM D1708, ^c ASTM D1708, ^d ASTM D1708, ^e ASTM D2240

18.2 Primena numeričkog modela konačnih elemenata za testiranje adhezije EVA kopolimera

Metod konačnih elemenata ili MKE je numerički metod koji omogućava pogled u raspodelu napona i naprezanja u regionu od interesa. Dvodimenzionalni model, kao uprošćeni prikaz ponašanja optičkih vlakana spojenih adhezivom, Slika 18.7, je formiran sa dimenzijskim dobijenim iz analize slike sa optičkog mikroskopa za vlakno SFM 28 +.

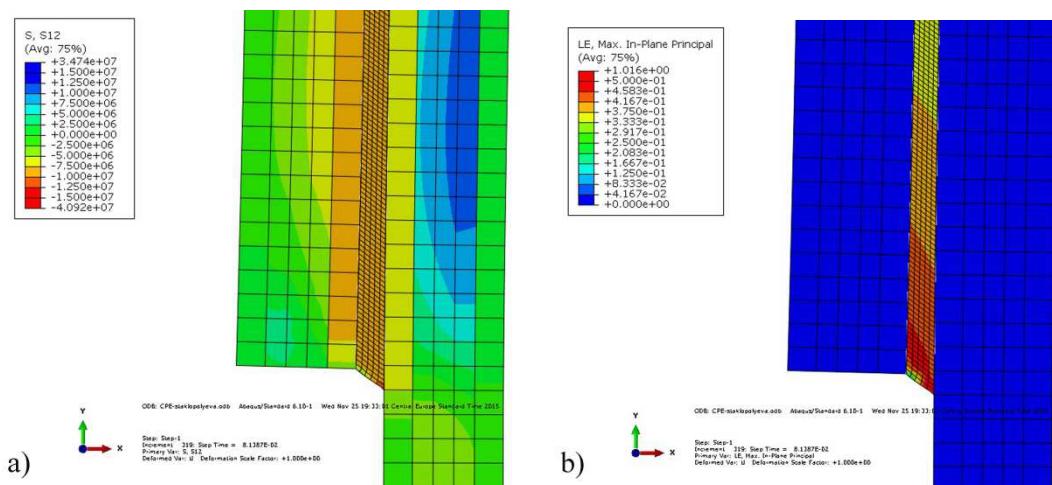
Adheziv korišćen u ovoj analizi je EVA kopolimer sa Jungovim modulom od 33 MPa i poasonovim (*Poisson*) koeficijentom 0,35. Komercijalni naziv ovog kopolimera je Elvax® 410 [16]. U numeričkom modelu, mehaničko ponašanje kopolimera je modelovano elastično-plastičnim svojstvima adheziva sa naponom popuštanja od 22 MPa [141]. Optičko vlakno je definisano elastičnim svojstvima stakla (Jungov modul od 52 GPa i poasonovim koeficijentom 0,17) i zaštitnog polimernog sloja (Jungov modul od 6,6 GPa i poasonovim koeficijentom 0,20).

Sva tri dela (dva vlakna i adheziv) su imala mrežu od CPE8R konačnih elemenata u Abaqusu (osmočvorni bikvadratni četvorougaoni elementi ravne deformacije sa redukovanim integracijom). Interakcija vlakana i adheziva je modelovana kao idealan spoj. Simulacija je izvedena u opštem statičkom koraku, imajući u vidu da je eksperiment izведен pod kvazi-statičkim uslovima. Uvedena su dva granična uslova: prvi se odnosio na vertikalni pomeraj gornje površine jednog od vlakana, dok se drugi odnosio na ograničenje pomeranja/rotacije ($U_1=U_2=UR_3=0$) za fiksiranu površinu, koja je dodeljena donjoj površini drugog vlakna, Slika 18.7.



Slika 18.7 Granični uslovi uvedeni u simulaciji sa konačnim elementima

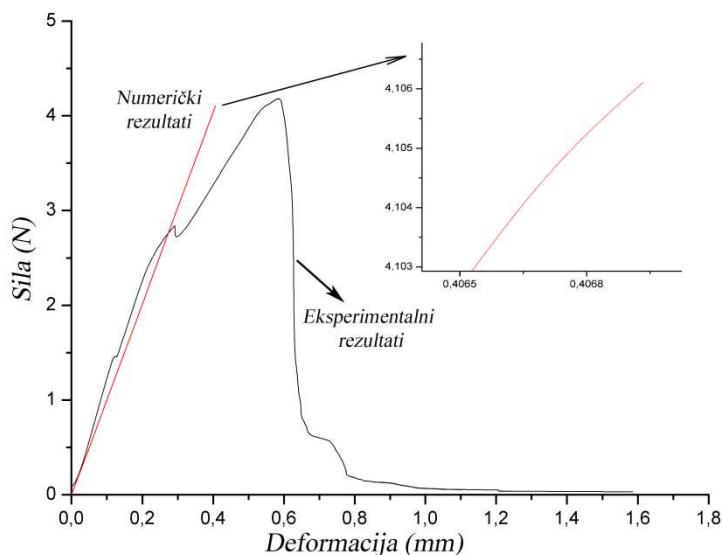
Deo modela je na jednoj strani imao vezu optičko vlakno – adheziv, sa raspodelom smicajnog napona (a) i glavne deformacije (b), Slika 18.8. Može se videti i da su obe veličine koncentrisane u adhezivnom spoju. Glavna deformacija ispoljava značajni gradijent duž adhezivnog spoja.



Slika 18.8 Raspodela smicajnog napona (a) i glavne deformacije (b)

Zavisnost sile od izduženja je dobijena iz eksperimentalnih rezultata i iz numeričkog modela, Slika 18.9 (za adheziv Elvax 410, 18% VA, 20% rastvor). Dobijena je dobra saglasnost rezultata u prvom delu dijagrama. Blago klizanje je primećeno na početku eksperimentalnog testa, što je uzeto u obzir smanjenjem deformacije. Kada je dostignuto, otprilike 70% maksimalnog opterećenja, eksperimentalna kriva pokazuje promenu u naponu, koja nije dobijena korišćenjem elasto-plastičnog numeričkog modela. Uzimajući u obzir da je 2D model pojednostavljenje eksperimenta, dalji rad će se

bazirati na uspostavljanju 3D geometrije i analizom loma, kako bi se dobio bolji opis ponašanja adheziva.



Slika 18.9 Poređenje sila dobijenih iz eksperimentalnog testa i numeričke analize za Elvax 410, 20 vol.-%

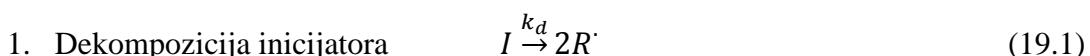
19 Karakterisanje adheziva na bazi polimerne blende EVA/PMMA

U mnogim slučajevima, polimerne blende EVA/PMMA pokazuju nemešljivost faza, koja je očigledna na poprečnom preseku mehanički umešanih polimernih blendi [142]. Mehaničko umešavanje blendi se može ostvariti na molderu ili ekstruderu za postizanje što boljeg umešavanja polimera. U ovoj disertaciji, kako bi se adheziv naneo u tankom sloju, polimeri se umešavaju u rastvoru.

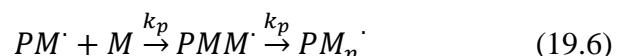
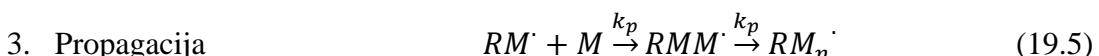
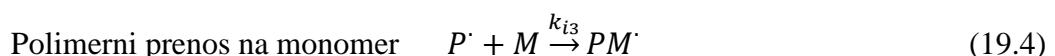
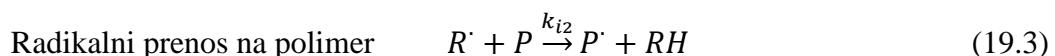
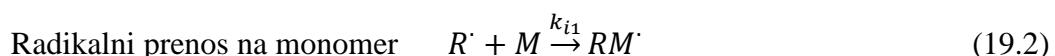
Kalemljeni polimer EVA-g-PMMA koji je dobijen polimerizacijom iniciranom peroksidnim radikalima pokazuje bolju disperziju EVA segmenata u PMMA matrici [143]. Dugi polietilenski blokovi u EVA kopolimeru su poznati da ubrzavaju proces radikalne polimerizacije [144]. Struktura kalemljenog polimera sprečava izvlačenje EVA faze iz matrice uspostavljući interakcije sa srodnim segmentima, dok šupljine i fibrile absorbuju deo primjenjenog opterećenja [145]. S obzirom na to da je reakcija kalemljenja inicirana peroksidnim radikalima, očekivana je bolja efikasnost nego što je slučaj za reakcije inicirane radikalima generisanih iz polaznih azo-jedinjenja [146, 147, 148].

U ovoj polimerizaciji preko slobodnih radikala, aktivni centri se dobijaju termičkom dekompozicijom inicijatora (jednačina 19.1) koji se prenose na MMA monomer (jednačina 19.2) i EVA kopolimer (jednačina 19.3). Dalje, $P^\cdot = EVA^\cdot$ reaguje sa MMA monomerom formirajući kalemljeni kopolimer (jednačina 19.4). Simultano se odigravaju dve vste polimerizacija, PMMA homopolimerizacija (jednačina 19.5) i formiranje kalemljenog kopolimera (jednačina 19.6). Terminacija vodi ka alternativnom putu formiranja EVA-g-PMMA kombinacijom rastućeg PMMA radikala i radikala rastućeg bočnog PMMA lanca na EVA polmernom lancu (jednačina 19.7). Kombinacijom rastućih radikala bočnih lanaca nastaju umreženi polimeri (jednačina 19.8). PMMA homopolimer se formira kombinovanjem (reakcije terminacije) dva PMMA radikala sa velikim udelom u ukupnom procesu koji se odigrava tokom polimerizacije (jednačina 19.9).

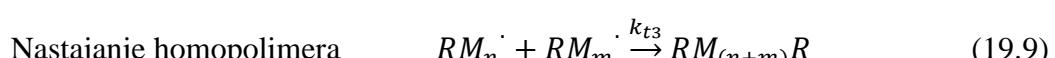
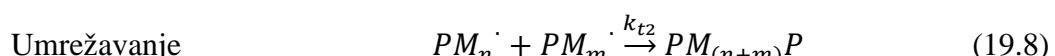
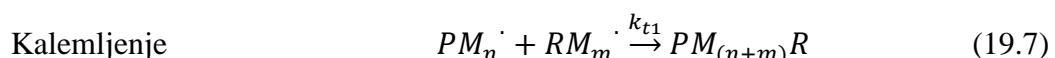
Rezultat sinteze je polimerna blenda koja se sastoji od neproneagovalog EVA kopolimera, kalemljenog EVA-g-PMMA i PMMA homopolimera. Mehanizam reakcija koje učestvuju u formiranju kalemljenih kopolimera se može predstaviti sedećim jednačinama [149]:



2. Inicijacija



4. Terminacija (kombinacijom)



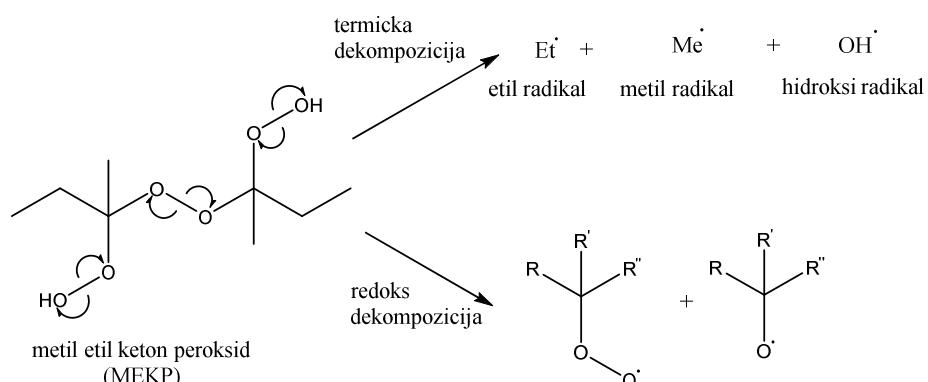
Sinergistički efekat kompleksnog trokomponentnog sistema inicijatora se može sagledati uvidom u sistem dekompozicije inicijatora i formiranje radikala. Dekompozicija inicijatora na radikale je prikazan na šemama Šema 19.1-Šema 19.3.

Persulfatno-bisulfitni redoks sistem inicijatora proizvodi slobodne radikale preko oksido-redupcionih reakcija na niskim temperaturama (jednačina 19.10):

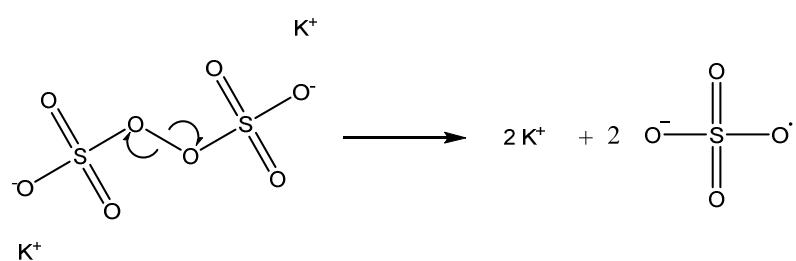


Za formiranje hidroksilnih radikala iz metiletiketon-peroksidu (MEKP), potrebno je izvoditi reakciju na temepeaturama višim od 70°C , nakon čega se odigrava reakcija sa bisulfitnim jonom HSO_3^- sa velikom brzinom konverzije u sulfitne radikal jone SO_3^{2-} [150]. Slobodni peroksidni radikali uglavnom izdvajaju vodonični atom iz VA jedinice sa EVA kopolimera [151, 152] formirajući reaktivni radikal na polimernom lancu koji u reakciji propagacije sa MMA dovodi do nastajanja kalemljenog polimera EVA-g-PMMA.

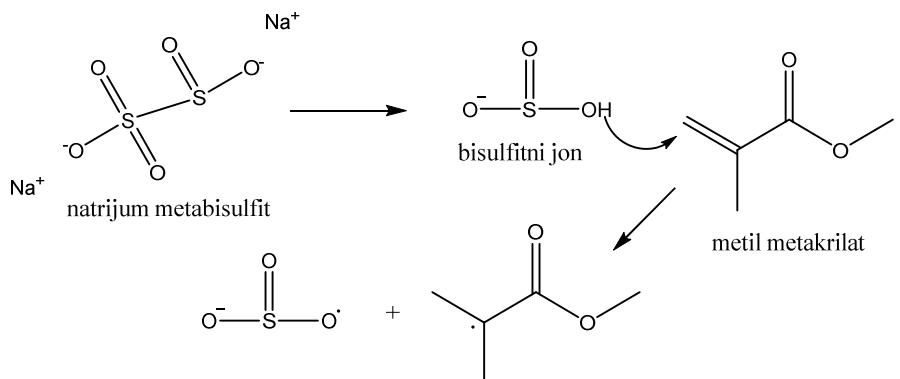
Drugi mogući način inicijacije MMA je dat na Šema 19.3 gde bisulfitni jon dobijen iz metabisulfta reaguje sa monomerom i uz transfer radikala daje sulfitni radikal jon [153].



Šema 19.1 Termička i redoks dekompozicija MEKP inicijatora [154]



Šema 19.2 Dekompozicija kalijum-persulfata [155]



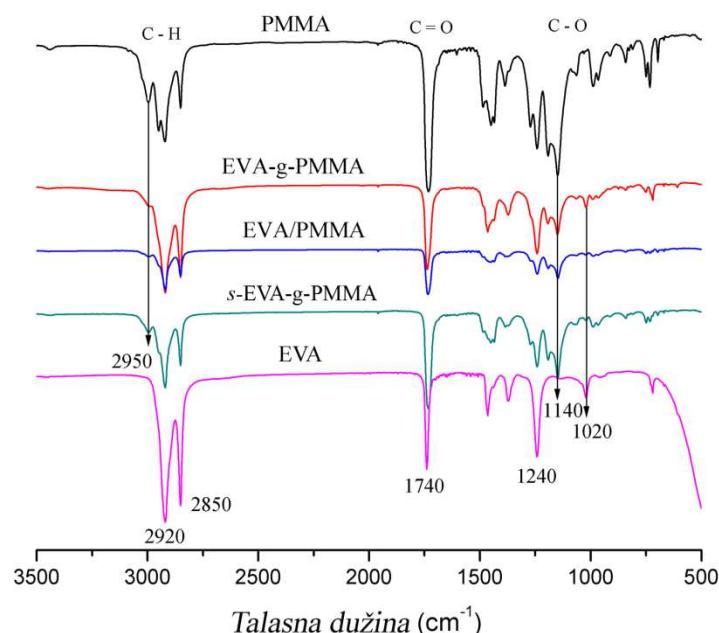
Šema 19.3 Mogući mehanizam inicijacije koji uključuje bisulfitne jone nastale od natrijum-metabisulfita [153]

19.1 Karakterizacija hemijske strukture FTIR spektroskopijom

Dobijeni FTIR spektri pokazuju značajne razlike, Slika 19.1. FTIR spektar fizičke polimerne blende pokazuje značajno prisustvo EVA kopolimera na površini uzorka koji usled elastičnih svojstava i takve tehnike snimanja daje jači odziv tokom snimanja. Intenzivne vibracije rastezanja C-H veza EVA kopolimera uočavaju se na 2850 cm^{-1} (simetrične) i 2920 cm^{-1} (asimetrične) talasne dužine, i uočava se sličan položaj istih vibracija i u polimernoj blendi [156]. Simetrično rastezanje =C-O-C veze (1020 cm^{-1}) prisutne u estarskoj EVA kopolimera se poklapa sa pikom koji se javlja kod fizičke blende. Vinil-acetatne (=C-O-C) vibracije asimetričnog istezanja su registrovane na talasnoj dužini od 1240 cm^{-1} koje su nešto jačeg intenziteta nego simetrične vibracije na 1020 cm^{-1} . Karakterističan pik za PMMA na 1380 cm^{-1} se javlja usled deformacije O-CH₃ veze estarske grupe u MMA ostatku. Karbonilna grupa, C=O, EVA kopolimera i fizičke polimerne blende se uočava usled istezanja veze na 1740 cm^{-1} , dok je za PMMA prisutno na 1720 cm^{-1} . FTIR spektar PMMA pokazuje apsorpciju -CH₃ veze na 2950 cm^{-1} kao posledica asimetričnog istezanja.

Spektar kalemljenog kopolimera pokazuje tipično istezanje karbonilne veze na 1720 cm^{-1} koji je pristutan kod PMMA segmenata, zatim i etilensko istezanje C-H veza u etilenskim segmentima (2850 cm^{-1} i 2920 cm^{-1}) prisutnih u strukturi EVA kopolimera. Pored ovih apsorpcija, dva karakteristična pika koja su odsutna u spektru EVA kopolimera a potiču od apsorpcije asimetričnog istezanja metil estarske veze (R-(C=O)-OCH₃) prisutne u PMMA lancima a razdvajaju se na talasnim dužinama od 1140 – 1160

cm^{-1} . Kalemljenjem tokom sinteze EVA-g-PMMA kopolimera, se uvode PMMA polimerni lanci koji se jasno uočavaju kod neprečišćenog i prečišćenog kalemljenog polimera [157]. FTIR spektar modifikovane polimerne blende sa kalemljenim kopolimerom kao kompatibilizerom je potvrdio veće prisustvo PMMA segmenata usled većeg udela u neprečišćenom kalemljenom (*s*-EVA-g-PMMA) polimeru nego kod fizičke polimerne blende EVA/PMMA. Upoređivanjem FTIR spektara postojeće prevlake komercijalnog optičkog vlakna i sintetisanog adheziva može se zapaziti podudaranje etilenskih segmenata i još važnijih vibracija akrilatne metil estarske veze na 1160 cm^{-1} i karbonilnog ($\text{C}=\text{O}$) istezanja na 1720 cm^{-1} što ukazuje hemijsku kompatibilnost polimerne prevlake optičkog vlakna i dobijenog adheziva.



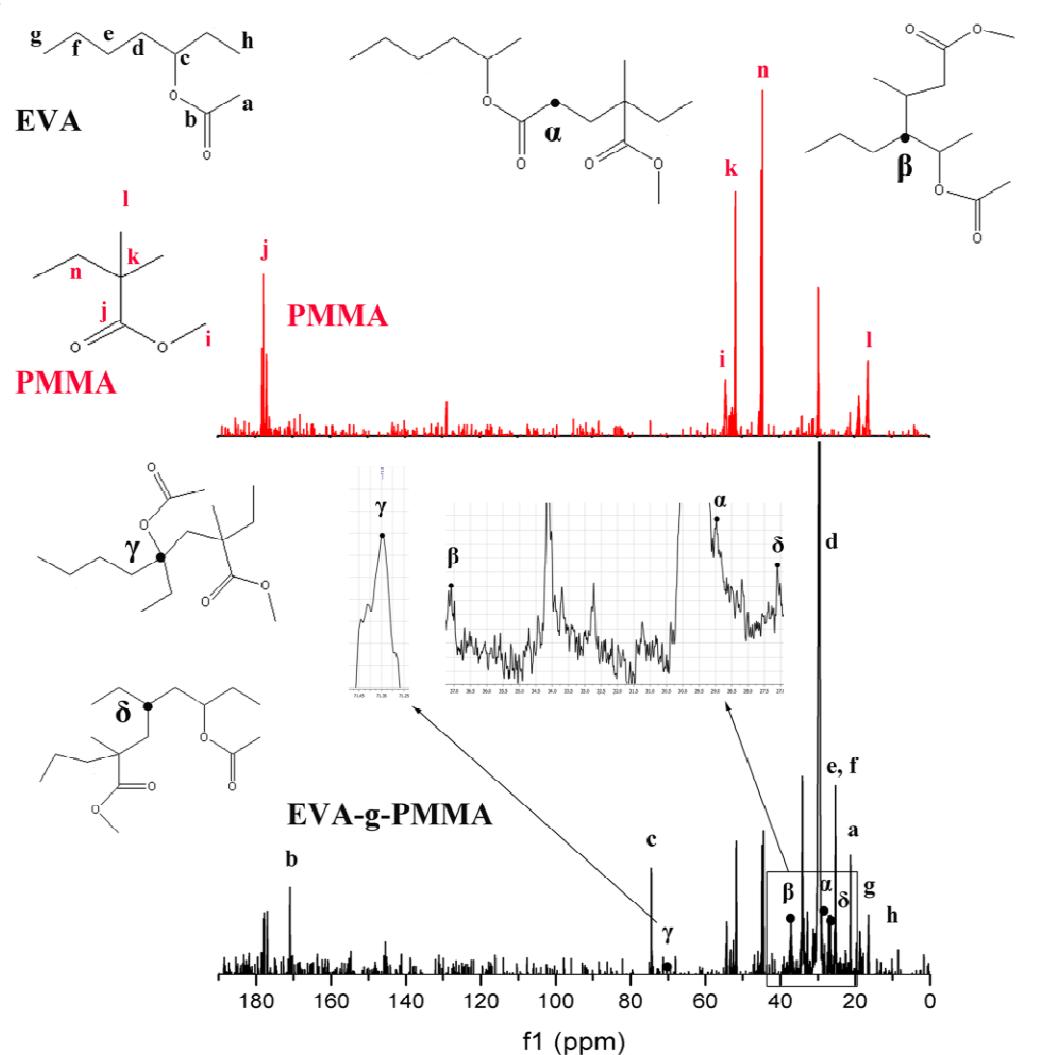
Slika 19.1 Poređenje FTIR spektara polaznih polimera (EVA, PMMA) i dobijenih adheziva: fizička polimerna blenda (EVA/PMMA), modifikovana blenda (*s*-EVA-g-PMMA) i prečišćen kalemljeni polimer EVA-g-PMMA

19.2 Određivanje inicijalnih centara kalemljenja NMR spektroskopijom

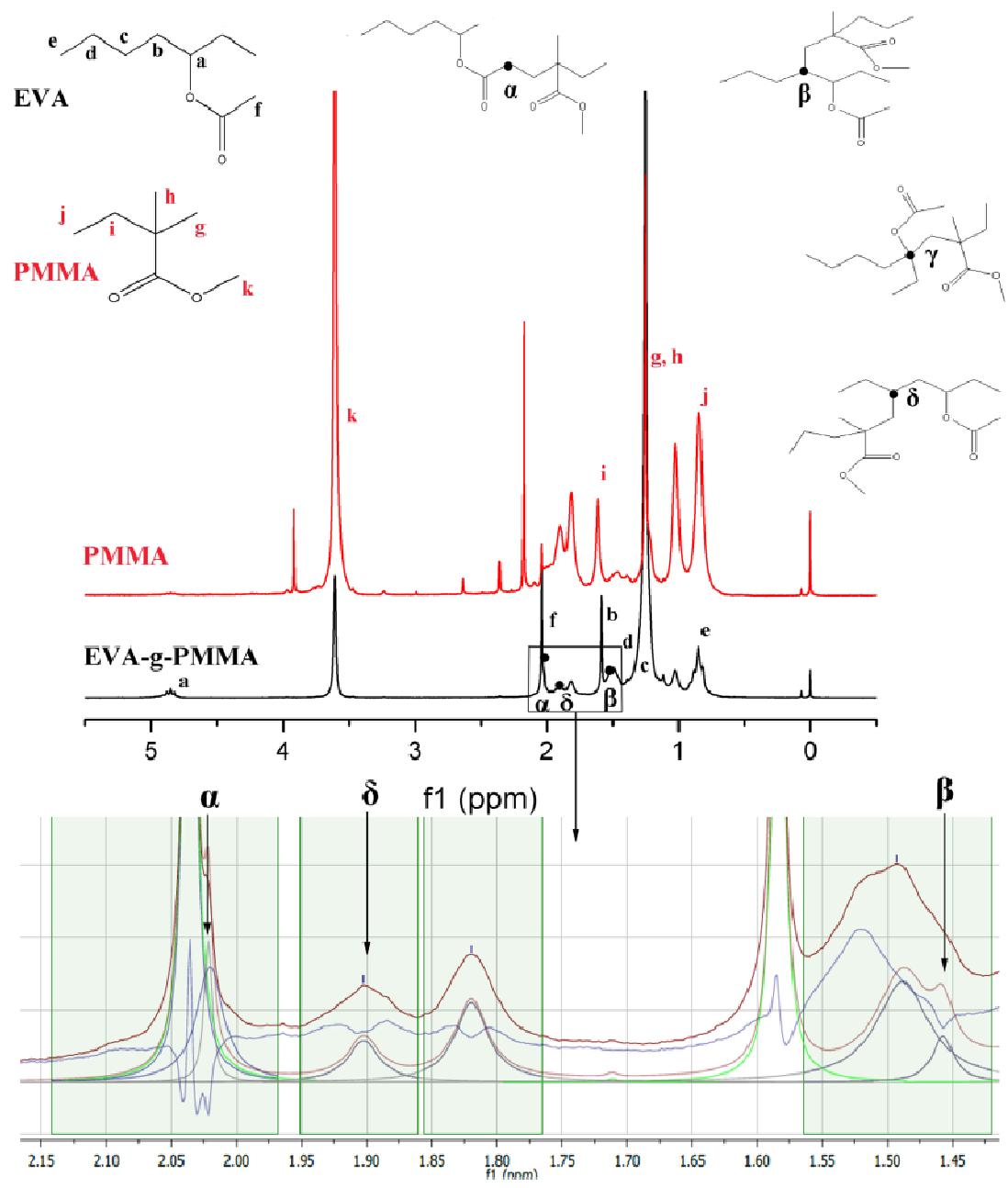
U cilju jasnijeg razumevanja svojstava dobijenog neprečišćenog EVA-g-PMMA i prečišćenog kalemljenog polimera bilo je neophodno definisati centre kalemljenja tj. reaktivnost atoma vodonika prisutnih u EVA strukturi. Kvantifikacija centara kalemljenja je izvršena primenom NMR spektroskopije. Slika 19.2 pokazuje ^{13}C NMR

spektre prečišćenog kalemljenog polimera EVA-g-PMMA i PMMA homopolimera sa prikazanim mogućim strukturama kalemljenog polimera. Pikovi a-h se pripisuju: metilenskom (d-g), metinskom (c), karbonilnom (b) i metil (a, h) grupa EVA strukture [158]. Prisustvo PMMA segmenata se može videti po pristustvu karakterističnog pika PMMA u kalemljenom polimeru EVA-g-PMMA (i-n). Metinski karbonilni atom u EVA kopolimeru je skoro odsutan u PMMA ekstraktu, što ukazuje na prisustvo tragova EVA kopolimera u ekstraktu.

Postoje četiri moguća centra inicijacije za kalemljenje: α , β , γ i δ položaj. Doprinos svakog centra reakciji kalemljenja je procenjen integracijom odgovarajućih pikova spektra. Udeo svakog od njih je za : $\alpha = 36,1\%$, $\beta = 41,5\%$, $\gamma = 2,9\%$, i za $\delta = 19,5\%$. Ovi rezultati pokazuju da su najreaktivni centri u ovom redoks sistemu β i α . Najmanje reaktivan od njih je tercijaran atom ugljenika γ EVA kopolimera.



Slika 19.2 ^{13}C NMR spektar EVA-g-PMMA i ex-PMMA komponente



Slika 19.3 ^1H NMR spektri EVA-g-PMMA i *ex*-PMMA komponenata

Slična procedura je primenjena i na ^1H NMR spektar, Slika 19.3. Spektar EVA-g-PMMA pokazuje karakterističan pik na 3,6 ppm (k) koji je pripisan vodonicima u metoksi grupi, $-\text{OCH}_3$, PMMA segmenata i 3,6 ppm metinskim protonima vinil acetatne grupe [159]. Pik na 4,75-5,00 ppm je pripisan metinskom protonu $-\text{CH}-\text{R}-$ koji se uočava kao triplet na 4,82-4,89 ppm [160]. U ovom slučaju, procena udela centara inicijacije je otežana zbog preklapanja α i β centara, a i usled nedostatka protona na

kvaternarnom atomu γ inicijalnog mesta. Koristi se prepostavka da γ inicijalno mesto ima doprinos od 2,9% na ukupan proces kalemljenja koji je preuzet iz ^{13}C NMR analize. Za proračun doprinosa svakog od centara korišćene su površine fitovanih regionalnih razdvojenih spektara za α , β , i δ centre, prikazane na donjem delu Slike 19.3. Izračunati udeli za α , β , γ i δ su 23,4, 56,1, 2,9 i 17,5, datim redom.

Poređenje rezultata dobijenih obradom ^{13}C i ^1H NMR spektara je dalo potvrdu o najreaktivnijem centru na β poziciji koji govori da je za procenu inicijalnih centara u nasumično kalemljenom polimeru EVA-g-PMMA optimalna analiza dobijena na osnovu ^{13}C NMR spektra. Na ovaj način je u znatnoj meri smanjena količina VA grupe koje su glavni uzrok termičke nestabilnosti EVA kopolimera; uvođenjem polarnih metakrilatnih grupa u β i δ položaje smanjuje se udeo krutih kristaliničnih segmenata, povećava količina intermolekularnih interakcija što dalje vodi povećanoj žilavosti materijala.

19.3 Određivanje stepena kalemljenja

U cilju određivanja stepena kalemljenja i efikasnosti, uzorak koji je dobijen putem polimerizacije u masi, je prečišćen ekstrakcijom PMMA homopolimera u acetonu tokom 24 sata na 50 °C. Nakon toga, rastvor je proceden i čist kalemljeni polimer je osušen u vakuum sušnici tokom tri dana na 30 °C i kada je izmerena masa polimera. S obzirom na to da kristaliničan EVA kopolimer ima 82% nepolarnih etilenskih segmenata, on je nerastvoran u acetonu, dok polarne estarske grupe čine amorfni PMMA rastvornim u acetonu, te ovo postaje razlog korišćenja acetona za ekstrakciju samo homopolimera PMMA.

Stepen kalemljenja i efikasnost se izračunavaju po sledećim jednačinama [161]:

$$\text{Stepen kalemljenja} = \frac{\text{Masa k. PMMA}}{\text{Masa EVA}} \times 100\% = \frac{B-C}{A} \times 100\% \quad (19.11)$$

$$\text{Efikasnost kalemljenja} = \frac{\text{Masa k. PMMA}}{\text{Masa ukupnog PMMA}} \times 100\% = \frac{B-C}{B} \times 100\% \quad (19.12)$$

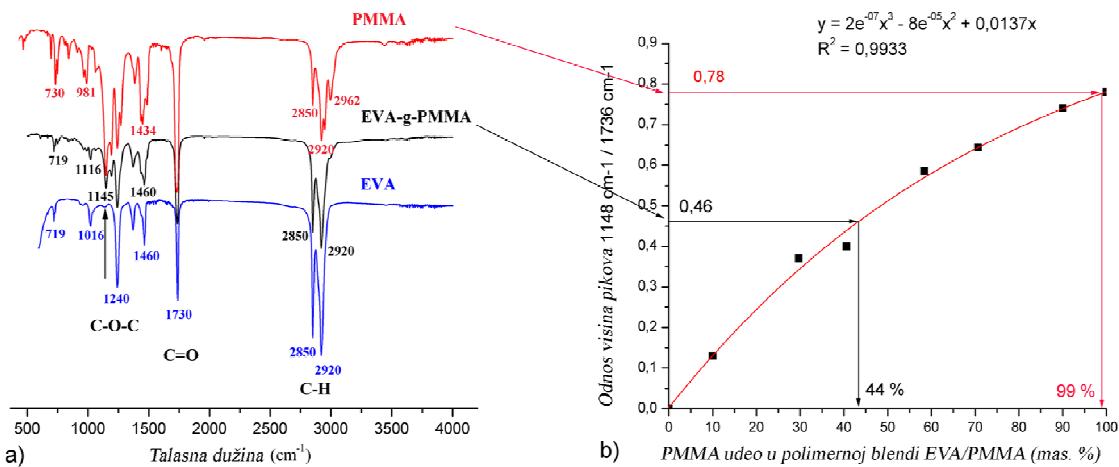
gde je A početna masa EVA kopolimera (10,022 g), B je početna masa MMA (28,858 g), C je masa ekstrahovanog PMMA (23,937 g), D je masa kalemljenog kopolimera (14,963 g). Jednačina 18.11 i 18.12 uzimaju u obzir da je sva masa EVA kopolimera kalemljena PMMA polimerom.

Prema jednačinama 19.11 i 18.12, izračunat stepen je 49,3% i efikasnost je 17,1%. Ovi rezultati su očekivani, imajući u vidu da je udeo VA u EVA kopolimeru 18%. Dobijeni rezultati su poželjni, iz razloga što niži stepen kalemljenja smanjuje temperaturu ostakljivanja PMMA polimera, što je od velikog značaja za njegovu upotrebu kao adheziva za optička vlakna. Efikasnost kalemljenja pokazuje veliki udeo kalemljenog polimera u uzorku čime se uspostavlja željena kompatibilizacija EVA i PMMA polimera u polimernoj blendi, a samim tim predstavlja uslov za poboljšanje mehaničkih svojstava adheziva.

19.3.1 Određivanje stepena kalemljenja na osnovu FTIR spektroskopije

Sintetisan nasumično kalemljeni EVA-g-PMMA polimer je prečišćen u Sokslet ekstrakciji tokom 15 sati koristeći aceton kao rastvarač za generisani homopolimer PMMA. FTIR spektri odvojenih komponenata i početnog EVA kopolimera je prikazan na slici Slika 19.4a. Spektar kalemljenog polimera prikazuje karakterističan pik na 1145 i 1170 cm^{-1} , koji nije vidljiv na spektru EVA kompolimera, a odnosi se na metil-estarske grupe PMMA segmenata [159]. Odnos visina pika ovih segmenata i karbonilnog istezanja na 1730 cm^{-1} je korišćeno za dobijanje kalibracione krive za određivanje stepen kalemljenja i čistoće ekstrakta PMMA homopolimera. Kalibraciona kriva predstavlja odnos visine pika C-O-C veze istezanja na 1148 cm^{-1} i C=O karbonilne grupe na 1736 cm^{-1} koja sadrži 0-100% PMMA polimera, Slika 19.4b. Izračunat udeo kalemljenih PMMA lanaca je 44 mas. % i čistoća ekstrakta homopolimera je 99 mas. % što potvrđuje efikasnost reakcije kalemljenja. Tragovi EVA kopolimera (najverovatnije u obliku kalemljenog polimera EVA-g-PMMA) su prisutni u ekstraktu usled postojanja interakcija dugih polimernih lanaca homopolimera PMMA sa kalemljenim polimerom EVA-g-PMMA, a prilikom ekstrakcije PMMA lanci obmotaju EVA/EVA-g-PMMA molekule i poput micele ekstrahuje iz filtracione čaure.

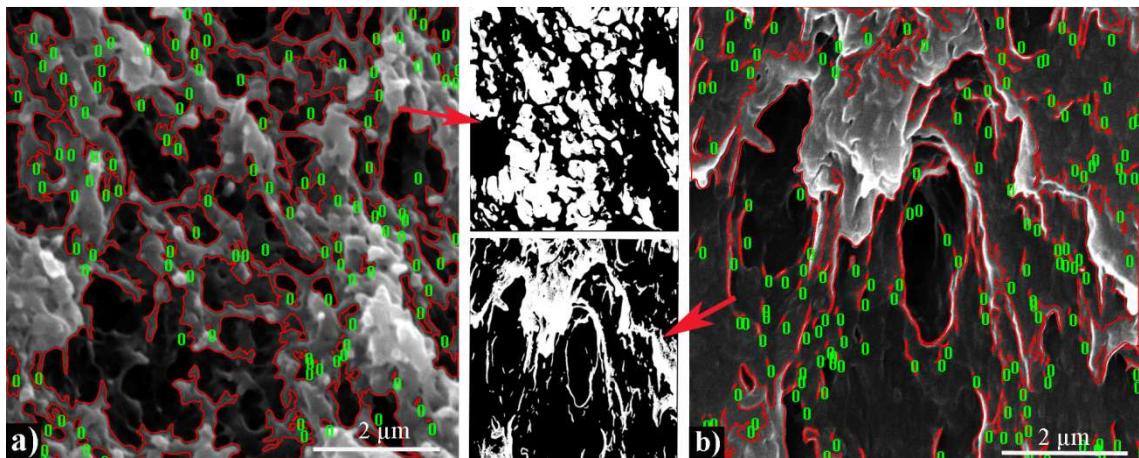
FTIR analiza hemijske strukture dobijenog kalemljenog polimera pokazuje uspešno kalemljenje PMMA lanaca na EVA kopolimer i potvrđuje podatke dobijene sa efikasnost i stepen kalemljenja.



Slika 19.4 Određivanje udela PMMA kao stepena kalemljenja i čistoće PMMA homopolimera: a) FTIR spektar prečišćenog EVA-g-PMMA, PMMA homopolimera i EVA kopolimera, b) kalibraciona kriva za određivanje udela PMMA u EVA/PMMA polimernih blendi

19.3.2 Određivanje površinskog udela kalemljenog polimera analizom slike

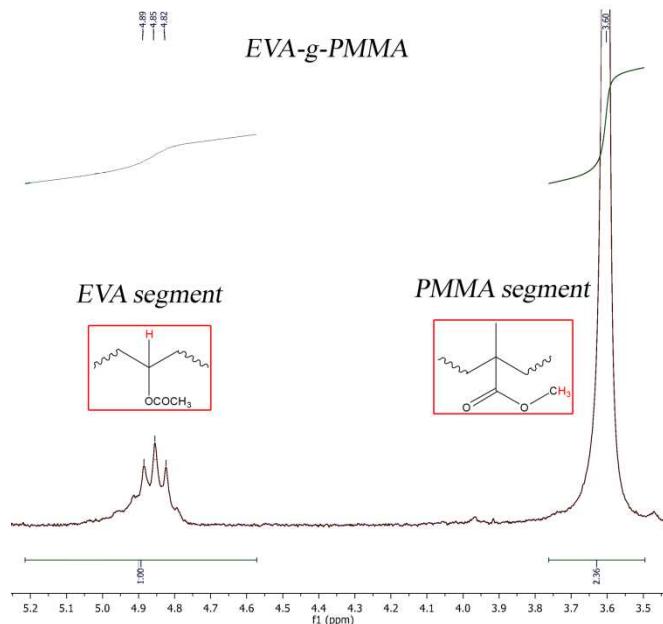
Određivanje stepena kalemljenja, osim FTIR metode - sekcija 18.3.1., izvršeno je primenom analize SEM slika osušenog uzorka nakon ekstrakcije sa acetonom. U tom slučaju, uzima se početna vrednost poroznosti adheziva *s*-EVA-g-PMMA i poroznost nakon ekstrakcije uzorka bez daljih tretmana kako se ne bi promenila poroznost. Površinski udeo materijala se određuje ekstrakcijom svetlog dela slike, Slika 19.5. U slučaju *s*-EVA-g-PMMA, udeo materijala je 51,08% dok je za prečišćen EVA-g-PMMA ova vrednost 18,84%. Jednostavnim matematičkim izračunavanjem dobija se udeo ekstrahovanog materijala i iznosi 63,12% što je bliska vrednost eksperimentalno utvrđenoj vrednosti (61,57%) dok je površinski udeo kalemljenog polimera 36,9% u polimernoj blendi *s*-EVA-g-PMMA.



Slika 19.5 SEM slike površina: a) s-EVA-g-PMMA sa maskom korišćenom u analizi slike za određivanje površinskog udela kalemljenog polimera u polimernoj blendi, i b) prečišćen kalemljeni polimer EVA-g-PMMA od PMMA homopolimera sa maskom korišćenom za analizu slike

19.3.3 Određivanje stepena kalemljenja NMR spektroskopijom

Stepen kalemljenja se može izračunati i korišćenjem integraljenih vrednosti za intenzitet pika EVA i PMMA segmenata, kod kojih ne dolazi do preklapanja kako bi se dobili što verniji rezultati. Iz tog razloga, ^1H NMR spektar je korišćen za izračunavanje udela PMMA u kalemljenom polimeru, integracijom pika sa vrednošću 4,70-5,00 ppm za metinski proton EVA segmenta i pika sa vrednošću 3,60 ppm za metilenski proton akrilatne grupe PMMA polimera (-OCH₃), Slika 19.6. Metinski proton EVA polimernog lanca je izabran za izračunavanje s obzirom na to da je γ inicijalni centar najmanje reaktivan u reakciji kalemljenja, te će odstupanje u izračunavanju biti minimalizovano. Integracijom vrednosti za površine pika za PMMA (2,36) podeljena sa 3 (vrednost se odnosi za 3 protona) se deli sa površinom pika EVA segmenta (1,00) što daje vrednost 44,04% koja je skoro identična vrednosti koja je izračunata analizom FTIR spekata.



Slika 19.6 Integracija površina pika za EVA i PMMA segmente za izračunavanje stepena kalemljenja iz NMR spektra prečišćenog EVA-g-PMMA

19.4 Uticaj hemijske strukture i interakcija polimeranih lanaca na viskoznost

Merenja viskoznosti razblaženih rastvora polimera su izvedena u cilju karakterizacije strukture polimera, molekulske mase i hemijskih interakcija. Uzorci korišćeni za viskozimetrijska merenja su EVA kopolimer, komercijalni PMMA, fizička blenda EVA/PMMA, modifikovana polimerna blenda *s-EVA-g-PMMA*, ekstrahovani PMMA homopolimer iz modifikovane blende i prečišćen kalemljeni polimer EVA-g-PMMA, Slika 19.7.



Slika 19.7 Viskozimetar po Ubelodeu korišćen za merenje viskoznosti polimernih adheziva i polimernih blendi

U literaturi je potvrđeno da je vinil-acetatni segment EVA kopolimera, glavni faktor koji određuje doprinos polimer/polimer i rastvarač/polimer interakcija promeni viskoznosti sistema koji se ispituje. U slučaju polimera sa niskim sadržajem VA segmenata, interakcije između polimera i rastvarača su manjeg intenziteta što rezultira preovlađujućim intermolekularnim polimer/polimer interakcijama. Ovaj kohezivni doprinos umotavanja polimernih lanaca vodi smanjenju viskoznosti rastvora [162]. Zbog toga, može se zaključiti da je povećanje graničnog viskozitetnog broja posledica preovladavanja polimer/rastvarač interakcija koje doprinose razvijenoj strukturi polimernih molekula. Sa druge strane niske vrednosti granične viskoznosti su rezultat jakih polimer/polimer interakcija koje vodi kontrakciji polimernog klupka.

Slika 19.8 pokazuje tipične zavisnosti redukovane specifične viskoznosti u hloroformu od koncentracije na 25 °C. Granični viskozitetni broj $[\eta]$ predstavlja efektivnu hidrodinamičku zapremenu molekula polimera u rastvoru. Najniža vrednost granične viskoznosti se dobila za komercijalni PMMA kao rezultat tendencije ka formiranju angloemerata u razblaženom rastvoru hloroforma. Ekstrahovani PMMA ima veću vrednost usled povećane molarne mase i hidrostatičke zapremine, gde kritična koncentracija asocijacije molekula opada sa povećanjem molarne mase [163]. Privlačne

sile između linearnih lanaca EVA kopolimera su slabije nego sile između PMMA lanaca što se pokazuje u smanjenju formiranih agregata polimera a time i u povećanoj viskoznosti. Interakcije između lanaca EVA kopolimera i agregiranih PMMA lanaca u fizičkoj polimernoj blendi EVA/PMMA su slabog intenziteta što dovodi do umotavanja polimernih lanaca i niže viskoznosti u odnosu na čist EVA kopolimer. Svojstva rastvora kalemljenog polimera zavise od interakcija između nekompatibilnih sekvenci (EVA – PMMA). Konformacija makromolekula zavisi od interakcija sa rastvaračem i različitim sekvenci kopolimera. Povećanje viskoznosti reflektuje veličinu i oblik rastvorenog molekula, čak i u razblaženim rastvorima [164]. Prečišćen EVA-g-PMMA polimer poseduje najveću vrednost granične viskoznosti usled povećane hidrodinamičke zapremine usled raširene i razgranate konformacije. S obzirom na to da kalemljeni polimer sadrži 44,0% bočnih PMMA lanaca na EVA osnovni lanac, koji pokazuju velikideo polimer/rastvarač interakcija što doprinosi manjem umotavanju lanaca a time i jačim interakcijama PMMA polimera.

Može se zaključiti da je glavni faktor doprinosa graničnom viskozitetnom broju sama struktura kalemljenog polimera. Kao što je očekivano, prisustvo kalemljenog polimera u s-EVA-g-PMMA povećava granični viskozitetni broj u poređenju sa fizičkom polimernom blendom. Aditivna vrednost graničnog viskozitetnog broja se računa prema jednačini:

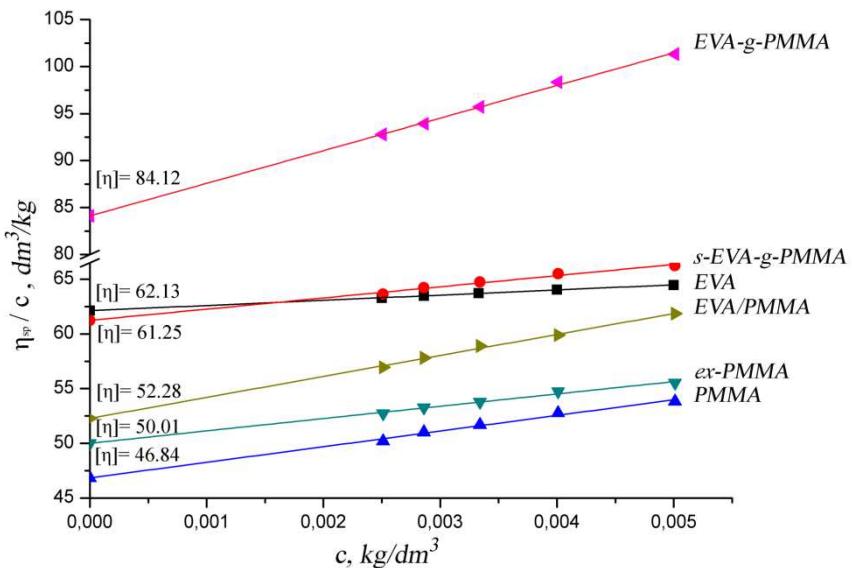
$$\log [\eta]_m = w_1 \log [\eta]_1 + w_2 \log [\eta]_2 \quad (1)$$

Izračunata aditivna vrednost za fizičku polimernu blendu (50:50) je 53,95, dok je eksperimentalna vrednost 52,27 što govori da konformacija amorfnih PMMA molekula narušavaju interakcije između molekula EVA kopolimera.

Dalja izračunavanja omogućavaju određivanja kompatibilnosti polimera. Prema Zelinger-Heidingsfeld moguće je klasifikovati polimere kao [165]:

1. Kompatibilne, kada je $\Delta i / \Delta [\eta] < 0,1$,
2. Nekompatibilne, kada je $\Delta i / \Delta [\eta] > 0,1$,
3. Delimično kompatibilne, kada je $\Delta i / \Delta [\eta] = 0,1$,

gde je Δi razlika između aditivne i eksperimentalne vrednosti granične viskoznosti, $\Delta [\eta]$ je razlika između graničnih viskozitetnih brojeva dva polimera. Odnos u fizičkoj blendi EVA/PMMA je 0,110, što pokazuje nekompatibilnost ove polimerne blende.



Slika 19.8 Granični viskozitetni broj na 25 °C u hloroformu: prečišćen EVA-g-PMMA, s-EVA-g-PMMA), EVA kopolimer, EVA/PMMA, ekstrahovani homopolimer PMMA (ex-PMMA), komercijalni PMMA (PMMA)

Viskozimetrija je korisna za ispitivanje interakcija polimera i njihove mešljivosti u polimernim blendama. Iz izračunate vrednosti parametra termodinamičkih interakcija (α) korišćenjem parametara iz fitovanih podataka viskozimetrije, $\frac{\eta_{sp}}{c} = [\eta] + bC$, moguće je klasifikovati polimere kao mešljive ili nemešljive [166].

Jednačina korišćena za ovu procenu je:

$$\alpha = k_m - \frac{[\sqrt{k_1}[\eta]_1 w_1 + \sqrt{k_2}[\eta]_2 w_2]^2}{[[\eta]_1 w_1 + [\eta]_2 w_2]} \quad (19.13)$$

gde je α parameter termodinamičkih interakcija, b je parameter interakcija viskoznosti, $k_1 = b_1/[\eta]_1^2$ za EVA kopolimer, $k_2 = b_2/[\eta]_2^2$ za PMMA polimer, $k_m = b_m/[\eta]_m^2$ za polimernu blendu. Težinski udeli svakog polimera u blendi su: $w_1 = w_2 = 0,5$.

Izračunata vrednost je: $\alpha = 1,64 \cdot 10^{-3} < 0$, što govori da su polimeri EVA i PMMA nemešljivi, a samim tim i razlog smanjene viskoznosti polimerne blende.

Mark-Houwink parametri za PMMA na 25 °C u hloroformu su: $K \cdot 10^3 = 4,8 \text{ g/mL}$, a $= 0,8$ [167], i prema jednačini:

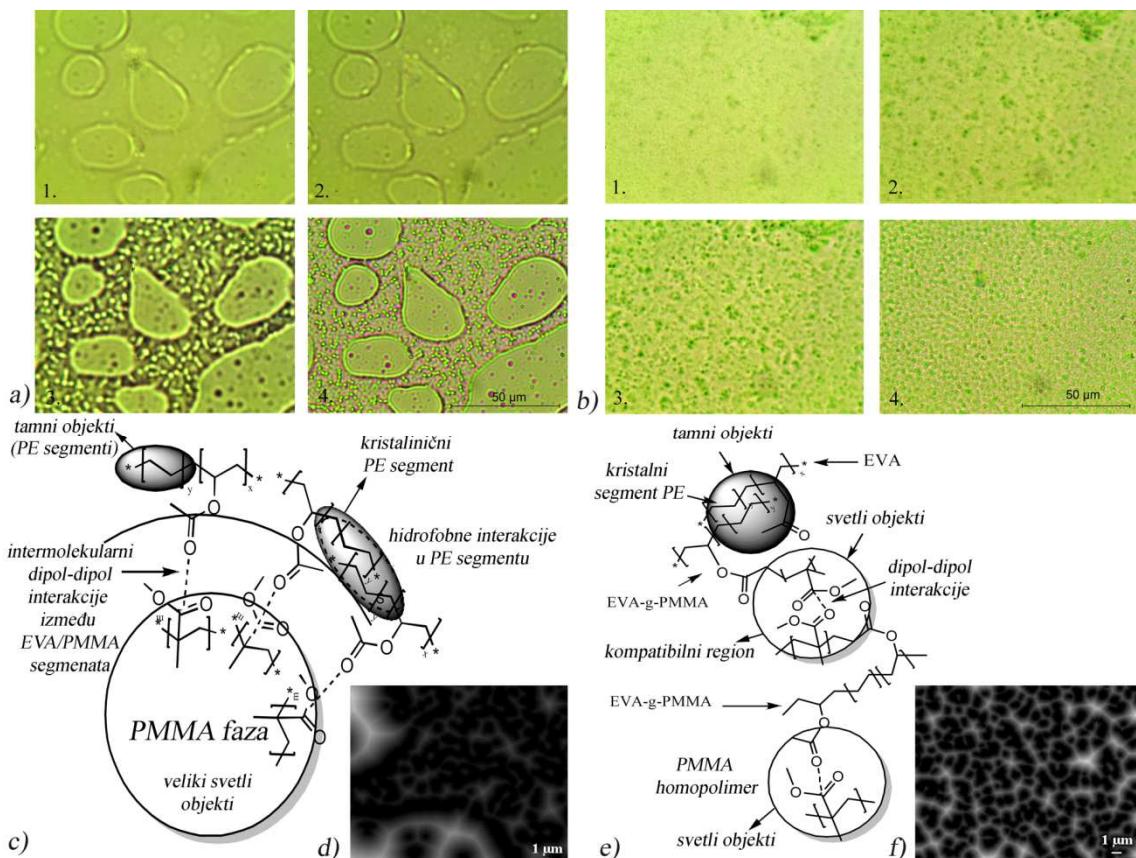
$$M_v = \left(\frac{[\eta]}{K} \right)^{1/\alpha} \quad (19.14)$$

može se izračunati molarna masa PMMA homopolimera koji je sintetisan u polimerizaciji preko slobodnih radikala. Dobijene vrednosti su: M_v (PMMA ekstrakta) = 105,235 g/mol. Za komercijalni PMMA koji je korišćen za pravljenje fizičke blende je M_v (PMMA) = 96,988 g/mol (vrednost proizvođača je M_w = 90,400 g/mol izračunata GPC metodom – gel-propusnom hromatografijom).

Dobijeni rezultati viskozimetrije pokazuju povećanje graničnog viskozitetnog broja modifikovane polimerne blende što pokazuje poboljšanu mešljivost i kompatibilnost koja je postignuta modifikacijom EVA kopolimera reakcijom kalemljenja PMMA.

19.5 Efekat kompatibilizacije praćen u izdvajanja faza prilikom očvršćavanja rastvora polimerne blende

Prilikom hlađenjem toplog rastvora (60°C) polimernih blendi usled različitih formacija (heliksa, klupka, asocijacija heliksa) nastaje razdvajanje faza. Najverovatnija konfiguracija PMMA stereokompleksa je dvostruki i trostruki heliks [168]. Tokom hlađenja u fizičkoj polimernoj blendi, usled nekompatibilnosti EVA i PMMA polimera, polimerni lanci teže da se sakupljaju u grupe srodnih lanaca što se pokazuje u vidljivom razdvajaju faza, Slika 19.9 [169]. Transparentni (svetli) krugovi odgovaraju PMMA agregatima zbog amorfne prirode polimera koji propušta svetlost. Okruženje ovih svetlih krugova predstavlja EVA kopolimer koji je delimično kristaliničan polimer, a koji se u ovom slučaju pokazuje kao tamni segment slike. Ovakvo ponašanje potvrđuje poznatu nekompatibilnost PMMA i EVA kopolimera. Korišćenje EVA-g-PMMA kao kompatibilizera u EVA/PMMA polimernoj blendi koji ostvaruje interakcije sa obe vrste polimera, čini proces očvršćavanja rastvora uniformnim bez razdvajanja faza prisutnog kod fizičke blende, Slika 19.9b. Tamnije sferične čestice u modifikovanoj blendi predstavljaju EVA fazu sa manjim udelom, i putem analize slike je potvrđen udeo objekata koji je predstavljao 20,0 površinskih procenata. Eksperimentalni udeo EVA kopolimera je 23% što govori o tačnosti tvrđenja o sastavu faza.

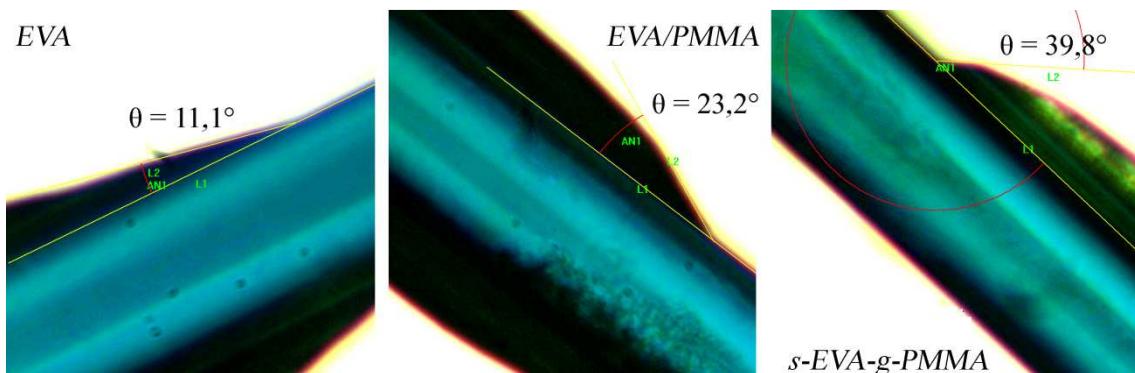


Slika 19.9 (I) Očvršćavanje rastvora polimernih blendi: a) fizička polimerna blenda EVA/PMMA, b) s-EVA-g-PMMA, (II) moguće interakcije za: c) EVA/PMMA, e) s-EVA-g-PMMA, (III) Euklidska mapa rastojanja urađena u Image ProPlus morfološkim filterom na 4. stupnju procesa očvršćavanja: d) EVA/PMMA, i f) s-EVA-g-PMMA

Filter euklidske mape rastojanja (EDM) je korišćen u analizi slike za popunjavanje prostora između svetlih/žutih prostora slike koji predstavlja linijski centar mase, dok preostaju selektovani oblici na optičkom mikroskopu (Slika 19.9a,b - 4. stupanj) koje pokazuju očvršćavanje rastvora polimera. Slika 19.9d,f predstavlja procesirane slike koje vizuelno pokazuju fizičke veze između faza koje su poboljšane kod modifikovane blende u odnosu na fizičku polimernu blendu. Kalemjeni polimer se efektivno širi i delimično prodire u oba polimerna konsistuenta [170], i na taj način smanjuje veličinu izvojenih faza na dimenzije 520 nm-1 μm (Slika 19.9a-4.stupanj), dok je veličina PMMA agregata kod fizičke polimerne blende EVA/PMMA 15-40 μm (Slika 19.9b-4.stupanj).

19.6 Ugao kvašenja kao mera hemijskih interakcija u polimernim blendama EVA/PMMA

Površinski napon je posledica neuravnoteženih sila molekula na površini tečnosti. Oblik adhezivne kapi je rezultat intermolekularnih sila koje kontrahuju površinu kapljice. Dodatak PMMA polimera uzrokuje kontrakciju površine i povećanje ugla kvašenja usled privlačnih sila među srodnim molekulima polimera tokom procesa agregacije i razdvajanja faza, Slika 19.10. Dalje povećanje ugla kvašenja u slučaju dodatka kalemljenog polimera je posledica povećanja mešljivosti i poboljšanja interakcija između EVA i PMMA polimera. Činjenica da je površinska energija EVA kopolimera [171] bliska površinskoj energiji PMMA polimera [172], pokazuje da je povećanje ugla isključivo rezultat interakcija polimernih lanaca u polimernoj blendi.

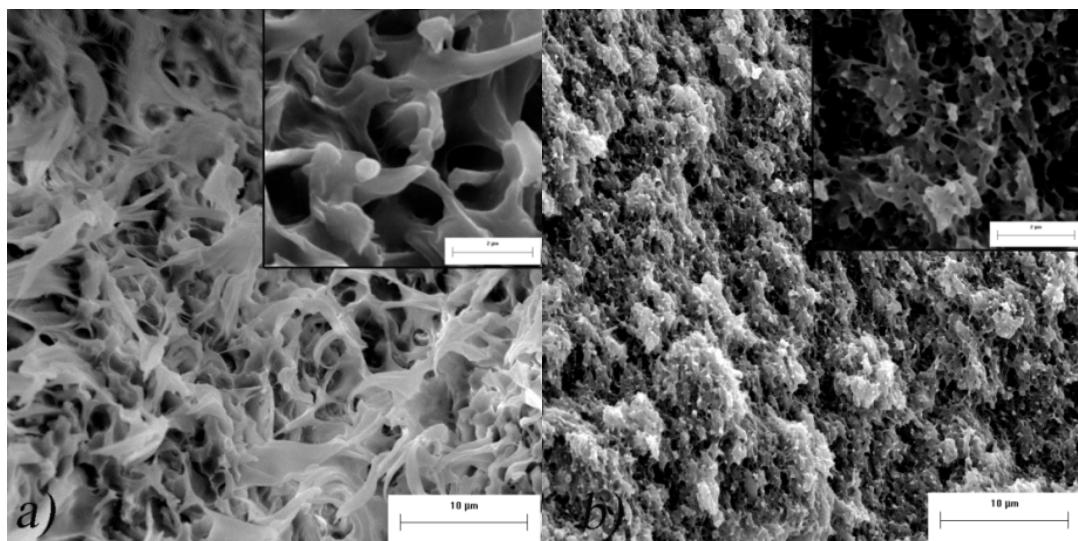


Slika 19.10 Ugao kvašenja adheziva na bazi: EVA kopolimera, fizičke polimerne blende, i modifikovane blende sa kalemljenim EVA-g-PMMA polimerom (*s*-EVA-g-PMMA)

19.7 Morfološka karakterizacija

Površina čistog EVA kopolimera je glatka, dok se dodatkom druge komponente znatno menja [173]. Kalemljeni kopolimer usled poboljšanih hemijskih interakcija može značajno uticati na morfološka i adhezivna svojstva. Njegov uticaj se može videti ispitivanjem morfologije poprečnog preseka filma dobijenog iz rastvora. Uočava se uniformna struktura sa smanjenom veličinom pora modifikovanog adheziva, Slika 19.11b, u odnosu na adheziv na bazi fizičke polimerne blende, Slika 19.11a, što je preko kontaktne površine povezano i sa adhezivnim svojstvima. Ovaj fenomen pokazuje

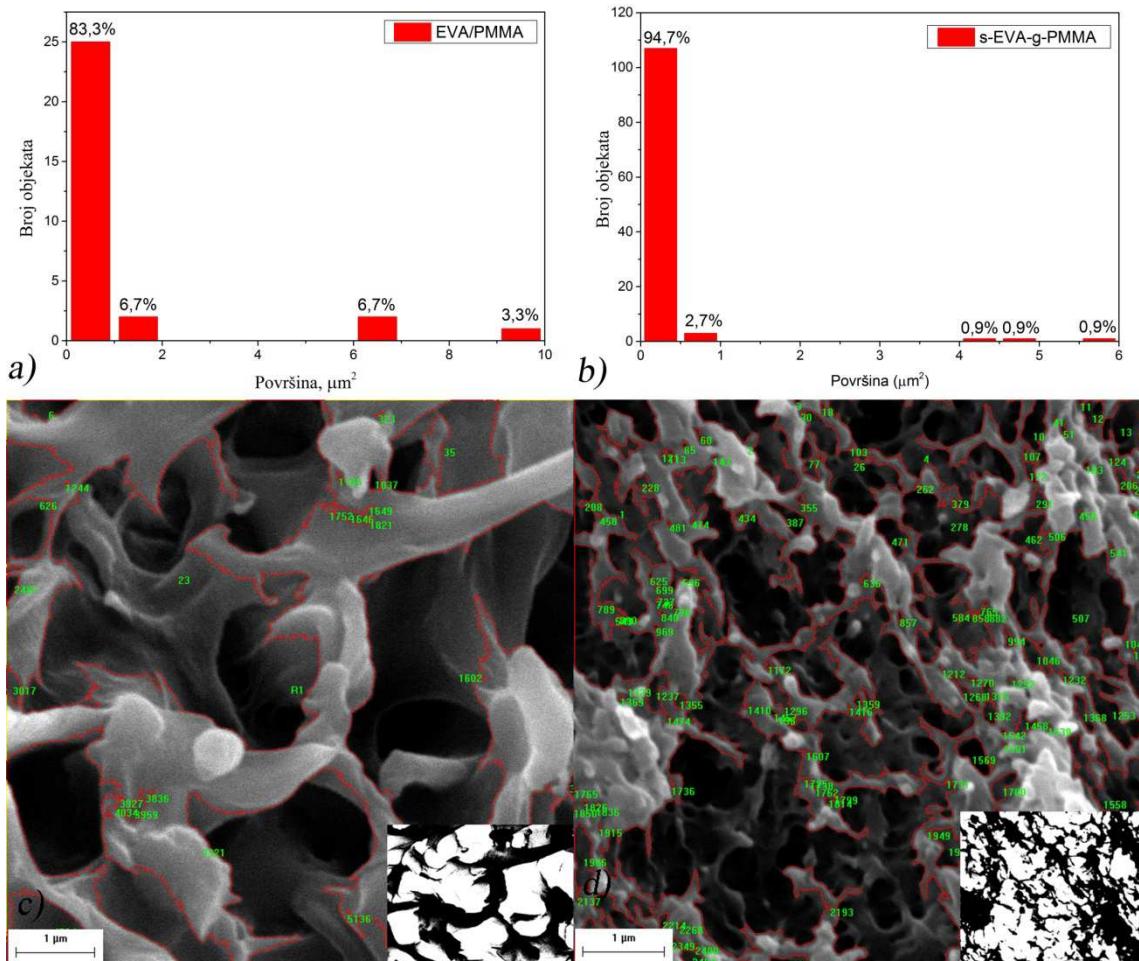
nemešljivost polimera EVA/PMMA bez vidljivog odvajanja faza [174]. Analiza mikrostrukture ukazuje da se može predvideti da adheziv sa manjim porama može podneti veću vrednost maksimalne sile usled fine strukture i fibrila koje apsorbuju deo opterećenja [175, 176].



Slika 19.11 SEM slike poprečnog preseka adheziva: a) EVA/PMMA, i b) *s*-EVA-g-PMMA

19.7.1 Analiza slike u karakterizaciji morfologije

Image ProPlus softver omogućava razdvajanje delova slike po stepenu osvetljenosti, što bi u ovom slučaju svetli deo predstavljaо adheziv (površina koja je u dodiru sa optičkim vlaknom) a tamni deo pore u adhezivu [177, 178]. Maska koja se u ovom slučaju dobija u analizi je prikazana u donjem desnom uglu Slika 19.12c i d. Statistički histogrami raspodele površine pora pokazao je veliki udeo većih pora za fizičku polimernu blendu, dok je veći udeo malih pora bio prisutan za modifikovanu polimernu blendu sa kalemljenim kopolimerom, Slika 19.12a i b.



Slika 19.12 Analiza slike poprečnog preseka adheziva: a) statistički histogram za EVA/PMMA, b) statistički histogram za s-EVA-g-PMMA, c) maska korišćena u analizi za EVA/PMMA i d) maska korišćena za s-EVA-g-PMMA

Kada se izračunaju prečnici, sferičnost i fraktalna dimenzija pora, može se videti da su prečnici za fizičku polimernu blendu skoro dva puta veći od s-EVA-g-PMMA polimerne blende, Tabela 19.1. Primećuje se da su poroznosti za obe blende vrlo bliske, što bi značilo da je glavna razlika u veličini pora. Ovaj uticaj će se razmatrati u numeričkoj analizi konačnih elemenata.

Zaokrugljenost objekata je parametar koji se bazira na odnosu između maksimalnog i minimalnog prečnika objekta. To je mera koja pokazuje koliko je dati objekat blizak sferi. Što je vrednost bliža vrednosti 1 to je objekat zaokrugljeniji. Oblici pora obe blende su daleko od sfernih pora, s tim što su pore s-EVA-g-PMMA nešto bliže sfernom obliku.

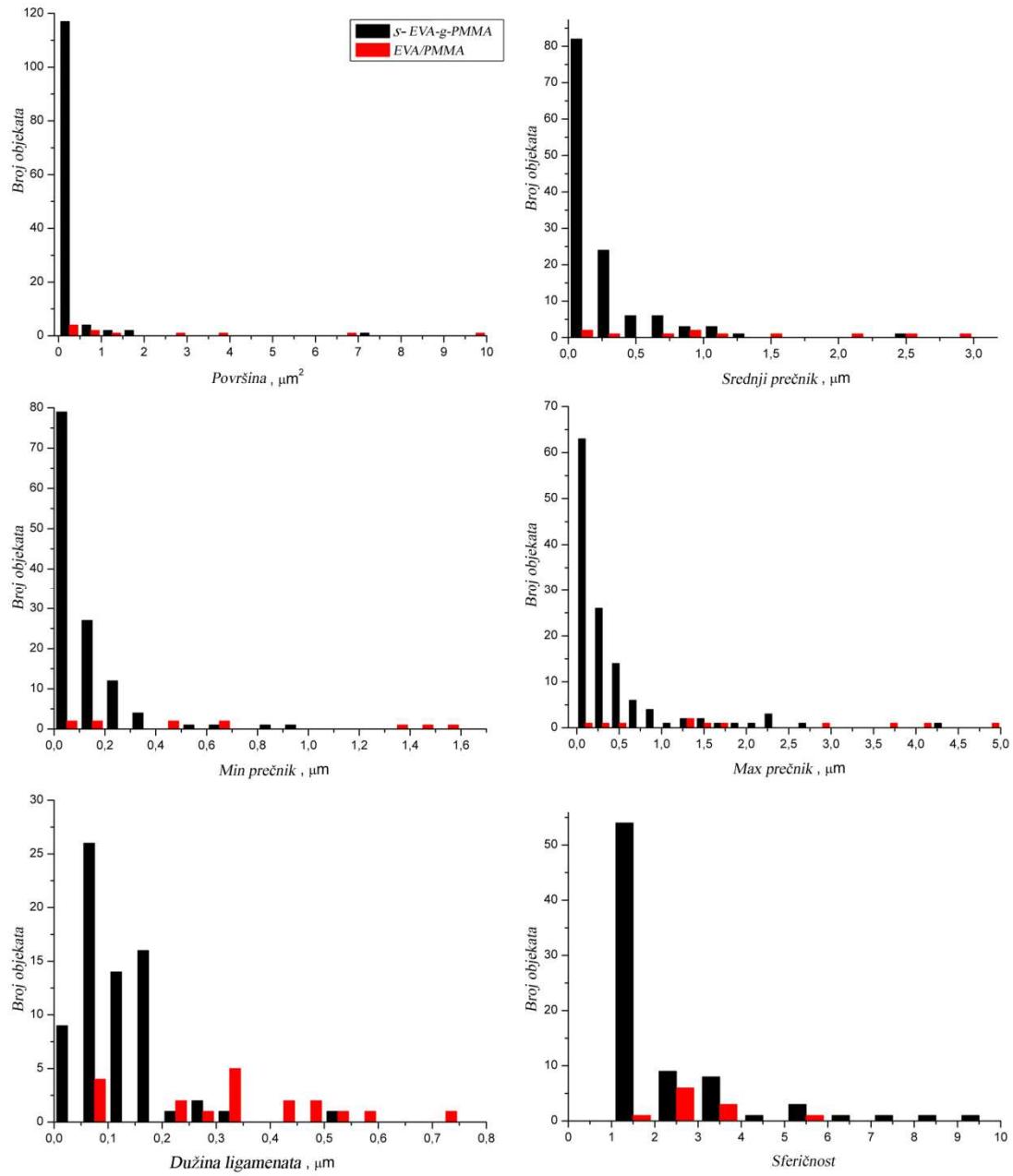
Fraktalna dimenzija omogućava merenje kompleksnosti objekata. Ova mera obično nije ceo broj. Ona pokazuje meru popunjavanja prostora, tj sposobnost popunjavanja superiornih dimenzija. Fraktalna dimenzija uzima vrednosti od 1 do 2, gde su objekti sa vrednostima bližim 1, gladi i pravilniji. Vrednost fraktalne dimenzije pokazuje veću glatkost za *s*-EVA-g-PMMA nego za fizičku polimernu blendu.

Tabela 19.1 Statistički podaci karakterisanja pora, dobijenih analizom slike u Image ProPlus programu

Adhesiv	Max prečnik, μm	Min prečnik, μm	Srednji prečnik, μm	Sferičnost	Fraktalna dimenzija	Poroznost, %
EVA/PMMA	0,99 (1,46)*	0,26 (0,38)	0,55 (0,78)	27,49 (36,44)	1,21 (0,10)	55 (8,3)
<i>s</i> -EVA-g-PMMA	0,43 (0,80)	0,14 (0,16)	0,26 (0,37)	8,51 (13,70)	1,18 (0,07)	42 (3,7)

* vrednosti u zagradama predstavljaju standardne devijacije rezultata

Statistička raspodela u poređenju dve blende je data na Slika 19.13 u obliku histograma gde se može videti razlika u broju pora sa manjim prečnicima, površinama, sferičnosti za *s*-EVA-g-PMMA.



Slika 19.13 Statistička raspodela parametara koji opisuju poroznost adheziva na bazi EVA/PMMA i s-EVA-g-PMMA

U cilju opisivanja statističke raspodele podataka u obliku histograma, Slika 19.13, koriste se opisni parametri raspodele: standardna devijacija, varijansa, simetrija raspodele (*Skewness*), zaoštrenost oblika raspodele (*Kurtosis*), granične vrednosti opsega podataka – minimum i maksimum, Tabela 19.2. Prema podacima iz tabele, može se videti da su svi paramteri veći za fizičku blendu EVA/PMMA nego za modifikovanu blendu s-EVA-g-PMMA, što govori o zastupljenosti pora velikih dimenzija. Ono po

čemu se razlikuju su ligamenti. Veći ligamenti kod EVA/PMMA adheziva omogućavaju stabilizaciju većih pora i naglašavaju veličinu pora kao glavni faktor koji određuje mehanička svojstva adheziva EVA/PMMA.

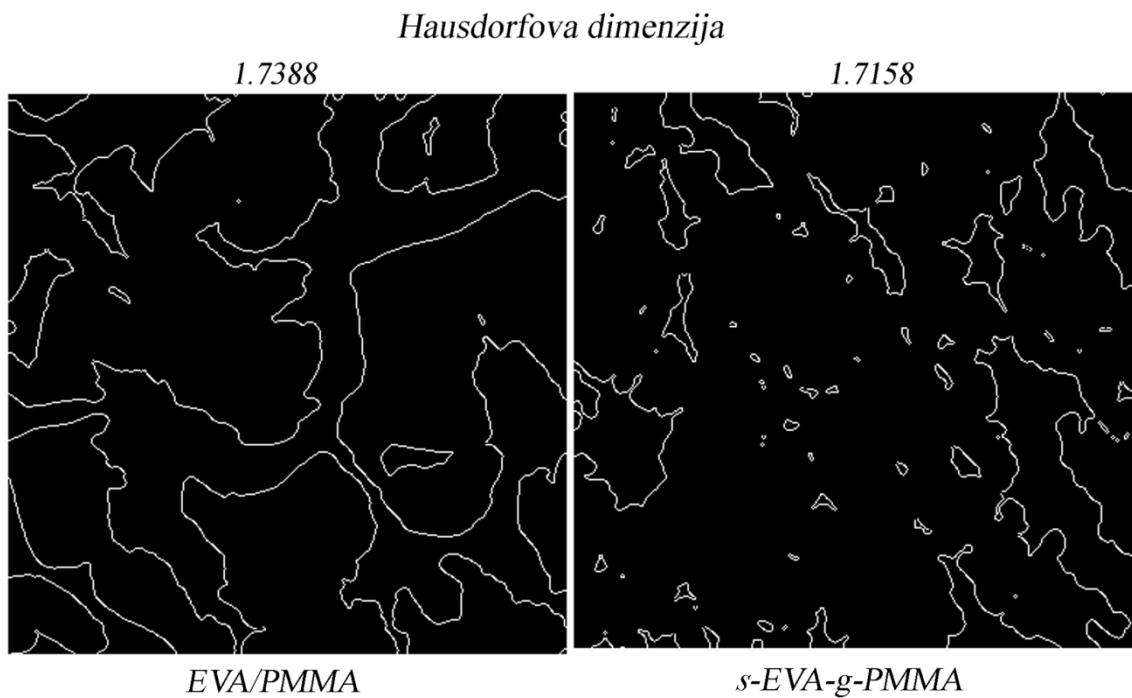
Tabela 19.2 Statistički podaci raspodele mikrostruktturnih parametara

	Površina, μm^2		Srednji prečnik, μm		Max. prečnik, μm		Min. prečnik, μm		Ligamenti		Zaokružjenost	
	gb *	pb *	gb	pb	gb	pb	gb	pb	gb	pb	gb	pb
Srednja vrednost	0,17	2,30	0,26	1,17	0,43	2,02	0,12	0,64	0,12	0,33	2,45	2,87
Standardna devijacija	0,69	3,17	0,33	0,96	0,64	1,62	0,14	0,57	0,08	0,18	2,69	1,19
Varijansa	0,47	10,05	0,11	0,92	0,41	2,63	0,02	0,32	0,01	0,03	7,22	1,41
Simetrija raspodele (Skewness)	8,41	1,62	3,50	0,79	3,19	0,64	3,56	0,77	2,64	0,19	4,49	1,81
Kurtosis	81,34	1,90	17,45	0,49	12,6	0,99	15,7	0,95	11,3	0,15	25,9	3,68
Minimum ranga	0,00	0,01	0,03	0,10	0,04	0,17	0,02	0,04	0,04	0,06	1,00	1,80
Maksimum ranga	7,03	9,62	2,50	2,99	4,31	4,85	0,93	1,59	0,55	0,73	20,4	5,86

* gb – s-EVA-g-PMMA; pb – EVA/PMMA

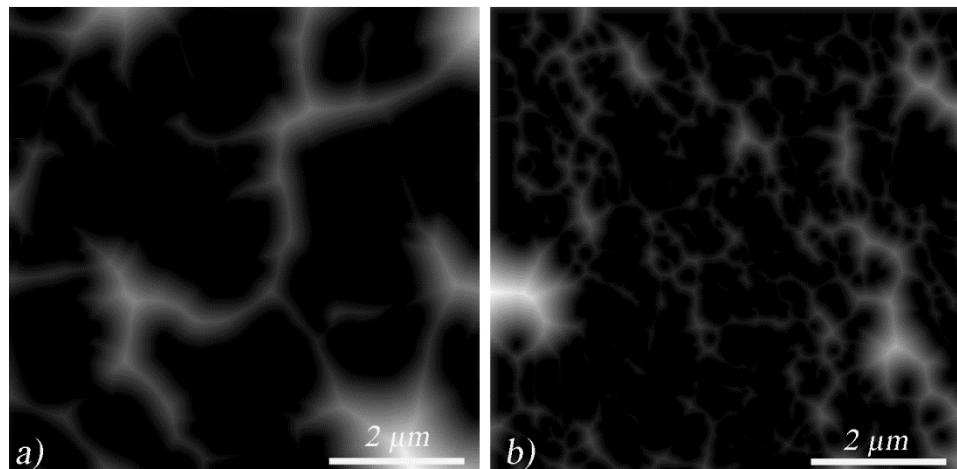
Hausdorfova dimenzija je koncept u matematici koju je uveo matematičar Feliks Hausdorf (*Felix Hausdorff*) 1918. godine, i predstavlja meru lokalne veličine seta podataka, uzimajući u obzir rastojanja između svakog podatka. Odatle svaki set podataka definiše glatkost oblika ili oblik koji ima manji broj uglova. U nauci Hausdorfova dimenzija predstavlja broj koji je u saglasnosti sa dimenzijom koja odgovara topologiji materijala (induktivna dimenzija).

Obradom SEM slika (Slika 19.12) u programskom paketu MatLab dobijaju se vrednosti i slike Hausdorfove dimenzije, Slika 19.14. Veća vrednost Hausdorfove dimenzije za EVA/PMMA adheziv govori o većoj oštrini kontura pora što predstavlja mesta koncentracije napona prilikom ispitivanja testa na zatezanje. Pojava uglova doprinosi smanjenju poroznosti koji nemaju aktivnu ulogu u nosivosti opterećenja.



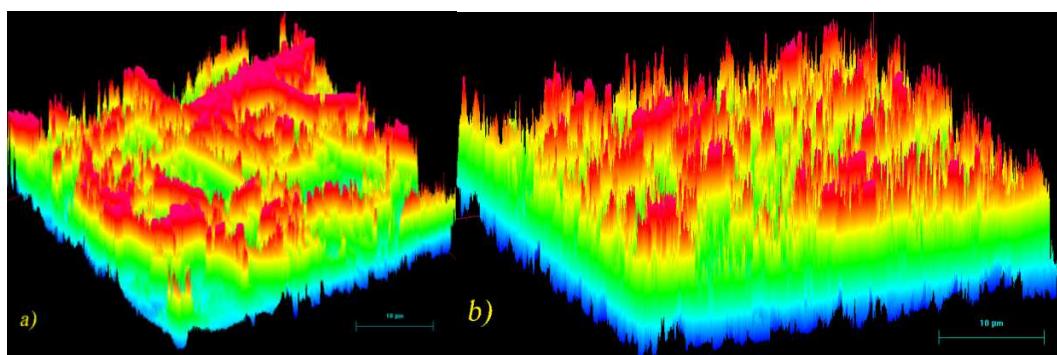
Slika 19.14 Hausdorfova dimenzija urađena na osnovu SEM slika mikrostrukture adheziva EVA/PMMA i *s*-EVA/PMMA

Primenom morfološkog filtera Euklidske mape rastojanja, na SEM slike mikrostrukture adheziva (Slika 19.12) dobija se vizualizacija glavnih vezivnih elemenata u mikrostrukturi materijala, Slika 19.15. Ovako dobijene slike pokazuju da je veća gustina mreže prisutna kod *s*-EVA/PMMA. Veća gustina mreže doprinosi stabilizaciji napona i ravnomernoj raspodeli po materijalu. S obzirom da Euklidska mapa rastojanja predstavlja linijski centar mase, Slika 19.15 pokazuje grupacije materijala i njegovu raspoređenost po površini. Polimerna blenda *s*-EVA/PMMA nema veliki broj grupacija kao fizička polimerna blenda i na taj način pokazuje uniformnost mikrostrukture.



Slika 19.15 Euklidska mapa rastojanja urađena na osnovu SEM slika mikrostrukture adheziva EVA/PMMA i s-EVA/PMMA

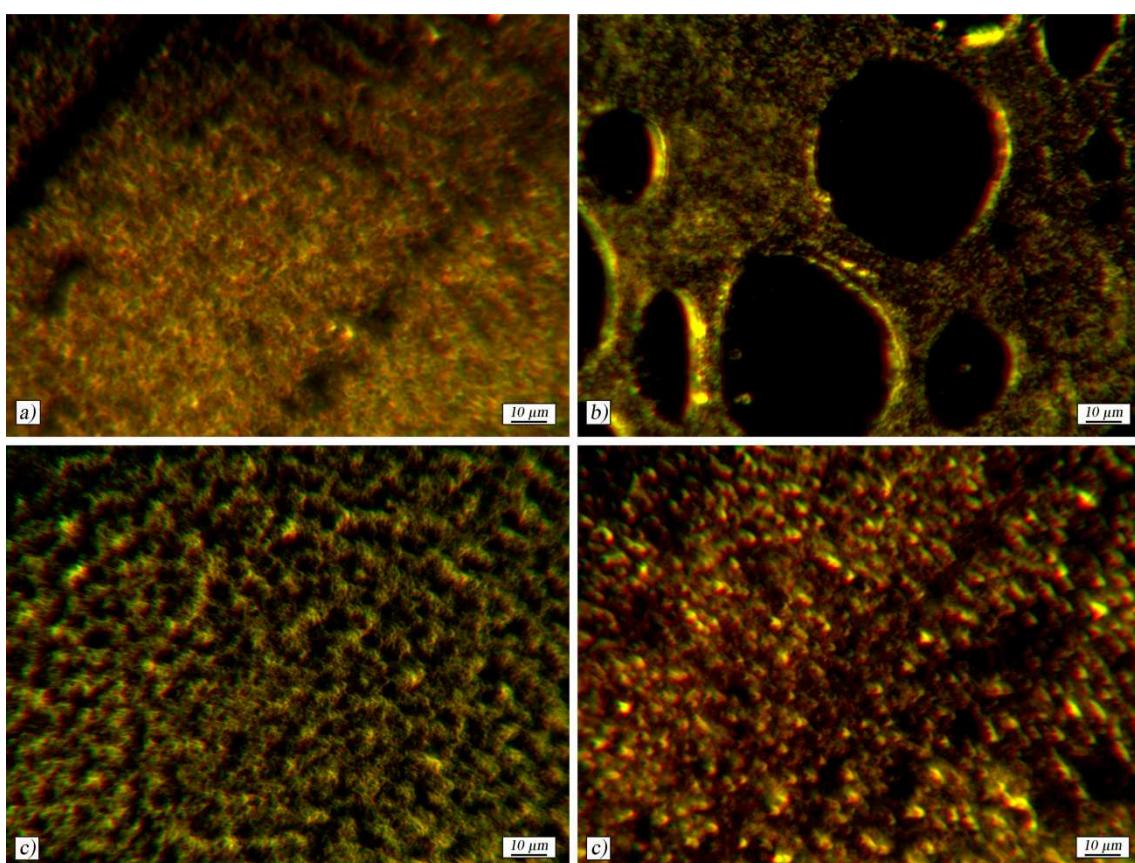
Da bi se utvrdilo koliko je ravan poprečni presek urađena je mapa mikrostrukture, Slika 19.16. Naznačena površina je važna, radi dobijanja što realnijih proračuna kontaktne površine između adheziva i ravne površine optičkog vlakna. Slika 19.16 pokazuje da su postignuti ravni preseci adheziva. Vrednosti srednjih prečnika su korišćeni u numeričkoj simulaciji u cilju proučavanja uticaja veličine pora na adheziju.



Slika 19.16 Površinska mapa mikrostrukture za : a) fizičku polimernu blendu, i b) s-EVA/PMMA

Slike tamnog polja mogu vrlo efikasno da prikažu morfološke karakteristike strukture očvrslih tankih filmova iz rastvora polimera, Slika 19.17. Ometanje propuštene svetlosti od uzorka je prevaziđeno korišćenje narandžastog staklenog barijernog filtera (OG1) koji odbija svetlost talasnih dužina ispod 500 nm. Može se uočiti glatka morfologija za Elvax 410 što govori o slabijoj tendenciji ka stvaranju

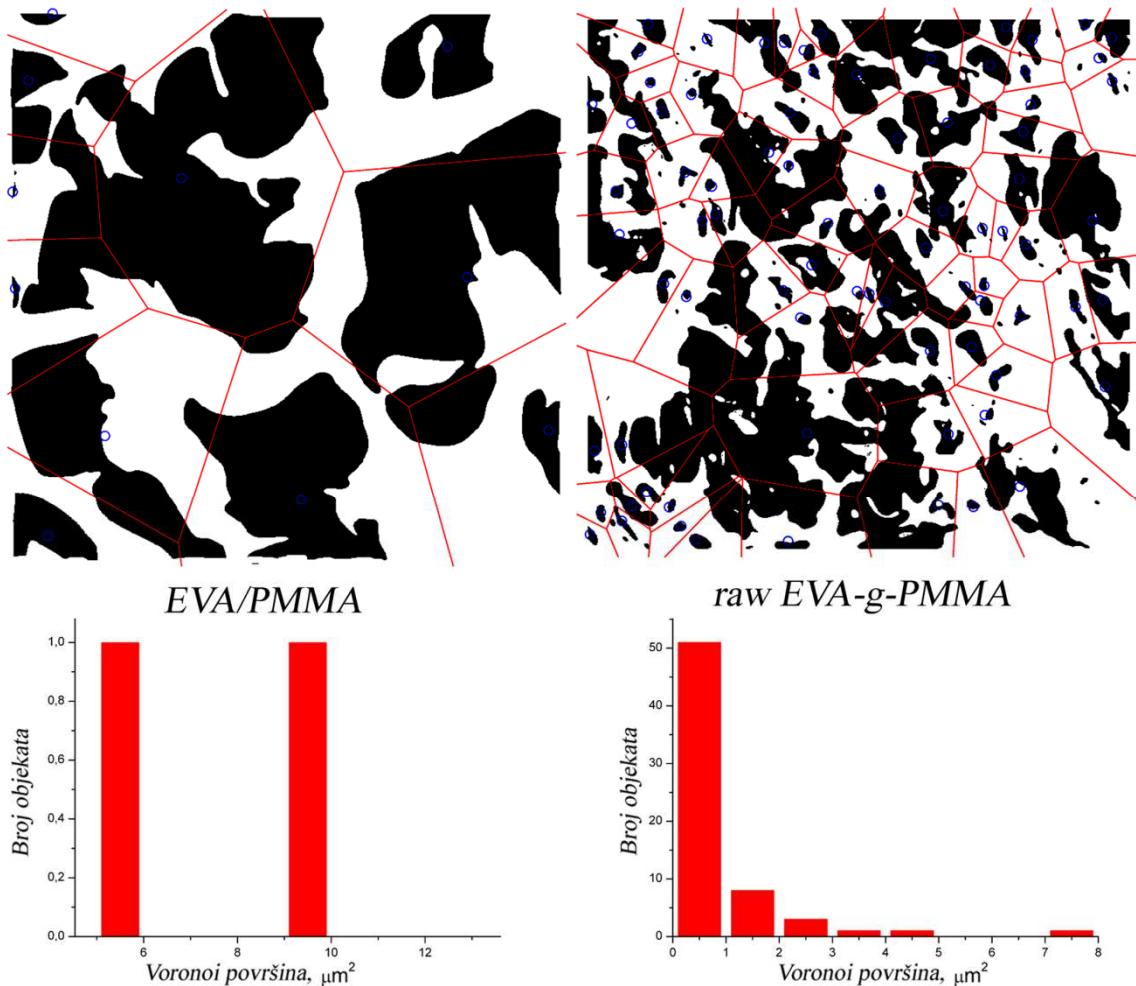
agregata, Slika 19.17a. Fizička polimerna blenda EVA/PMMA pokazuje vidljivu faznu separaciju koja je već uočena u procesu očvršćavanja rastvora polimera, te je na ovaj način lakše utvrditi tip polimera koji određuje svaku polimernu fazu. Svetla faza vidljiva za Elvax 410 je takođe prisutna i u uzorku EVA/PMMA, sada kao svetlo okruženje PMMA tamnih delova, Slika 19.17b. Zarobljene i usamljene svetle čestice unutar tamnih PMMA faza a pripadaju EVA kopolimeru su prisutne usled povećane brzine očvršćavanja i nekompatibilnosti. Uniformno raspoređivanje faza je omogućeno u slučaju *s*-EVA/PMMA gde je homopolimer PMMA uniformno raspoređen po celoj površini, Slika 19.17c. Prečišćen EVA-g-PMMA (Slika 19.17d) ima morfologiju sličnu morfologiji EVA kopolimera osim povećane veličine agregiranih polimernih lanaca, što povrđuje rezultate viskozimetrije koji govore da PMMA polimer ima izraženiju tendenciju ka agregiranju polimernih lanaca.



Slika 19.17 Slike tamnog polja uz korišćenje barijernog filtera OG1, koje prikazuju film iz rastvora debljine 20 μm za: a) Elvax 410, b) EVA/PMMA, c) *s*-EVA/PMMA, i d) EVA-g-PMMA kalemljeni polimer

19.7.2 Voronojevi dijagrami i Delanijeva triangulacija u karakterizaciji pora adheziva

Kada se analizom slike prepoznaju objekti (u ovom slučaju pore) moguće je odrediti koordinate njihovih centara koje se koriste za karakterizaciju putem Voronojevog dijagrama i Delanijeve triangulacije. Voronojev region predstavlja površ koju zauzima centar svake pore i što je ta površ manja i učestalija, tim će raspodela primjenjenog napona biti bolja. Kod fizičke polimerne blende, može se videti da su Voronojeve površi jako velike i zbog algoritma koji isključuje granične površine, za analizu preostaju samo dve daleko veće površi od površi prisutne kod *s*-EVA-g-PMMA, Slika 19.18. Modifikovana blenda ima najveću koncentraciju objekata sa površinama ispod $1 \mu\text{m}^2$. Ova analiza nam govori da pore kod modifikovane blende pokrivaju ravnomerno celu površinu adheziva a time omogućavaju efikasniju raspodelu napona.



Slika 19.18 Voronojevi dijagrami koji predstavljaju Voronojeve površi sa centrima koji odgovaraju porama u adhezivima na bazi EVA/PMMA i *s*-EVA/PMMA

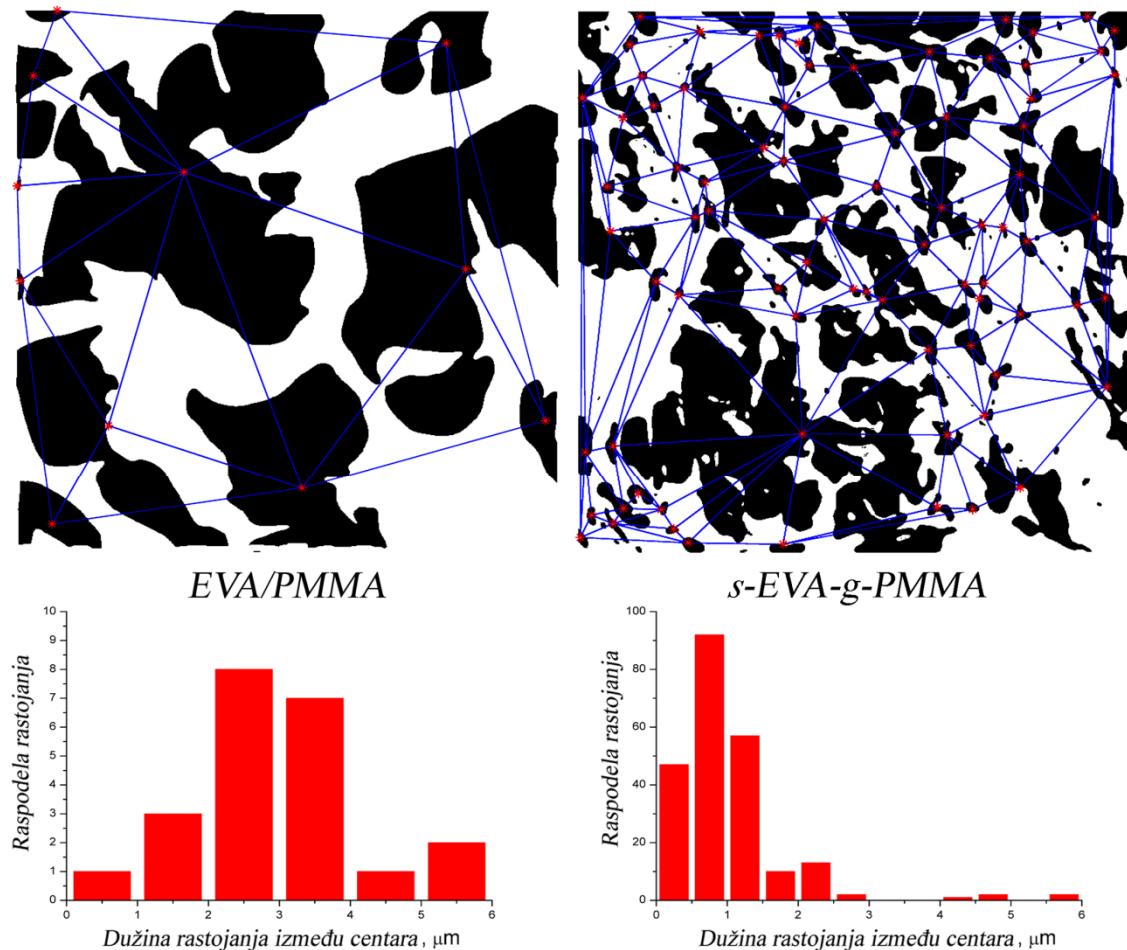
Opisni parametri raspodele Voronojevih površi prikazanih u Tabela 19.3 pokazuju da centri pora modifikovane polimerne blende *s*-EVA/PMMA obuhvataju manje Voronojeve površi što predstavlja bolju raspodelu i uniformnost. Granične Voronojeve površi se odbacuju jer se formiraju na osnovu ivice slike a ne centra pora. Izgled histograma za EVA/PMMA adheziv onemogućuje određivanje simetrije (*Skewness*) i oštchine raspodele (*Kurtosis*), dok *s*-EVA/PMMA pokazuje uniformnost sa koncentrisanjem Voronojevih površi što se ogleda u oštini i simetriji histograma.

Tabela 19.3 Podaci opisne statistike distribucije Voronojevih površi

	N (X)	X	St. dev.	Varijansa	Σ	Simetrija	Kurtosis	Min.	Max.
gb*	65	0,90	1,10	1,20	58,37	3,73	16,73	0,12	0,59
pb	2	7,58	2,67	7,15	15,15	--	--	5,69	7,58

* gb – *s*-EVA-g-PMMA; pb – EVA/PMMA

Delanijeva triangulacija omogućava merenje rastojanja između centara pora čime se, takođe, karakteriše uniformnost pora. Rastojanja kod fizičke polimerne blende su dva i više puta veća od rastojanja kod modifikovane blende, Slika 19.19. Mogu se primetiti i veća rastojanja kod modifikovane blende, koja su u ovom slučaju prisutna usled ivičnih povezivanja pora što veštački povećava rastojanja.



Slika 19.19 Delanijeva triangulacija u cilju izračunavanja rastojanja između centara pora u adhezivima EVA/PMMA i s-EVA-g-PMMA

Opisni parametri raspodele Delanijevih rastojanja prikazani u Tabela 19.4 pokazuju da centri pora modifikovane blende s-EVA-g-PMMA su na tri puta manjem rastojanju nego kod fizičke polimerne blende EVA/PMMA što predstavlja bolju raspodelu i uniformnost. Simetrija (*eng. Skewness*) i oštRNA raspodele (*eng. Kurtosis*) fizičke polimerne blende EVA/PMMA su veoma niske zbog istog broja kako većih tako i

manjih rastojanja, dok s-EVA-g-PMMA pokazuje uniformnost sa koncentrisanjem podataka Delanijevih rastojanja što se ogleda u oštrini i simetriji histograma.

Tabela 19.4 Podaci opisne statistike distribucije rastojanja između centara pora

	N (X)	X	St. dev.	Varijansa	ΣX	Skewness	Kurtosis	Min.	Max.
gb	226	1,03	0,80	0,64	232,63	3,11	13,50	0,16	5,78
pb	22	2,90	1,15	1,31	63,91	0,22	-0,36	0,91	5,09

* gb – s-EVA-g-PMMA; pb – EVA/PMMA

19.8 DSC analiza adheziva na bazi EVA/PMMA blende

Diferencijalna skenirajuća kalorimetrija za sve uzorce je izvedena na filmovima koji su pripremljeni iz rastvora toluena. Prisustvo rastvarača može značajno da utiče na temperaturu ostakljivanja adheziva, T_g , u zavisnosti od koncentracije zaostalog rastvarača i debljine filma. Jake interakcije između polimera, rastvarača i supstrata prilikom izlivanja filma, onemogućavaju pokretljivost polimera i difuzivnost rastvarača iz filma. Temperatura ostakljivanja PMMA filma iz toluena je 20 °C do 35 °C niža nego vrednost granula polimera, i kao takav se može podvrgnuti temperaturnom tretmanu na ~120 °C (iznad temperature T_g) kako bi se povratila vrednost temperature prelaza za PMMA film [179].

S obzirom na to da su polimerni rastvori korišćeni kao adhezivi, gde visoka T_g nije ni poželjna, DSC analiza je izvedena na filmovima bez prethodnog temperaturnog tretmana na temperaturama iznad T_g . Molekuli rastvarača koji ostaju zarobljeni unutar filma, smanjuju α relaksaciju efektom plastifikatora [180].

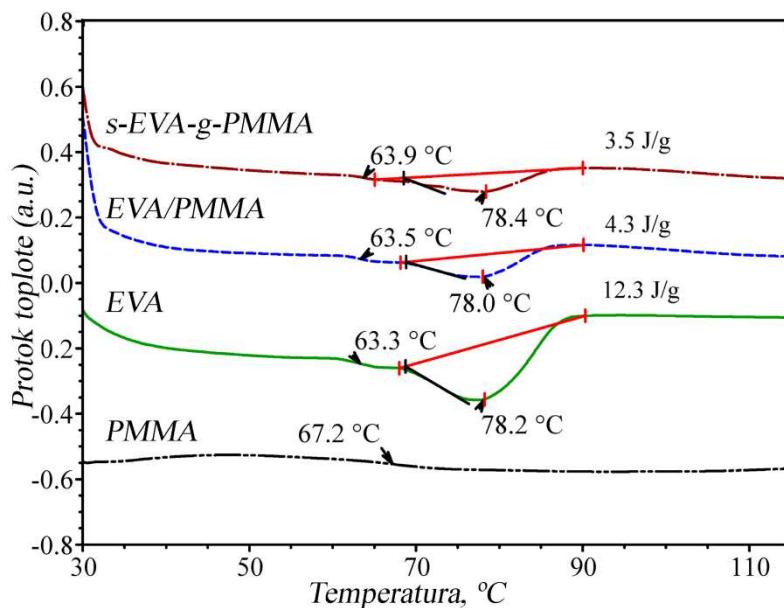
Temperatura prelaza iz staklastog stanja, T_g , nemodifikovanih PMMA granula iznosi 101,2 °C [181]. Zaostali toluen smanjuje T_g poli(metil metakrilata) za 34 °C pokazujući prelaz na temperaturi 67,2 °C, Slika 19.20. S obzirom na to da je ova vrednost u intervalu topljenja kristala EVA kopolimera, dolazi do preklapanja T_g od PMMA te iz tog razloga nije vidljiva na DSC dijagramu u polimernim blendama na bazi EVA/PMMA. Uočava se endoterman prelaz na oko 63 °C, a predstavlja topljenje etilenskih kristaliničnih segmenata u EVA kopolimeru [182].

Endoterman pik je tipičan za kristalno topljenje etilenskih segmenata EVA kopolimera [183]. DSC temperatura topljenja EVA filma je 78,2 °C. Na osnovu ovih entalpija je moguće određivanje kristaliničnosti polimera, korišćenjem entalpije 293,6 J/g za 100% kristaliničan polietilen (PE). Izračunata vrednost kristaliničnosti

$\chi_c(\%)$ za EVA kopolimer iznosti 4,2%, za fizičku polimernu blendu 1,5% i za modifikovanu polimernu blendu 1,2% prema jednačini 9 [184]:

$$\chi_c(\%) = \frac{\Delta H_m}{\Delta H_{100}} \cdot 100\% \quad (19.15)$$

Dodatak PMMA smanjuje entalpije endotermnih prelaza, smanjujući pritom stepen kristaliničnosti koji utiče i na mehanička svojstva i mikrostrukturu [185].

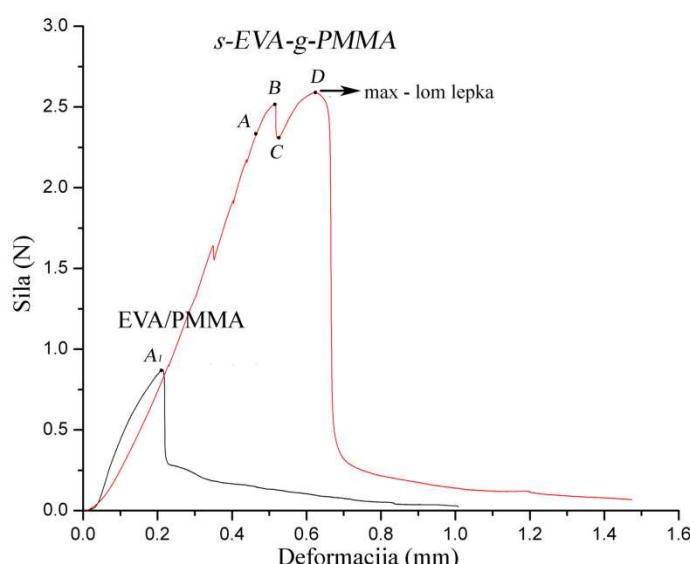


Slika 19.20 DSC krive za filmove iz rastvora: PMMA, EVA, EVA/PMMA fizičku blendu i modifikovanu blendu *s*-EVA-g-PMMA

19.9 Određivanje mikro i nanomehaničkih svojstava adheziva na bazi EVA/PMMA polimernih blendi

Optička vlakna spojena dobijenim adhezivima na bazi EVA/PMMA polimernih blendi su podvrgnuta adhezivnom testu na mehaničkoj kidalici za dobijanje uvida u adhezivnost svakog. Dijagram modifikovane polimerne blende *s*-EVA-g-PMMA, Slika 19.21, pokazuje prisutan mehanizam tokom adhezivnog testa. Od nultog položaja do tačke A, blenda se ponaša kao čvrsto elastično telo, gde tačka A predstavlja opterećenje koje odgovara granici proporcionalnosti. Tačka B predstavlja opterećenje koje odgovara tački popuštanja i početku plastičnih deformacija. Region od tačke B do C je granica između elastične i plastične deformacije, gde je interval B-D region plastične deformacije. Nakon tačke C, počinje uređenje i orijentacije bočnih polimernih lanaca,

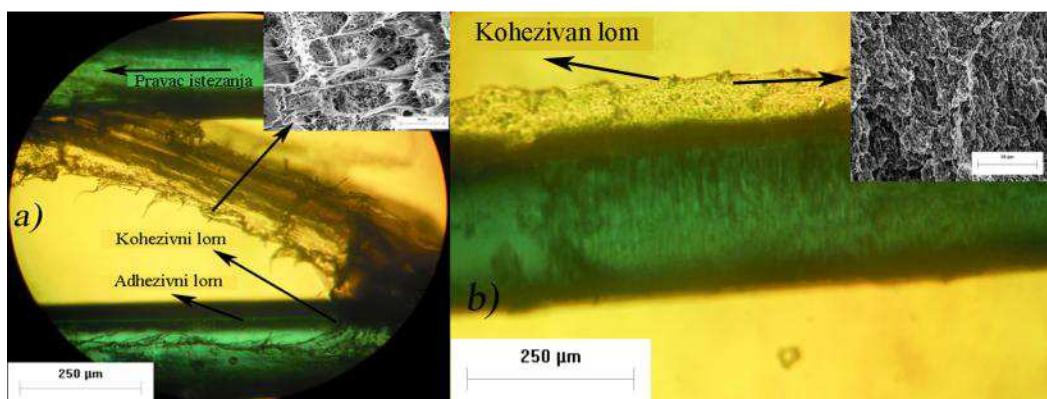
posle čega dolazi do maksimalnog izduženja i popuštanja veza u polimeru a samim tim dolazi i do kidanja. Maksimalne sile fizičke polimerne blende EVA/PMMA i *s*-EVA-g-PMMA su 0,87 N i 2,6 N. Između polarnih acetatnih grupa EVA kopolimera i akrilnih grupa PMMA postoje elektrostatičke interakcije u fizičkoj polimernoj blendi [186]. U ovom slučaju, EVA kopolimer ima ulogu plastifikatora. EVA povećava fleksibilnost krtog PMMA, i ponaša se kao lubrikant koji dozvoljava klizanje polimernih lanaca. Rezultat ovog efekta se vidi na dijagramu adhezivnog testa, gde adheziv sa fizičkom blendom popušta na znatno nižim silama. Maksimalno opterećenje u *s*-EVA-g-PMMA adhezivu poboljšava se više od dva puta u odnosu na EVA/PMMA za iste geometrijske parametre uzorka [187, 188]. EVA-g-PMMA ima ulogu kompatibilizera koji favorizuje interakcije između EVA i PMMA polimera, poboljšavajući mehanička i adhezivna svojstva blende [189].



Slika 19.21 Ispitivanje adheziva za optička vlakna na bazi: a) fizičke polimerne blende EVA/PMMA, i b) *s*-EVA-g-PMMA

Mehanizam ojačavanja je povezan sa prisustvom pora malih dimenzija, koje apsorbuju značajnu količinu energije i ometaju prostiranje loma kroz adheziv [190]. Dugi polimerni lanci ili kalemljeni polimeri sa efektom kompatibilizacije doprinose jačim privlačnim silama, a samim tim i doprinose dobijanju materijala sa poboljšanim mehaničkim svojstvima.

Rezultati mikromehaničkih svojstava su usaglasnosti sa rezultatima karakterisanja mikrostrukture. Mikrostruktura adheziva utiče i na tip adhezivnog popuštanja, Slika 19.22. Za fičiku polimernu blendu, u pitanju je kombinovani adhezivno-kohezivni lom, gde se popuštanje odigrava i u adhezivu i u spoju sa optičkim vlaknom, Slika 19.22a. Za *s*-EVA-g-PMMA, prisutan je samo kohezivni tip popuštanja adheziva, gde se javlja strukturni lom u samom adhezivu, koji je rezultat uticaja mikrostrukture na prostiranje loma, Slika 19.22b. Mikrostruktura *s*-EVA-g-PMMA omogućava bolju adhezivnost te je s toga jačina veze optičko vlakno-adheziv veća od sila unutar samog adheziva. Dobra hemijska kompatibilnost doprinosi boljoj adheziji. Modifikovanje polimerne blende procesom kalemljenja polimera rezultira većem doprinisu akrilatnih grupa koje dolaze do kontaktne površine sa optičkim vlaknom, omogućavajući dobru adheziju.

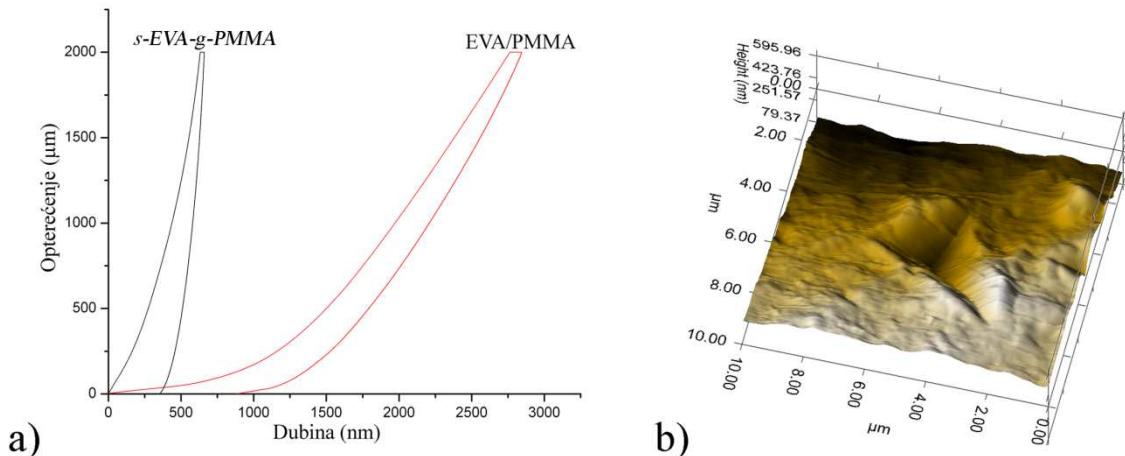


Slika 19.22 Optička vlakna nakon ispitivanja adhezivnosti, snimljena na optičkom mikroskopu: a) EVA/PMMA fizička blenda i b) *s*-EVA-g-PMMA

Tip adhezivnog loma se može objasniti i dobijenom hemijskom strukturu koja je dobijena modifikacijom kalemljenjem polimera. Fizička polimerna blenda je samo smeša dva polimera, gde se EVA ponaša kao plastifikator koji omogućava lako klizanje PMMA lanaca tokom adhezivnog testa, koji rezultira u kombinovanom adhezivno-kohezivnom lomu sa niskom maksimalnom silom. Uplitanja (fizička umreženja) stabišu napon i doprinose ojačanju strukture kod adheziva *s*-EVA-g-PMMA.

Informacije o nanomehaničkim svojstvima dobijenih adheziva su dobijene iz testa nanoindentacije, Slika 19.23. Adheziv *s*-EVA-g-PMMA pokazuje tvrdoću 0,26 (0,02) GPa i redukovani modul elastičnosti E_r 4,47 (0,69) GPa dok je za fizičku blendu tvrdoća 0,02 (0,01) GPa i redukovani modul elastičnosti 0,16 (0,02) GPa. Uzorak fizičke

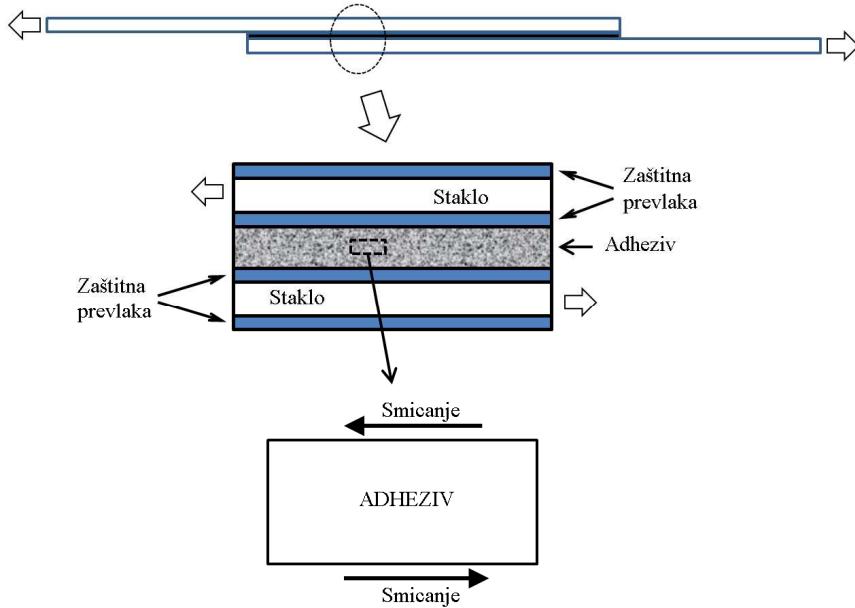
polimerne blende poseduje pore većih dimenzija, što smanjuje nanomehanička svojstva, dok fizička umreženja kod polimerne blende sa kalemljenim polimerom doprinose znatnom poboljšanju nanomehaničkih svojstava. Nanomehanička svojstva u velikoj meri zavise od hemijskih veza koje su prisutne u adhezivu. Slabe interakcije PMMA i EVA polimernih lanaca omogućavaju lako klizanje lanaca na nano skali, čime se dobija 13 puta manja tvrdoća i 28 puta manji redukovani modul elastičnosti.



Slika 19.23 (a) Dijagrami nanoindentacije dobijenih adheziva i (b) ubod nanoindentera na površini *s*-EVA-g-PMMA

19.10 Metoda konačnih elemenata u analizi mikromehaničkih svojstava polimernih blendi EVA/PMMA

Modeli konačnih elemenata su formirani za eksperimentalno testirane adhezive: fizičku i *s*-EVA-g-PMMA. Materijali se razlikuju i po mehaničkim svojstvima i zapreminskoj strukturi, tj količine i veličine pora. Analizirani segment adheziva, Slika 19.24, izložen je smicanju u skladu sa eksperimentalnom postavkom [191].



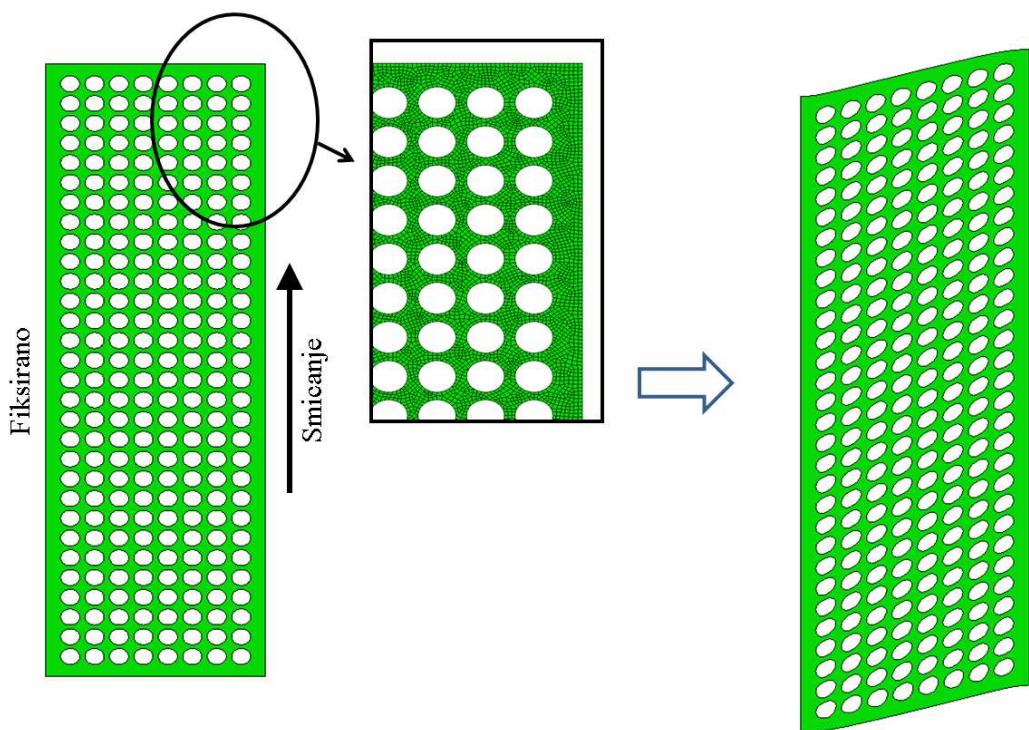
Slika 19.24 Karakterističan deo adheziva analiziran u numeričkom modelu u cilju dobijanja raspodele napona u adhezivu u zavisnosti od njegove strukture i svojstava

Model konačnih elemenata sa porama je prikazan na slici 19.25, sa šemom zadatih graničnih uslova i detaljnom slikom dela sa mrežom konačnih elemenata. Navedena slika predstavlja i deformisano stanje modela izloženog smicajnom naprezanju, koje je primenjeno na model sa ukleštenjem na jednom kraju i zadatim pomerajem na drugoj strani. Slika 19.25 predstavlja adhezivnu celiju sa slobodnom gornjom i donjom površinom, koje zapravo u realnosti i nisu slobodne, tako da bi pomenuti granični uslovi bili najispravniji u slučaju modelovanja kompletног adhezivnog spoja. U ovoј studiji, glavni predmet proučavanja nije bilo čisto smicanje, već proučavanje mikromehaničkog ponašanja adheziva EVA/PMMA i *s*-EVA-g-PMMA. Kako bi se smanjio uticaj slobodnih površina, korišćen je pravougaoni oblik adhezivne celije.

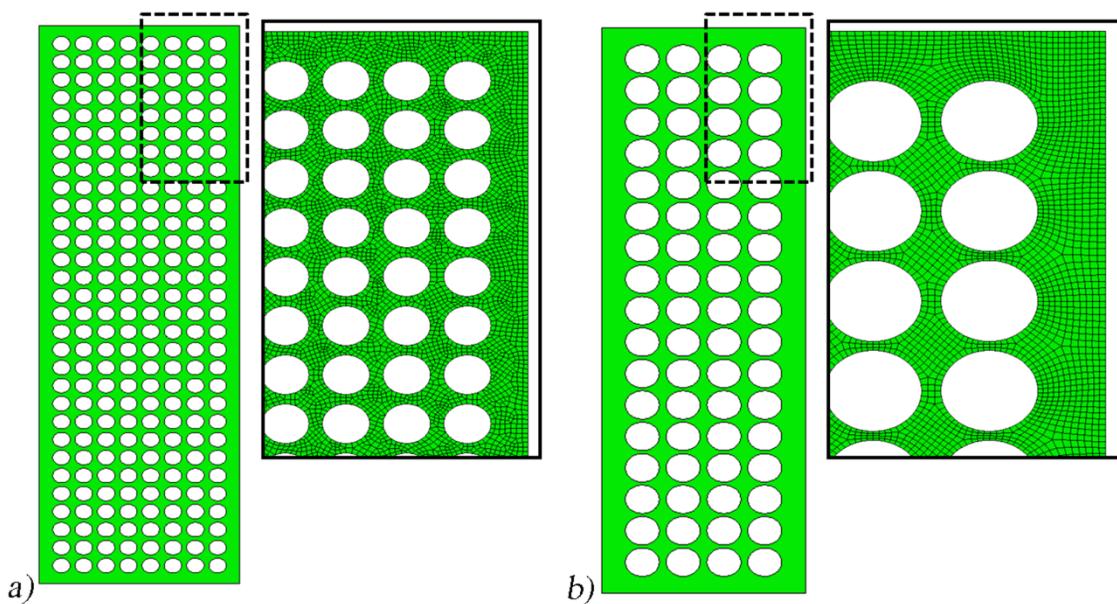
Modeli koji odgovaraju adhezivima *s*-EVA-g-PMMA i EVA/PMMA su prikazani na slici 19.25. Iako je poroznost poprilično bliska (srednje vrednosti za *s*-EVA-g-PMMA je 42% i za fizičku blendu 55%), značajni uticaj ima srednji prečnik pora (srednje vrednosti su: 0,26 i 0,55 μm , datim redom), Tabela 19.1. Ovi podaci su dobijeni analizom SEM slika, i korišćeni su za formiranje geometrije modela.

Geometrije modela su formirane korišćenjem Python skripti sa zadatim parametrima (poroznost/prečnik pore) sa mrežom CPE4 konačnih elemenata u Abaqusu (četvoročvorni dvolinerani četvorougaoni elementi ravne deformacije sa punom

integracijom). Simulacija je izvedena u opštem statičkom koraku, imajući u vidu da su eksperimentalni testovi izvedeni pod kvazi-statičkim uslovima.



Slika 19.25 Model konačnih elemenata poroznih adheziva izloženih smicanju



Slika 19.26 Korišćeni modeli konačnih elemenata za: a) *s*-EVA-g-PMMA i
b) EVA/PMMA

Pored različite strukture navedena dva adheziva na bazi polimerne blende EVA/PMMA, Slika 19.26, i mehanička svojstva ovih materijala se takođe razlikuju, kako zbog različitih udela komponenti tako i zbog različitog načina pripreme. Svojstva materijala su dobijena korišćenjem pravila za smeše blendi – Ekvivalentni model kutije (Equivalent Box Model (EBM) sa jednačinama za modul elastičnosti (E_b) i napona popuštanja (S_b) za binarne polimerne blende [192]:

$$E_p = (E_1 \nu_{1p} + E_2 \nu_{2p}) / \nu_p; \quad (19.16)$$

$$E_s = \nu_p / [(\nu_{1s}/E_1 + \nu_{2s}/E_2)]; \quad (19.17)$$

$$E_b = E_p \nu_p + E_s \nu_s \quad (19.18)$$

$$S_b = (S_1 \nu_{1p} + S_2 \nu_{2s}) + A S_1 \nu_s \quad (19.19)$$

gde su E_p i E_s moduli u paralelnoj i serijskoj vezi modela EBM. Zapreminske udeli svake komponente se označavaju sa ν_{ij} , za paralelnu vezu (indeks $j=p$) a u serijskoj vezi (indeks $j=s$) su vezi kao što sledi:

$$\nu_{1p} = [(\nu_1 - \nu_{1cr}) / (\nu_1 - \nu_{1cr})]^{t_1}; \quad (19.20)$$

$$\nu_{2p} = [(\nu_2 - \nu_{2cr}) / (\nu_2 - \nu_{2cr})]^{t_2}; \quad (19.21)$$

$$\nu_p = \nu_{1p} + \nu_{2p}; \quad \nu_s = \nu_{1s} + \nu_{2s}; \quad \nu_1 = \nu_{1p} + \nu_{1s}; \quad (19.22)$$

$$\nu_2 = \nu_{2p} + \nu_{2s}; \quad (19.23)$$

$$\nu_1 + \nu_2 = \nu_p + \nu_s = 1 \quad (19.24)$$

gde su $\nu_{cr} = 0.156$ i $t = 1.8$ univerzalne konstante [193]; indeks $i=1$ je za EVA komponentu a $i=2$ za PMMA komponentu; A je udeo međupovršinskog razdvajanja koji ima vrednosti od 0 do 1. Kada je međupovršinska adhezija slaba, tako da se dešava potpuno razdvajanje između faza u serijskoj vezi, tada se za A uzima vrednost 0 za napon tečenja. Jaka međupovršinska adhezija prenosi napon između konstituenata bez pojave razdvajanja između faza, pa je tada $A=1$ [194].

Fizička polimerna blenda EVA/PMMA ima veoma slabe interakcije konstituenata usled njihove nemešljivosti, te je prepostavljena niska vrednost za parametar A , $A=0,1$. Reakcija kalemljenja je primenjena u cilju poboljšanja mešljivosti polimera što se i dokazalo postizanjem većih sila zatezanja u eksperimentalnim rezultatima, te je s toga usvojeno da je $A=0,5$, što je korišćeno u proračunima za napon popuštanja za adheziv *s*-EVA-g-PMMA.

Mehanička svojstva polaznih polimera, korišćena u proračunima su: moduli elastičnosti $E_1(\text{EVA})=33 \text{ MPa}$ i $E_2(\text{PMMA}) = 2\text{GPa}$, dok je Poissonov koeficijent 0,35 (koji je isti za oba polimera) [195], i naponi popuštanja $S_1(\text{EVA})= 22 \text{ MPa}$ [196], $S_2(\text{PMMA})= 98 \text{ MPa}$ [197].

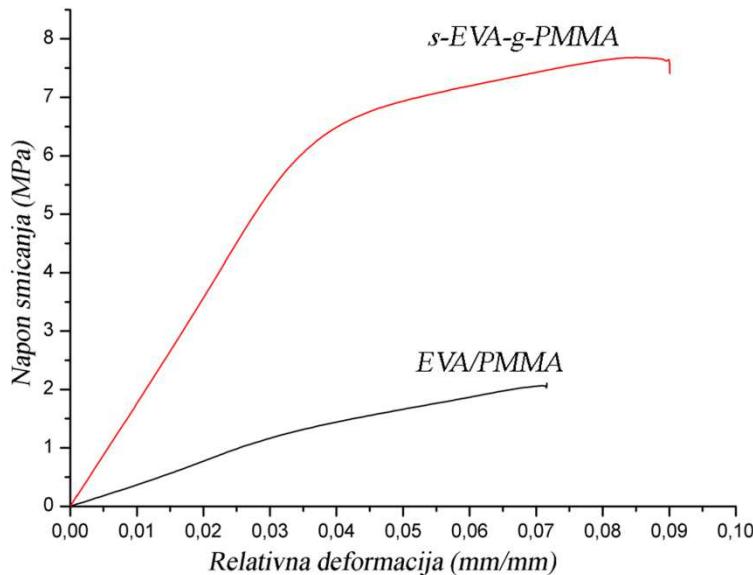
Izračunate vrednosti svojstava polimernih blendi su: za module elastičnosti $E_b(\text{EVA/PMMA}) = 443 \text{ MPa}$, $E_b(\text{EVA-g-PMMA}) = 1092 \text{ MPa}$; a za napon popuštanja $S_b(\text{EVA/PMMA}) = 25 \text{ MPa}$, $S_b(\text{EVA-g-PMMA}) = 57 \text{ MPa}$.

Svojstva fizičke polimerne blende su veoma bliska svojstvima čistog EVA polimera. Adheziv EVA/PMMA sa 50% EVA kopolimera, skoro da i ne pokazuje interakcije između EVA i PMMA polimera, tako da je uticaj mehaničkih svojstava homopolimera PMMA praktično zanemarljiv.

U adhezivu *s*-EVA-g-PMMA usled prisustva kalemljenog polimera i manjeg udela EVA kopolimera, mešljivost je značajno poboljšana što rezultira u poboljšanju mehaničkih svojstava. Razlika u vezi EVA-PMMA je uzeta u obzir pri prepostavci za parametar A (vrednost 0,1 za jako slabu interakciju kod fizičke blende EVA/PMMA i 0,5 za polimernu blendu *s*-EVA-g-PMMA usled poboljšanih interakcija).

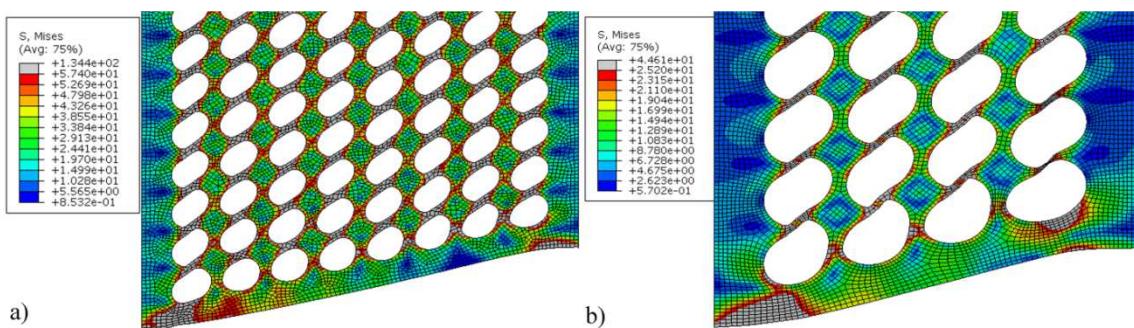
Može se zapaziti da je i smanjenje mehaničkih svojstava polimerne blende u odnosu na polazne polimere u skladu sa intervalima mehaničkih svojstava EVA/PMMA blendi za različit sadržaj konstituenata [198].

Zavisnost napona smicanja od relativne deformacije dobijen iz modela konačnih elemenata je prikazan na slici 19.27. Napon je dobijen deljenjem ukupne sile sa površinom izloženom na smicanje, dok je relativna deformacija dobijena deljenjem ukupnog pomeraja sa početnom dužinom bočne strane adhezivne celije. Odnos maksimalnog smicajnog napona za modifikovanu i fizičku blendu u MKE iznosi 3,72, dok je navedeni odnos maksimalnih sila (koje su proporcionalne maksimalnom naponu) u eksperimentalnim rezultatima 3,20. Iz izloženih rezultata numeričke analize, može se zaključiti da je razlika u mikromehaničkom ponašanju dva ispitivana adheziva proizvod i mehaničkih svojstava blende (vrednosti Jungovih modula i napona popuštanja) i mikrostrukture (srednjeg prečnika pore i poroznosti).



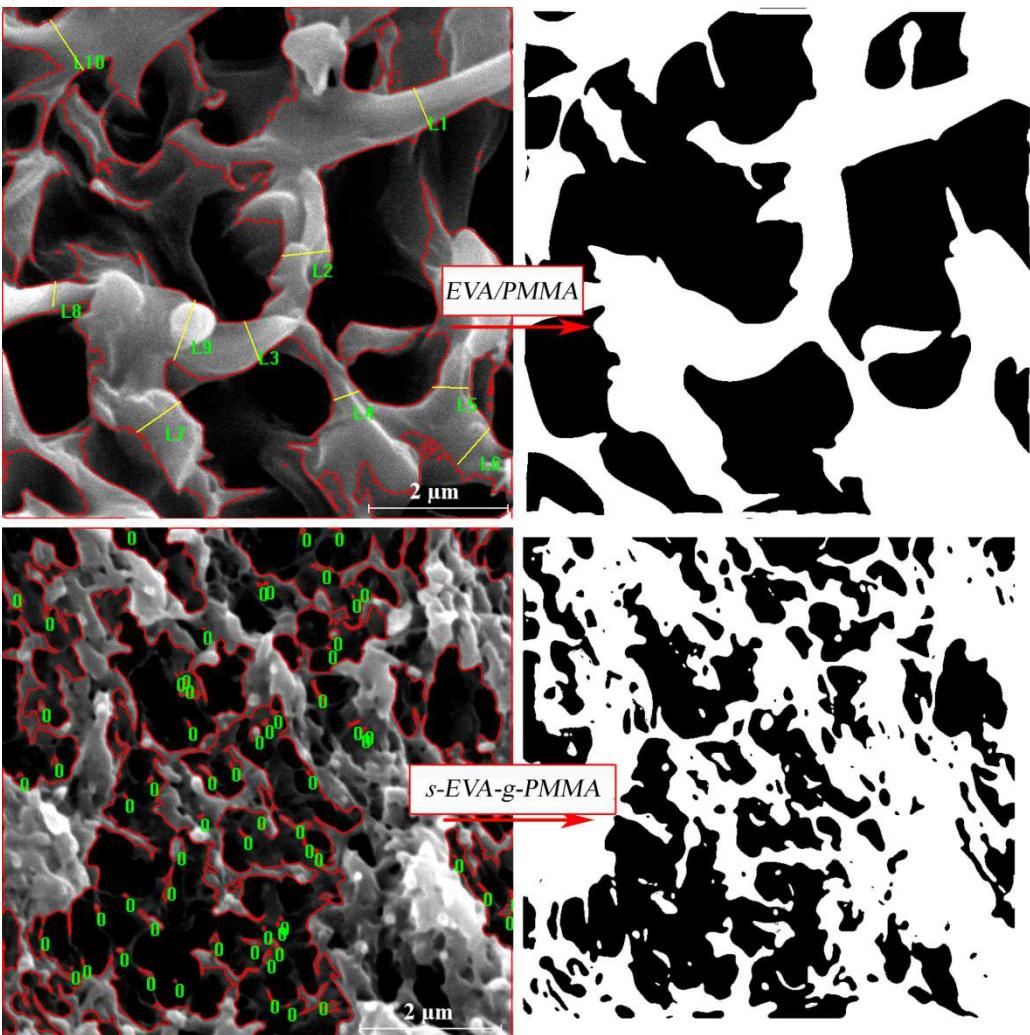
Slika 19.27 Dijagrami zavisnosti napona smicanja od relativne deformacije polimernih blendi EVA/PMMA i s-EVA-g-PMMA

Ekvivalentni Fon Misesov (*von Mises*) napon za oba modela je prikazan na slici 19.28. Maksimalne vrednosti napona na legendi je prilagođen naponu popuštanja ovih materijala. Iz polja napona se može videti da se tečenje dešava na sličnim lokacijama: u ligamentima između pora u donjem desnom uglu modela. Veće pore u fizičkoj blendi pokazuju značajnije deformacije, što je naglašenom drastičnom promenom oblika pora.

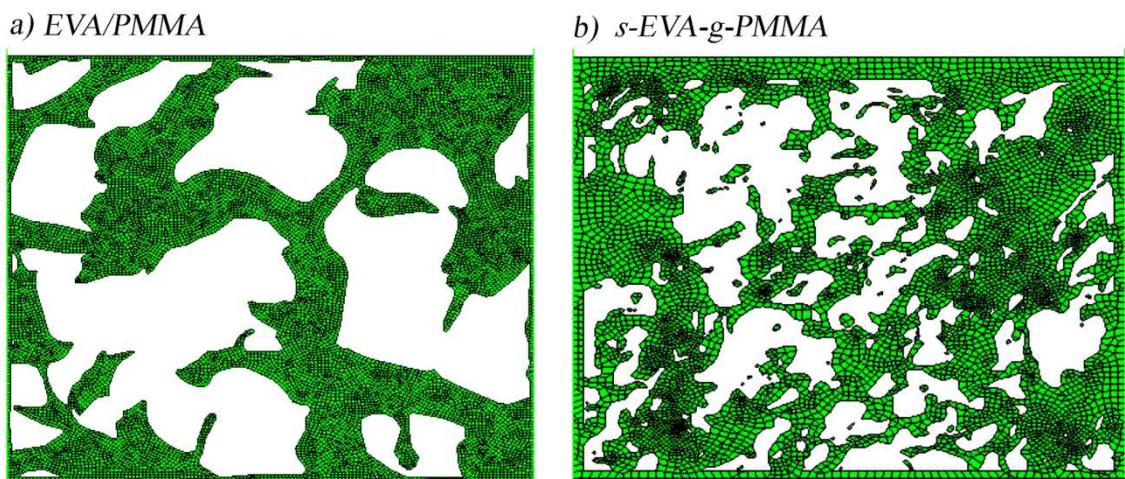


Slika 19.28 Raspodela ekvivalentnog fon Misesovog napona za:
a) s-EVA-g-PMMA i b) EVA/PMMA

U cilju određivanja uticaja realne strukture na ponašanje adheziva korišćene su Python skripte kojima su, prateći konture pora u maskama dobijenih iz analize slike, formirani delovi za numeričku simulaciju u Abaqusu, Slika 19.29.



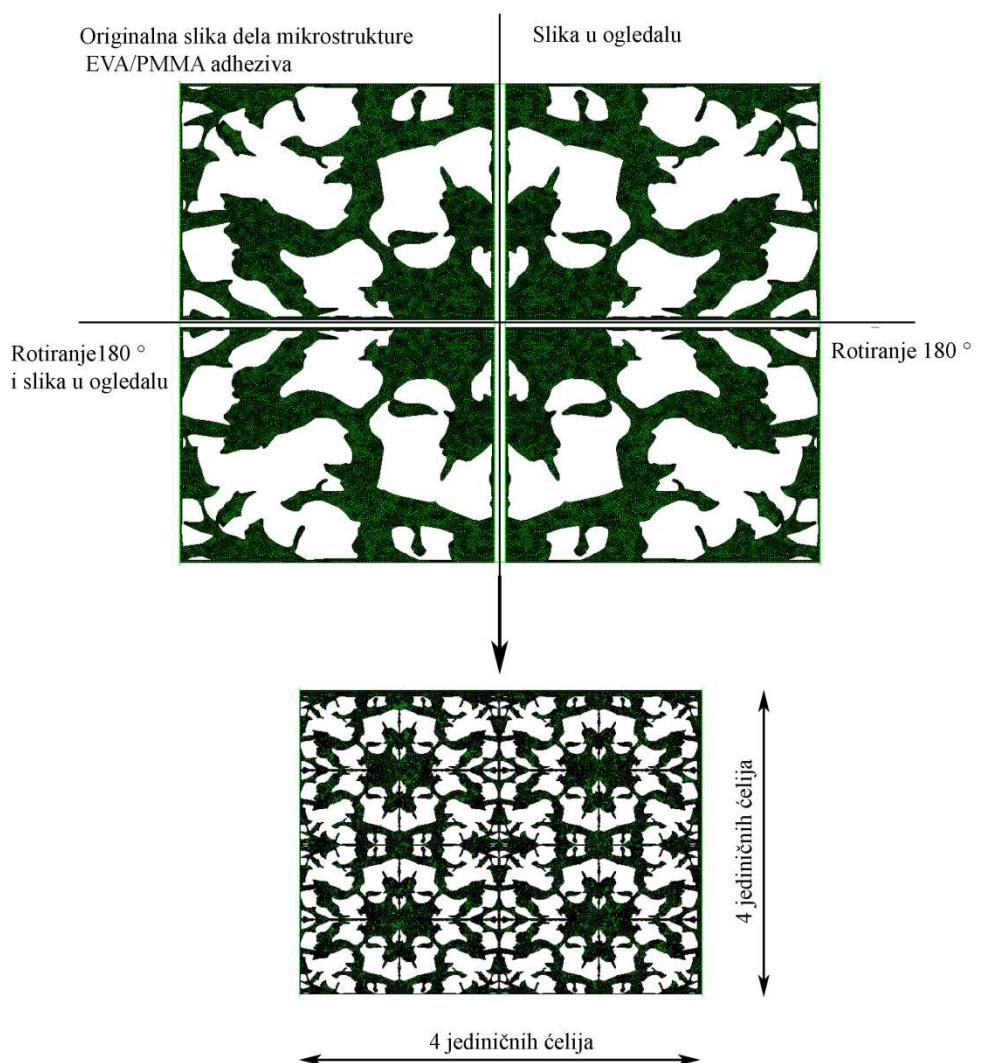
Slika 19.29 Maske dobijene iz analize slike koje su korišćene za uspostavljanje Python skripti za Abaqus u cilju formiranja realnih delova strukture za numeričku simulaciju



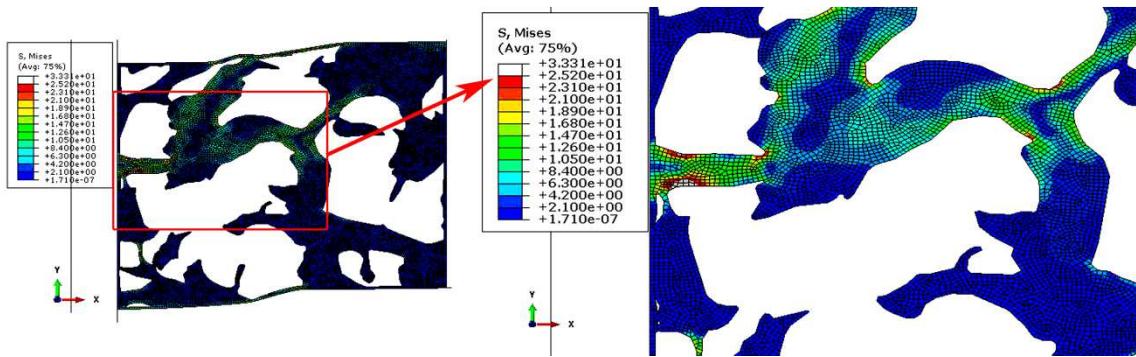
Slika 19.30 Mreža konačnih elemenata tipa CPE4 korišćenih u numeričkoj simulaciji realne strukture adheziva EVA/PMMA i *s*-EVA-*g*-PMMA

Kod ispitivanja adhezivne ćelije u obliku kvadratnog dela, usled postojanja slobodnih površina sa gornje i donje strane, može doći do odstupanja od eksperimentalnih rezultata jer bi takvi granični uslovi bili ispravni ukoliko se formira kompletan sklop optičkih vlakana sa adhezivom. Iz tog razloga, formiran je simetričan element „slika u ogledalu” gde je uspostavljena ćelija sa 4×4 jedinica kao što je prikazano na slici Slika 19.31.

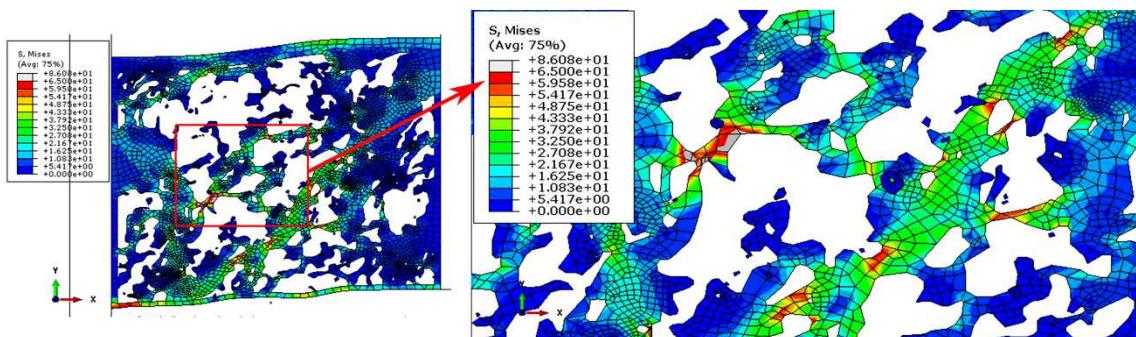
Prema slikama 19.32-19.34, može se videti da se javlja velika koncentracija napona u ligamentima između pora. Prema histogramima možemo videti da s-EVA-g-PMMA poseduje manje ligamente, ali oni ipak izdržavaju veće napone nego fizička blenda što bi nas vodilo zaključku da je od presudnog značaja raspodela i veličina pora.



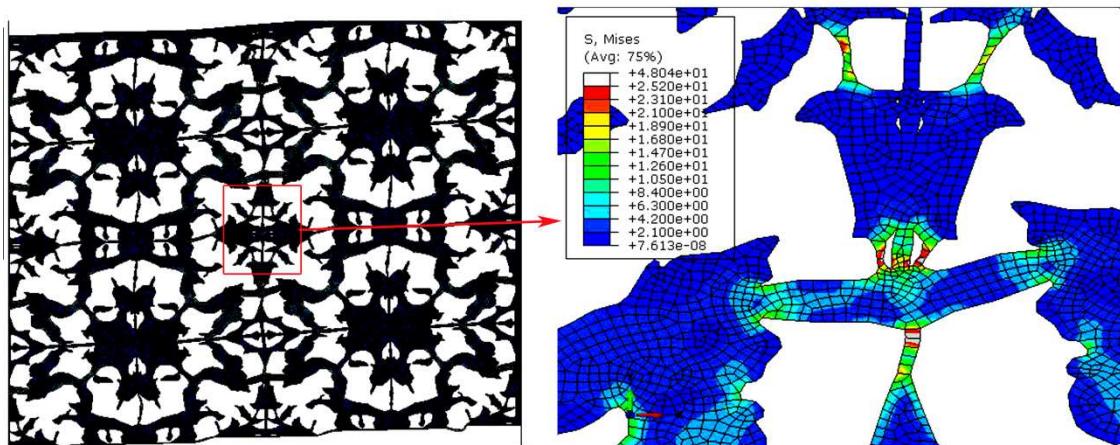
Slika 19.31 Formiranje geometrije iz realne strukture fizičke blende EVA/PMMA koja sadrži 4×4 jediničnih ćelija



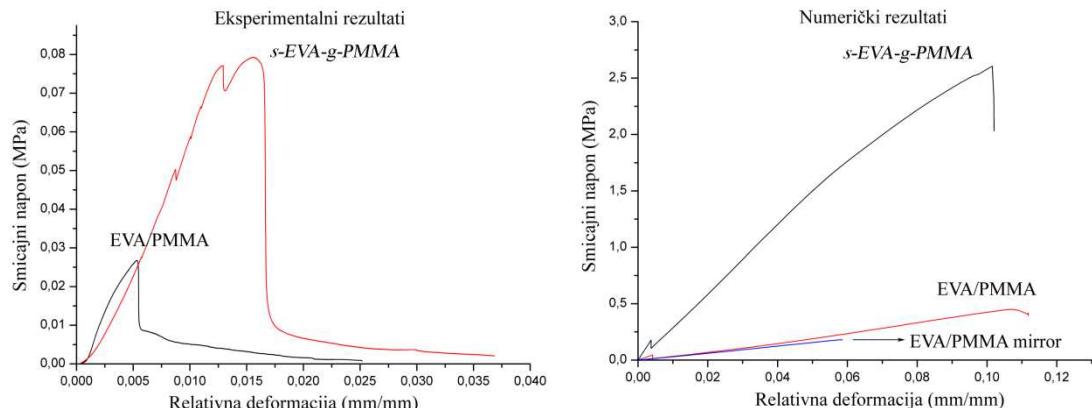
Slika 19.32 Deformisan oblik dela mikrostrukture fizičke polimerne blende
EVA/PMMA



Slika 19.33 Deformisan oblik dela mikrostrukture adheziva *s*-EVA-g-PMMA



Slika 19.34 Deformisan oblik dela mikrostrukture „mirror“ dela fizičke polimerne
blende EVA/PMMA

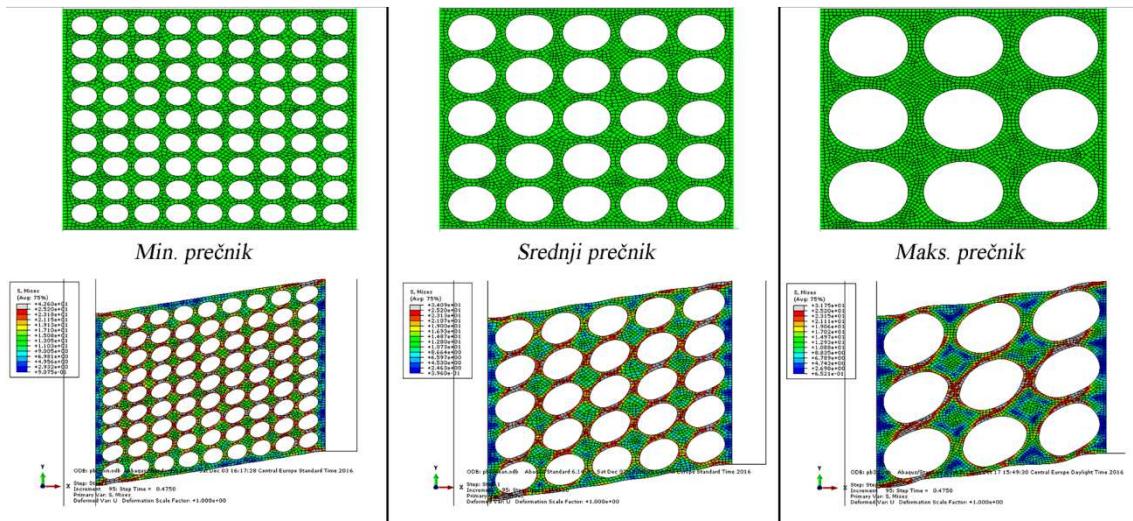


Slika 19.35 Poređenje eksperimentalnih i numeričkih rezultata

Odnos napona između eksperimentalnih i numeričkih rezultata vrlo je blizak, što pokazuje da poroznost adheziva igra značajnu ulogu u određivanju adhezivnih svojstava, Slika 19.35. Može se primetiti da elementi dela „slika u ogledalu” podnose skoro upola manji maksimalni napon, što bi značilo da su visoke vrednosti napona smicanja u numeričkom ispitivanju posledica ispitivanja adhezivne ćelije na mikroskali.

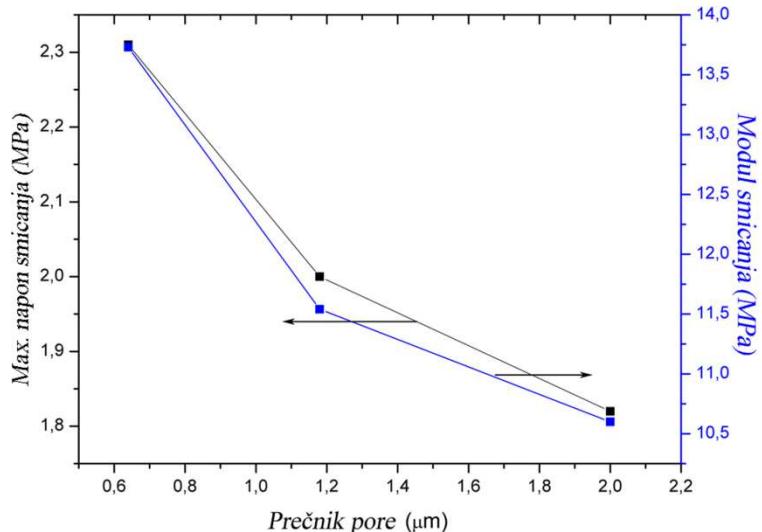
19.10.1 Parametarska analiza u određivanju uticaja poroznosti na mikromehanička svojstva adheziva

U karakterizaciji mikromehaničkih svojstava, potrebno je obratiti pažnju na sve parametre poroznosti koji mogu uticati na promenu svojstava. Bitna karakteristika kod poroznih adheziva je veličina i oblik pora. Slika 19.36 prikazuje elemente iste poroznosti (0,496) sa promenom prečnika pora. Za formiranje delova su korišćeni minimalni, srednji i maksimalni prečnik pore dobijen iz analize slike mikrostrukture, Tabela 19.2. Može se primetiti da se pojavljuje velika koncentracija napona u slučaju sa maksimalnim prečnikom, dok se isti napon ravnomerno raspoređuje u slučaju pora manjih dimenzija, što dalje objašnjava bolja mehanička svojstva adheziva sa porama manjih dimenzija (s-EVA-g-PMMA).



Slika 19.36 Ispitivanje uticaja prečnika pora na mikromehanička svojstva adheziva EVA/PMMA korišćenjem CPE4 elemenata

Mehanička svojstva materijala EVA/PMMA značajno opadaju sa povećanjem prečnika pora, Slika 19.37. S maksimalnim prečnikom maksimalni smicajni napon opada za 20%, dok smicajni modul opada i do 25%.

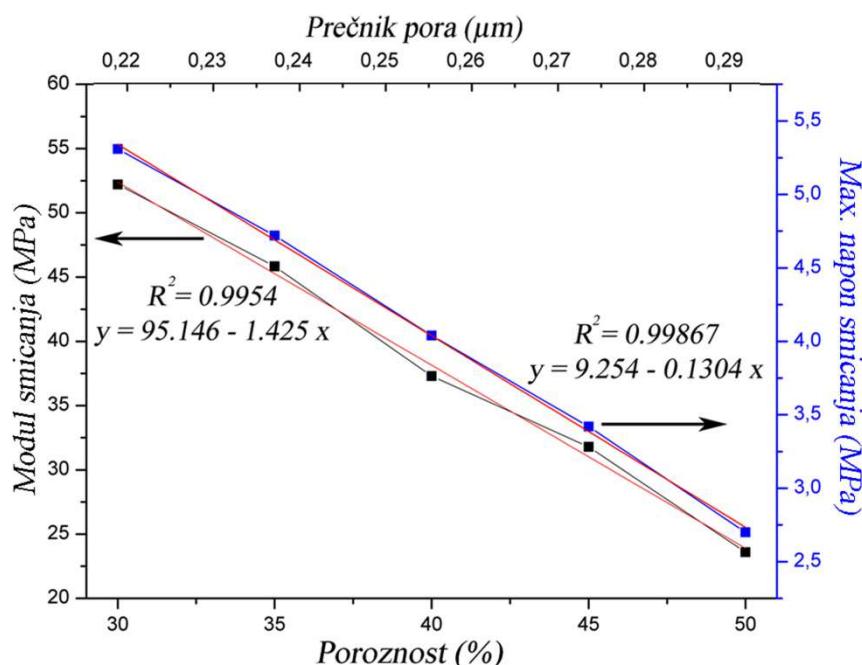


Slika 19.37 Uticaj prečnika pore na maksimalni napon smicanja i modul smicanja za materijal na bazi fizičke polimerne blende EVA/PMMA

U narednoj parametarskoj analizi je ispitana uticaj poroznosti sa povećanjem prečnika gde je korišćen isti raspored pora (od 20 redova i 20 kolona). Rezultati numeričke analize, Slika 19.38, pokazuju linearnu zavisnost mehaničkih svojstava i poroznosti. S

povećanjem poroznosti za 10% (sa 30% na 40%) modul smicanja opada čak 30%, a maksimalni napon smicanja oko 20%, što objašnjava smanjenje mehaničkih svojstava fizičke blende EVA/PMMA u odnosu na modifikovanu *s*-EVA-g-PMMA koja ima manju poroznost i pore manjih prečnika.

Korišćeni modeli predstavljaju pojednostavljenje realne mikrostrukture materijala u cilju ispitivanja uticaja prečnika pora i poroznosti. Ovi rezultati pokazuju značajno opadanje mehaničkih svojstava sa povećanjem poroznosti ukoliko postoji dobra povezanost i raspodela pora. Ukoliko je raspodela narušena, oblik pora nepravilan, i ukoliko postoji veći broj uglova, sve to može značajno da naruši mehanička svojstva adheziva.



Slika 19.38 Uticaj poroznosti na modul i maksimalni napon smicanja za adheziv na bazi EVA/PMMA

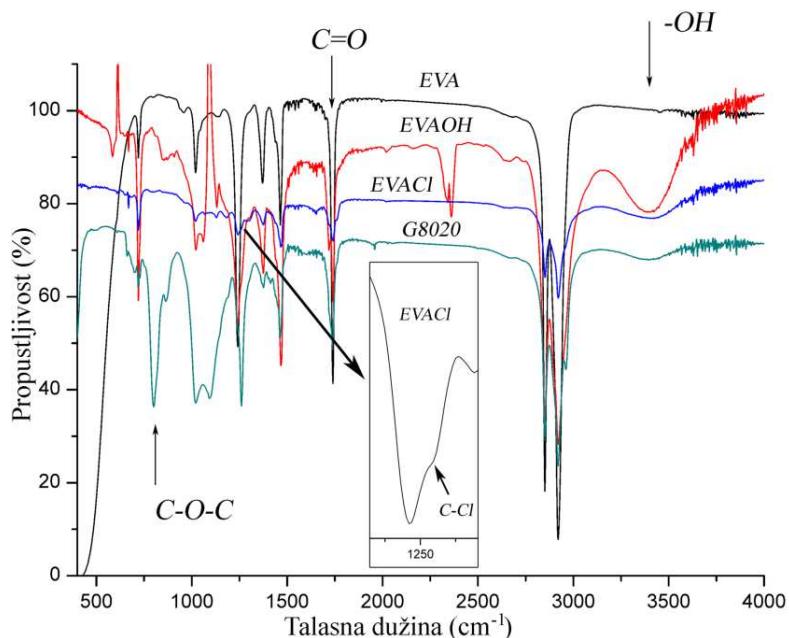
20 Kontrolisanje adhezivnosti dužinom bočnih lanaca kalemljenog EVA-g-PMMA polimera

Sinteza kalemljenih polimera kontrolisanom „živom” polimerizacijom predstavlja je mogućnost kontrole same adhezije za optičko vlakno i efekta kompatibilizacije. S obzirom na to da prevlaka optičkog vlakna sadrži akrilate, kontrola dužine lanaca

omogućava menjanje dodirne površine bočnih lanaca kalemljenog polimera sa optičkim vlaknom.

20.1 Karakterizacija hemijske strukture FTIR analizom

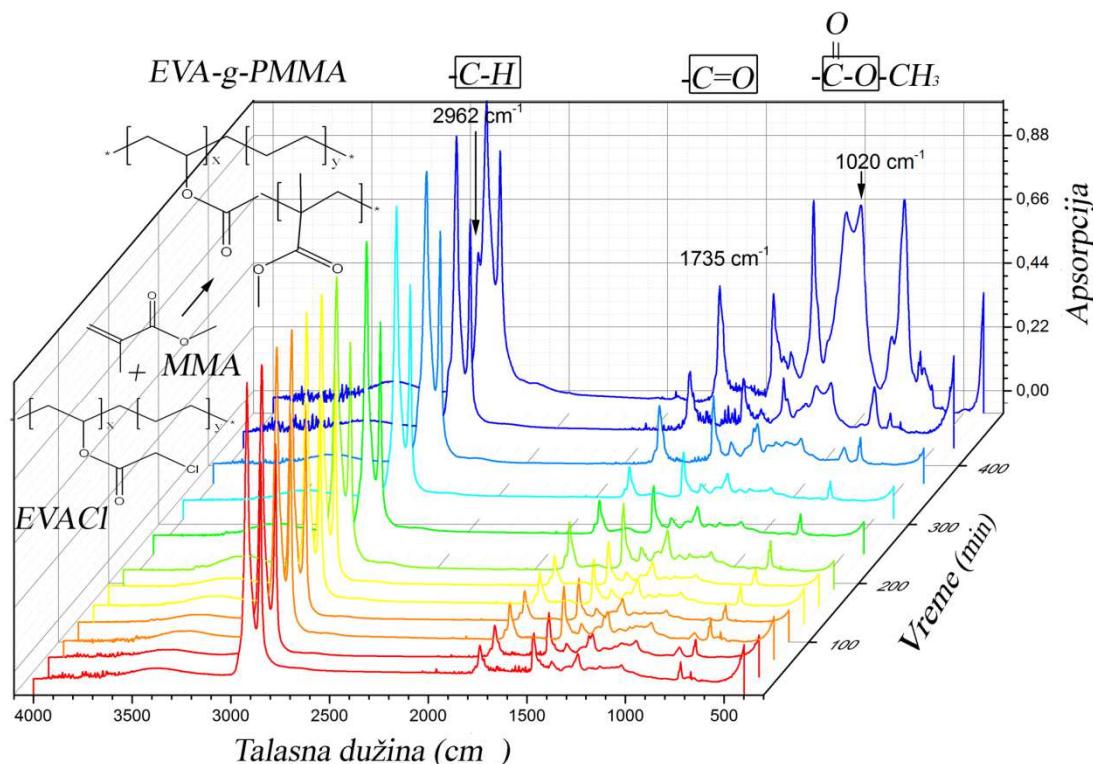
Slika 20.1 prikazuje poređenje FTIR spektara EVA kopolimera, delimično hidrolizovanog EVA kopolimera, makroinicijatora EVACl i kalemljenog polimera G8020. Hidroliza EVA kopolimera se potvrđuje povećanjem tipične apsorpcije na oko 3500 cm^{-1} (EVAOH). Esterifikacijom hidroksilnih grupa u EVAOH pokazuju smanjenje apsorpcije hidroksilnih grupa što se vidi na spektru kod EVACl. Može se zapaziti i karakterističan pik na 1260 cm^{-1} za istezanje C-Cl veza.



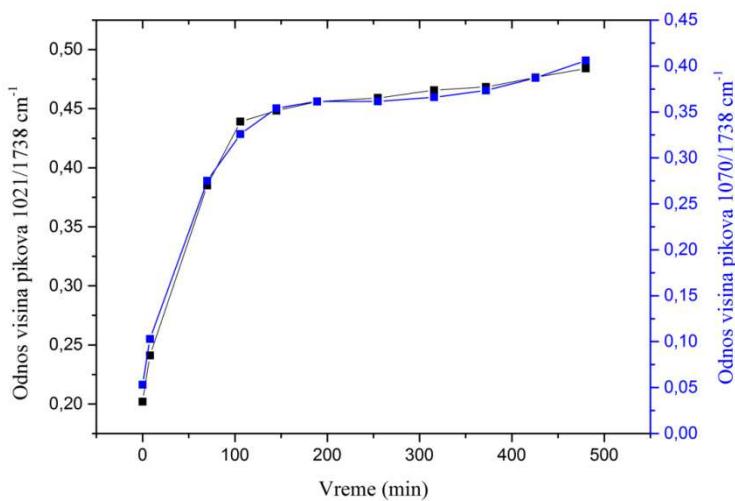
Slika 20.1 FTIR spektri početnog EVA kopolimera, delimično hidrolizovog EVA kopolimera, makroinicijatora EVACl, kalemljenog polimera G8020

FTIR spektroskopija nam omogućava praćenje reakcije kalemljenja u određenim intervalima koji u ovom slučaju predstavljaju vremena kada se izdvaja reakciona smeša i taloži u metanolu. Nakon filtracije čvrstog polimernog (istaloženog) materijala, isti se ispira a zatim suši 24 časova na $40\text{ }^{\circ}\text{C}$. Polimer se rastvara u toluenu i nanosi na KBr pločicu i snima na FTIR spektrometu. Spektri su normalizovani visinom metilenskih vibracija $-\text{C}-\text{H}$ (2920 cm^{-1}) kako bi spektri bili uporedivi. Jasne promene na karbonilnoj $\text{C}=\text{O}$ grupi (1735 cm^{-1}) i metil-estarskoj vezi $-\text{C}-\text{O}-$ se mogu primetiti,

Slika 20.2. Daljom obradom ovih spektara i izračunavanjem odnosa visine pikova $1021/1738\text{ cm}^{-1}$ i $1070/1738\text{ cm}^{-1}$ dobija se uvid u konverziju monomera MMA u kalemljeni polimer G8020. Najveća brzina reakcije kalemljenja je tokom prvih 2 sata, dok se kasnije reakcija usporava i maksimum konverzije dostiže na kraju reakcije (8 sati), Slika 20.3.



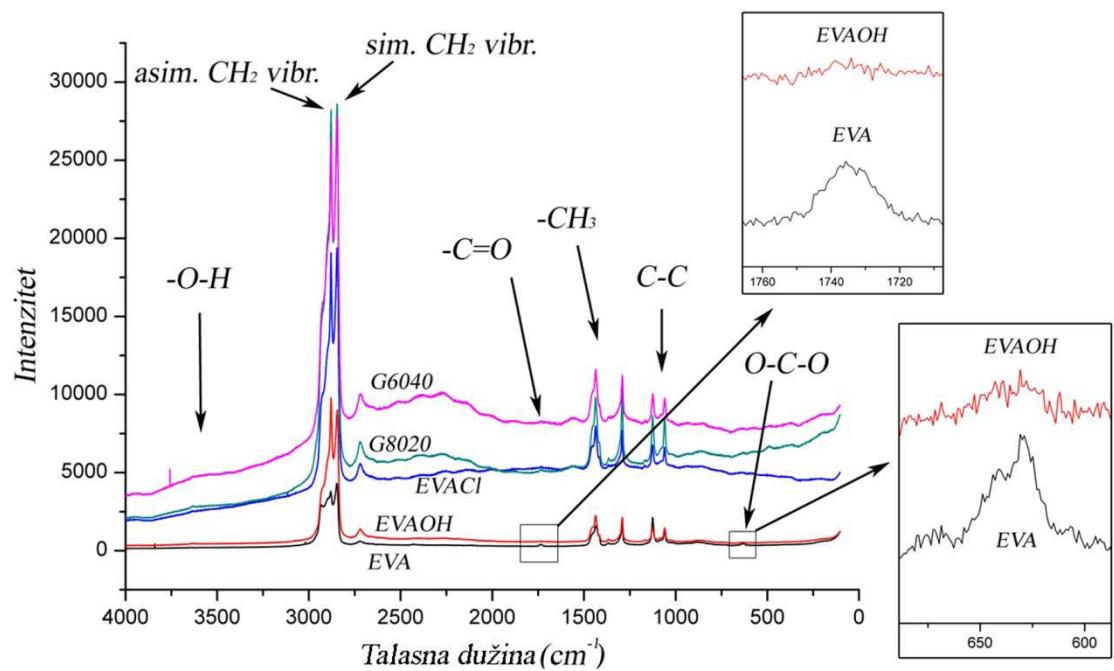
Slika 20.2 Promene strukture prilikom kalemljenja polimera G8020 praćene FTIR spektroskopijom



Slika 20.3 Konverzija monomera MMA u kalemljeni polimer G8020 praćena odnosom pikova $1021/1738\text{ cm}^{-1}$ i $1070/1738\text{ cm}^{-1}$

20.2 Karakterizacija strukture Raman analizom

Raman analiza je urađena u cilju karakterizacije hemijske strukture i promena koje se dešavaju tokom modifikacija i reakcijom kalemljenja. Slika 20.4 pokazuje porast intenziteta pikova kod makroinicijatora (EVACl) i kalemljenih polimera G8020 i G6040. Raman analiza slabo detektuje hidroksilnu grupu koja je uočljiva na FTIR spektrima te se ne zapažaju drastične promene za hidrolizovani EVA kopolimer (EVAOH). Najuočljivije su razlike kod karbonilnih grupa na 1740 cm^{-1} (C=O) i acetatne grupe na 630 cm^{-1} (O-C-O). Kod hidrolize ovi pikovi se gube usled hidrolize acetatnih grupa u hidroksilnu grupu (-O-H). U Tabela 20.1 su dati opisi veza i pikova talasnih dužina Ramanovog pomeraja gde se detaljnije dodeljuje pojava Ramanovih pomeraja C-H veza.



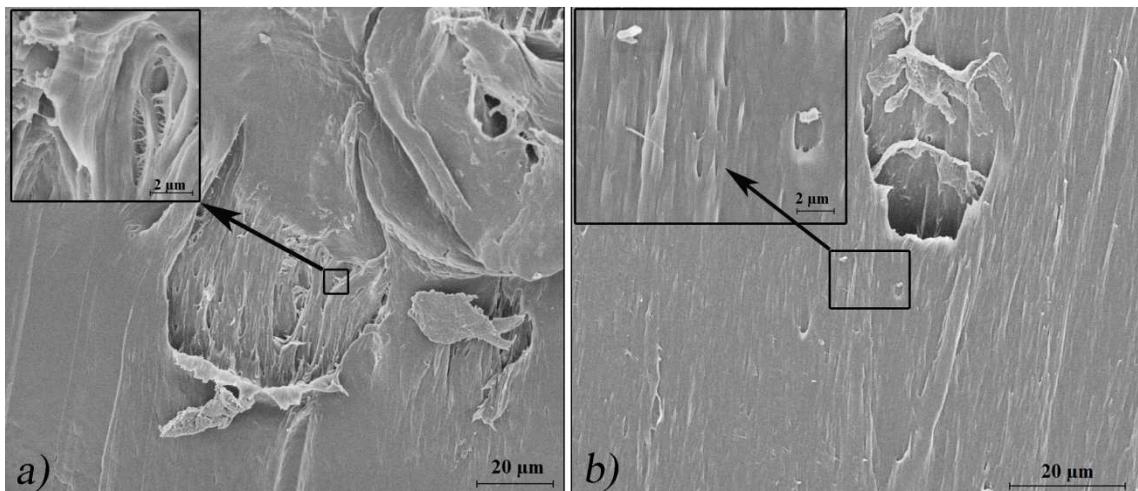
Slika 20.4 Raman spektri početnog EVA kopolimera, delimično hidrolizovanog EVA kopolimera, makroinicijatora EVACl, kalemljenih polimera G8020 i G6040

Tabela 20.1 Opis tipičnih Raman pomeraja za EVA kopolimer

Talasni broj (cm ⁻¹)	Hemajska veza	Opis
629	O-C=O	C-O istezanje VA grupe
1020	C-C	Istezanje VA grupe
1060	C-C	Etilensko asimetrično istezanje
1080	C-C	Etilensko asimetrično istezanje-Amorfno
1127	C-C	Etilensko asimetrično istezanje
1170	C-H	CH ₂ - kristaliničnost
1298	C-O-C C-C	Acetatno asimetrično istezanje i skeletna vibracija polietilena
1340	C-H	CH ₂ ljudjanje
1370	C-H	CH ₂ ljudjanje
1416	C-H	Polietilensko CH ₂ ljudjanje kristalinične veze
1440	C-H	CH ₂ savijanje kristalinične veze
1740	C=O	VA istezanje
2854	C-H	Alifatično CH istezanje
2863	C-H	Etilensko asimetrično istezanje
2885	C-H	Simetrično istezanje
2913	C-H	Etilensko simetrično istezanje

20.3 Mikrografska analiza sintetisanih kalemljenih polimera EVA-g-PMMA „živom” polimerizacijom

SEM slike mikrostrukture pokazuju glatku površinu poprečnog preseka adheziva iz rastvora na bazi kalemljenih polimera G8020 i G6040. Na slikama su vidljivi tragovi sečenja što je posledica niske temperature prelaza iz staklastog stanja od polaznog EVA kopolimera. Slika 20.5 uzorka G8020 pokazuje jaču vezu između faza prilikom sečenja uzorka, što predstavlja jače intermolekularne sile između lanaca kalemljenog polimera. Slična pojava nije prisutna kod uzorka G6040 što se može tumačiti doprinosom velikih lanaca PMMA od pojačavanja odbojnih sila nekompatibilnih segmenata EVA/PMMA.

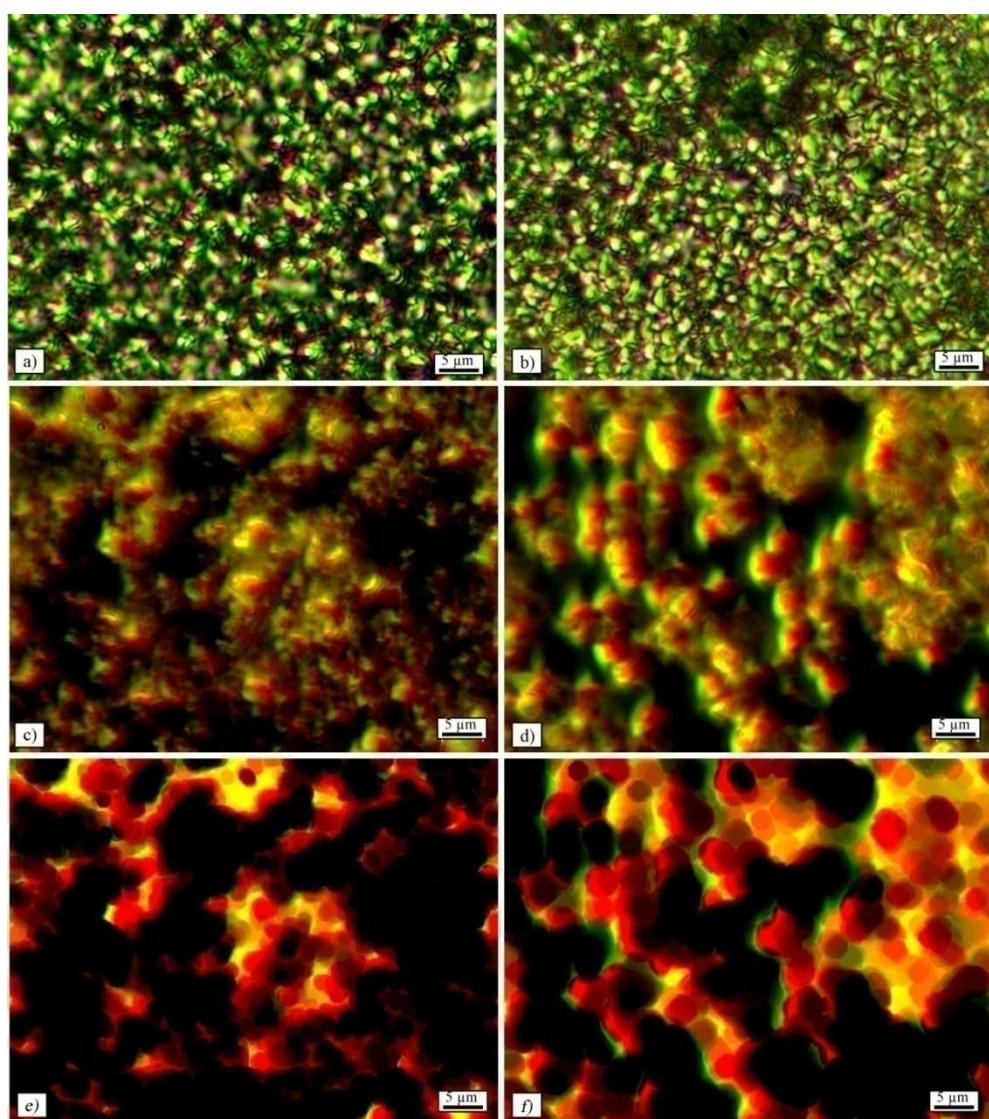


Slika 20.5 SEM slika filma polimera G8020 (a) i G6040 (b) iz rastvora toluena

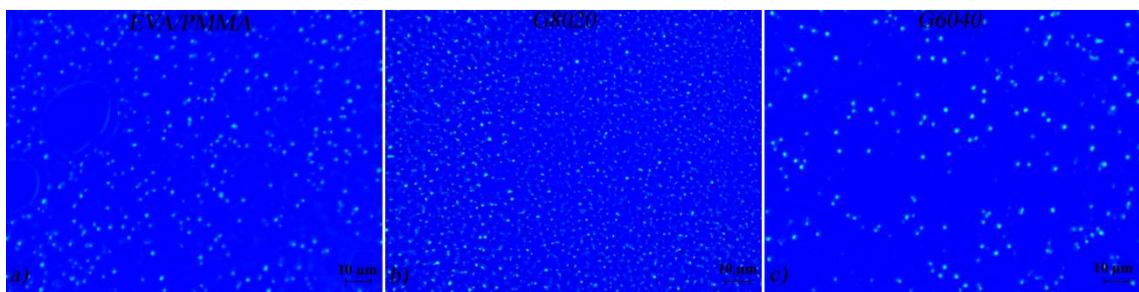
Slike tamnog polja mogu vrlo efikasno da prikažu morfološke karakteristike strukture tankih filmova polimera osušenih nakon izlivanja filmova iz rastvora kao što je viđeno već na slici 19.9. Slike propuštenoj svetlosti (Slika 20.6a,b) i u tamnom polju (Slika 20.6c,d) su prikazane i za čiste kalemljene polimere G8020 i G6040 korišćene kao kompatibilizere. S obzirom da je ovde samo određen udeo acetatnih grupa preveden u hidroksilne koje su korišćenje za vezivanje sa hloroacetil-hloridom može se zaključiti da u ovom slučaju postoji smanjen sadržaj inicijalnih mesta u odnosu na nasumično kalemljenje. S smanjenim sadržajem inicijalnih mesta pri istom udelu PMMA u kalemljenom polimeru dolazi do povećanja dužine bočnih lanaca koji imaju povećanu tendenciju agregiranja što vizuelno izgleda kao klupko. Kako bi se što tačnije odredila veličina zrna (agregata PMMA bočnih lanaca) urađena je analiza slike gde je korišćen sferični erozivni filter (3D Morfološki filter – *Erode/Kernel/MorphoSphere 7x7*) na slici rađenu metodom tamnog polja. Ovim načinom je dobijena veličina zrna za G8020 – $1,84 \pm 0,26 \mu\text{m}$, a za G6040 – $3,46 \pm 0,38 \mu\text{m}$. S obzirom na to da je udeo PMMA kod kalemljenog polimera G6040 dvostruko veći nego kod polimera G8020, dobijene vrednosti za veličinu zrna odgovaraju pretpostavci o sfernim agregatima bočnih PMMA lanaca.

Fluorescencija je iscrpan metod u karakterisanju organskih jedinjenja. Za detekciju emitovane svetlosti korišćena je ksenonska lampa XBO101 (maksimalnog pritiska, 100w) korišćenjem eksitatorskog filtera B223 i barijernog filtera GG9 koji ima niži stepen razdvajanja plavičaste i zelene fluorescencije [199]. Slika 20.7a fizičke

polimerne blende EVA/PMMA pokazuje razdvajanje faza gde fluorescencira okruženje oko velikih agregata koji su viđeni na propušenoj svetlosti i u tamnom polju. Fluorescentnost se može prepisati strukturi EVA kopolimera. Kada se izračuna udeo fluoresirajućih objekata za EVA/PMMA dobija se 6,1% (udeo VA je 9 u ovoj blendi), za G8020 je 10,5% i za G6040 je 6,5%. Ukoliko bi se uzeo u obzir teorijski udeo VA grupa u ovim polimerima, može se izračunati udeo prevedenih VA u inicijalna mesta i iznosi $4,1 \pm 0,2\%$.



Slika 20.6 Slika sa optičkog mikroskopa urađena metodom: (I) propuštene svetlosti: a) G8020, b) G6040, (II) tamnog polja uz korišćenje barijernog filtera OG1: c) G8020, d) G6040, (III) erozivni filter za izdvajanje sfernih zrna uradjen u Image ProPlus na slikama tamnog polja: e) G8020, i f) G6040

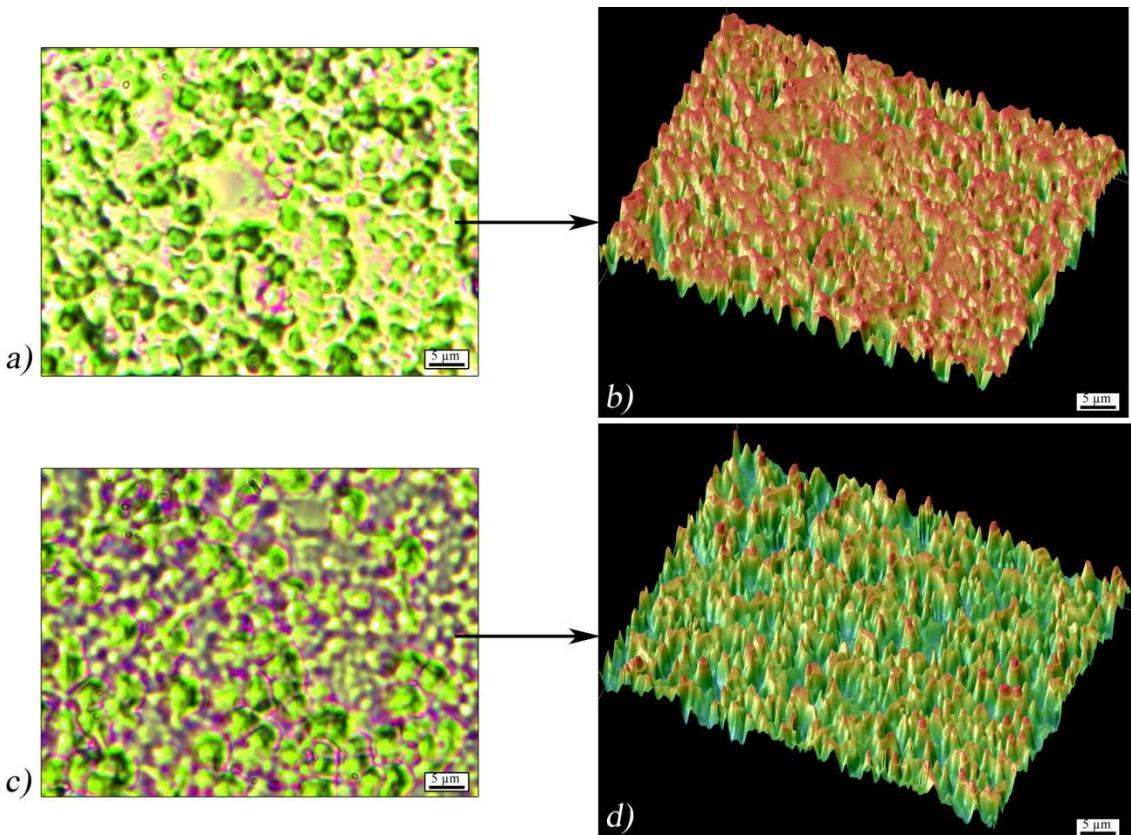


Slika 20.7 Blaga autofluorescencija polimera sa acetatnim grupama: a) fizička blenda EVA/PMMA, b) kalemljeni polimer G8020, i c) kalemljeni polimer G6040

Sa promenom veličine bočnih lanaca PMMA u kalemljenom polimeru EVA-g-PMMA (tj. G8020 i G6040) menja se i morfologija kompatibilizovane blende EVA/PMMA. Promena morfologije tankih filmova polimernih blendi iz rastvora EVA:PMMA:G8020(G6040) = 49,5:49,5:1,0% se može videti na slici 20.8. Kraći lanci PMMA prave aggregate manjih dimenzija (Slika 20.6) čime se povećavaju intermolekularne interakcije sa EVA i PMMA polimernim lancima a poroznost smanjuje, Slika 20.8b. Povećana poroznost nastaje usled odbojnih sila agregiranih PMMA bočnih lanaca. Polimerna blenda EVA/PMMA sa 1% G8020 kompatibilizera će na ovaj način uspostaviti bolju adheziju što se može pogledati upoređivanjem ugla kvašenja na optičko vlakno.

Tabela 20.2 Ugao kvašenja čistih kompatibilizera G8020/G6040 i kompatibilizovanih blendi EVA/PMMA

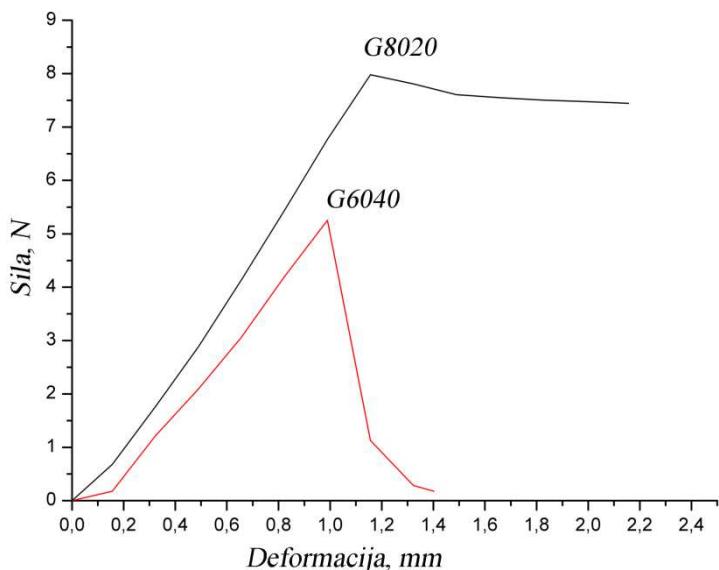
Adheziv	Ugao kvašenja
G8020	23,3
G6040	29,6
EVA/PMMA/1% G8020	9,0
EVA/PMMA/1% G6040	12,4



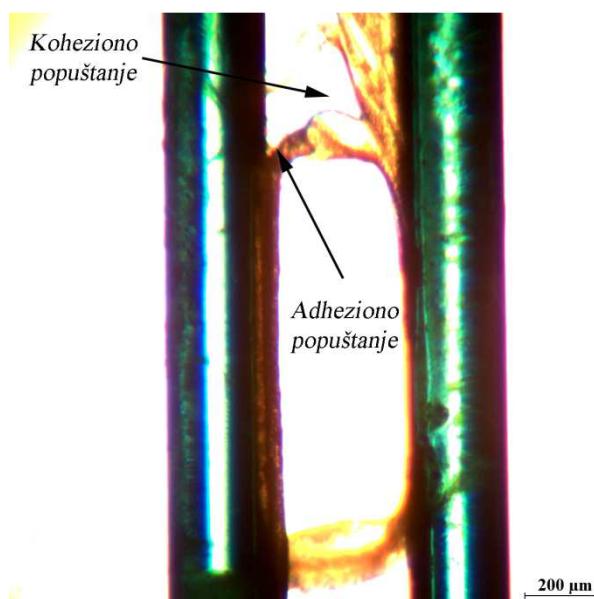
Slika 20.8 Optičke slike sa propuštenom svetlošću koje pokazuju razlike u mikrostrukturi i poroznosti tankih filmova polimernih blendi izlivenih iz rastvora sa 1% kalemljenog polimera: a) kompatibilizer G8020, b) površinski izgled slike a), c) kompatibilizer G6040, i d) površinski izgled slike c)

20.4 Adhezivna svojstva kontrolisano kalemljenih polimera G8020 i G6040

Dužina lanaca i interakcije sa polimernim konstituentima direktno utiču na mikrostrukturu koja je usko povezana sa adhezivnim i mehaničkim svojstvima. Manje dužine lanaca PMMA omogućavaju bolju adheziju, povećavaju krutost materijala što se može videti po povećanju nagiba na dijagramu zavisnosti sila-deformacija, Slika 20.9. Duži lanci PMMA teže formaciji klupka usled privlačnih sila akrilatnih grupa te se na taj način smanjuje dodirna površina sa optičkim vlaknom a samim tim i adhezija, što se ogleda u smanjenju sile koja je u bezbednom delu upotrebe vlakna čime se izbegava rizik dostizanja maksimalne sile koja je u bezbednom delu upotrebe vlakna može da izdrži.

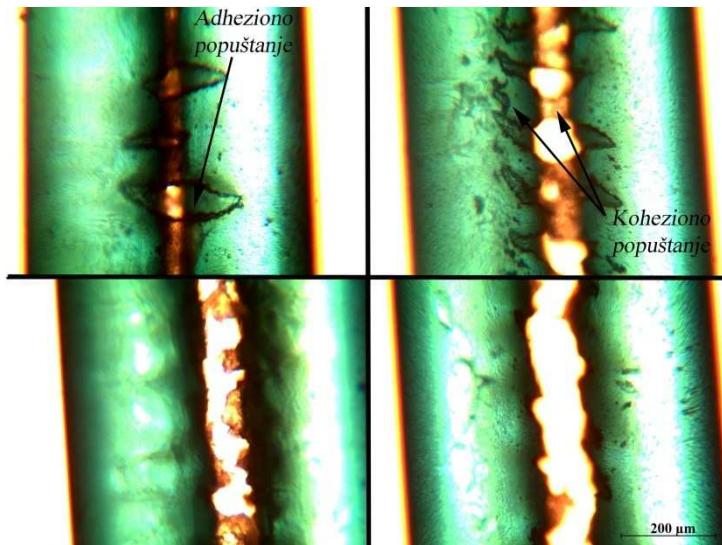


Slika 20.9 Zavisnost sile od deformacije adhezivnog testa optičkih vlakana sa adhezivima na bazi kontrolisano kalemljenih polimera G8020 i G6040



Slika 20.10 Adheziono-koheziono popuštanje adheziva G6040

Slika 20.10 i Slika 20.11 pokazuju kombinovani adhezivno-kohezivni lom kalemljenih polimera G6040 i G8020, datim redom. Kod adheziva na bazi kalemljenog polimera G8020 moguće je videti opiranje adheziva spoljašnjem opterećenju i prostiranje adheziono-kohezionog loma, što ukazuje uspostavljanje izuzetno dobre adhezije za optičko vlakno. Kontrolisanjem dužine bočnih lanaca PMMA može se kontrolisati maksimalna sila adhezije na optičko vlakno.



Slika 20.11 Adheziono-koheziono popuštanje adheziva G8020

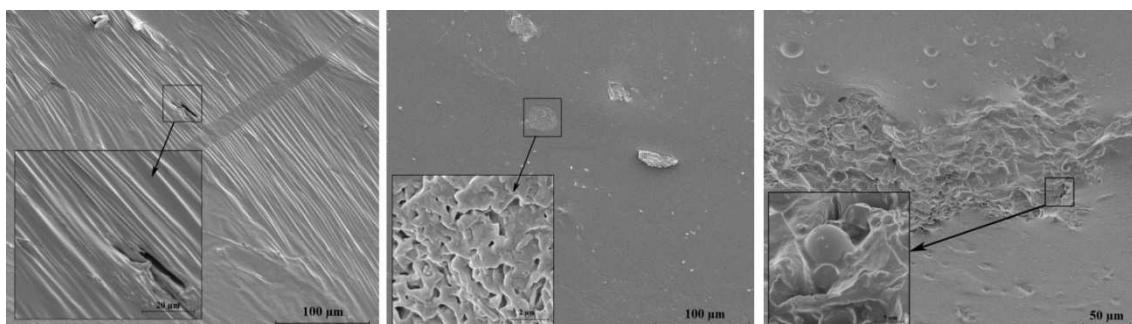
21 Termička stabilnost adheziva za optička vlakna

Svi adhezivi su podvrgnuti termičkom starenju na 60 °C tokom 60 i 120 sati. Za ispitivanje adhezivnih svojstava, termičko starenje je izvedeno na optičkim vlaknima spojenim adhezivima, kako bi simulirali realne uslove tokom skladištenja. Adhezivni filmovi su termički tretirani u sušnici na vazduhu, gde je fokus bio na promenama svojstava mikrostrukture koje su u bliskoj vezi sa promenama adhezivnih svojstava. Kako bi se ispitao proces deacetilizacije, adhezivni filmovi su stareni u zatvorenim posudama u vodi, koja se kasnije titrisala sa razblaženim rastvorom 10^{-4} M NaOH.

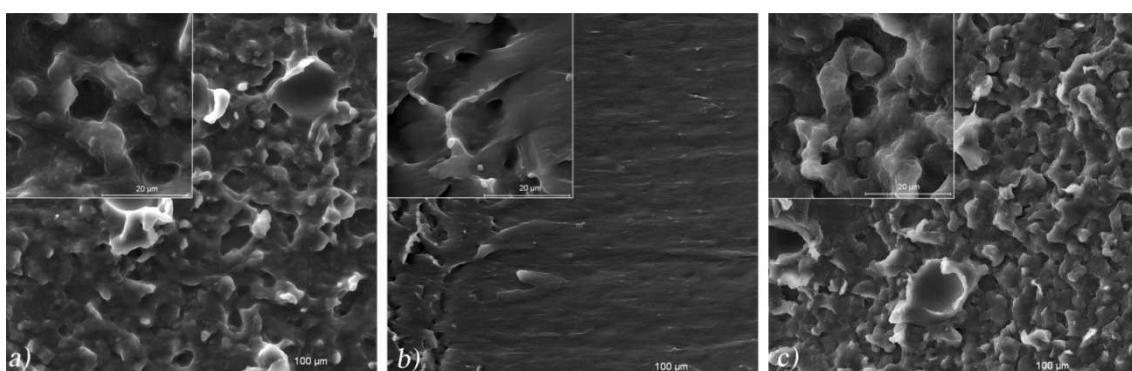
21.1 Morfološke promene nakon ubrzanog starenja

Ispitivanje mikrostrukture pre i nakon termičkog tretmana važna je stavka koja objašnjava adhezivnost primenjenih polimera. Slika 21.1 pokazuje promene koje se dešavaju u kopolimeru EVA sa 40% VA pre i nakon ubrzanog starenja. Veći udeo VA u EVA kopolimeru smanjuje tačku topljenja, koja je za EVA kopolimer sa 18% VA - $T_m = 73$ °C i za EVA kopolimer sa 40% VA je 47 °C [32]. Ovaj adheziv pre tretmana pokazuje tragove sečenja na svojoj morfologiji, usled trenja sečiva koje povećava lokalnu temperaturu a samim tim i omekšavanje polimera. Termičko starenje na 60 °C za ovaj kopolimer predstavlja starenje na temperaturi iznad tačke topljenja što uzrokuje promene većih razmara koje negativno utiču na adhezivnost materijala. Nakon 60 sati

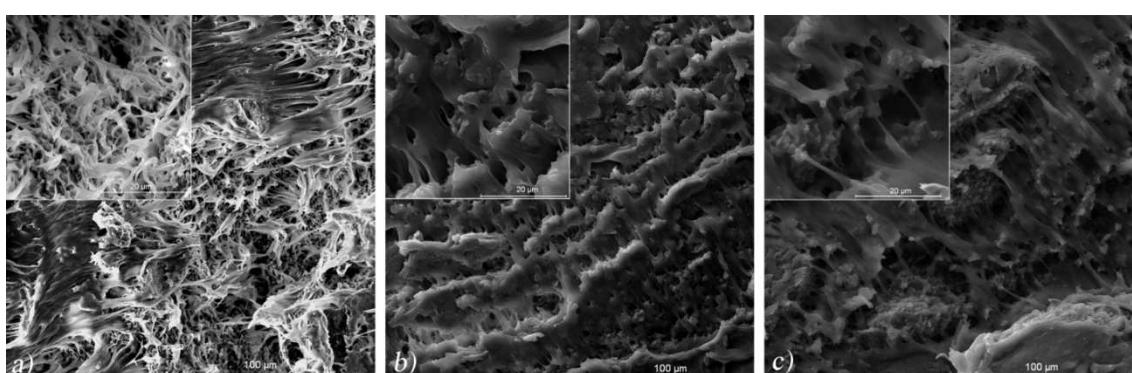
termičkog tretmana, površina je uglavnom glatka osim određenih delova koji pokazuju rani stadijum degradacije polimera. Temperatura iznad tačke topljenja, omogućava lakšu difuzivnost produkta degradacije koji se skupljaju na površini u obliku mehurića, Slika 21.1c.



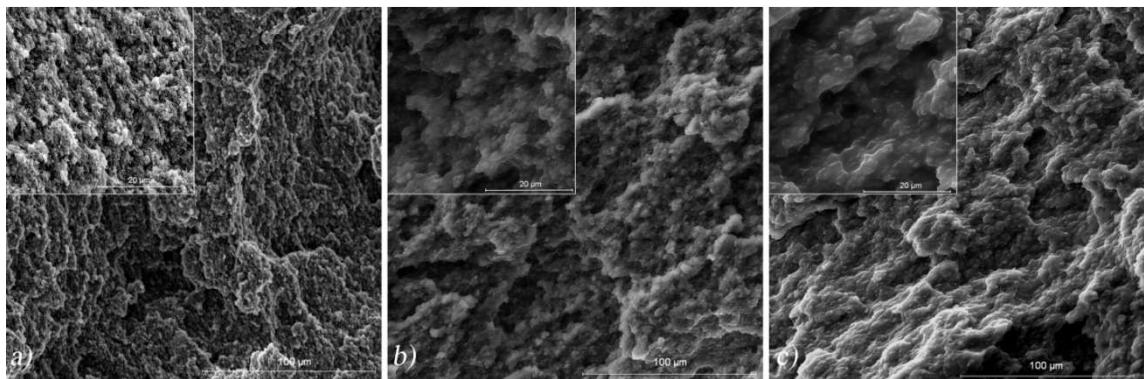
Slika 21.1 SEM slike termički tretiranih filmova iz rastvora kopolimera EVA sa 40% VA: a) bez tretmana, b) nakon 60 sati na 60 °C, c) nakon 120 sati na 60 °C



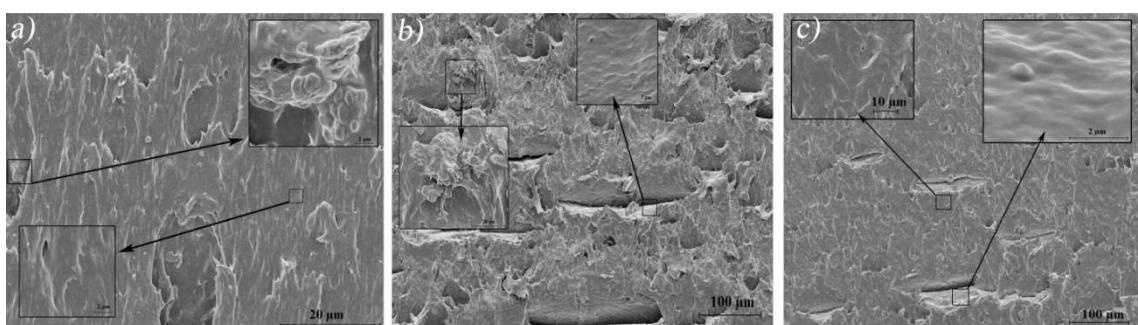
Slika 21.2 SEM slike termički tretiranih filmova iz rastvora kopolimera EVA sa 18% VA: a) bez tretmana, b) nakon 60 sati na 60 °C, c) nakon 120 sati na 60 °C



Slika 21.3 SEM slike termički tretiranih filmova iz rastvora fizičke blende EVA/PMMA: a) bez tretmana, b) nakon 60 sati na 60 °C, c) nakon 120 sati na 60 °C



Slika 21.4 SEM slike termički tretiranih filmova iz rastvora *s*-EVA-g-PMMA: a) bez tretmana, b) nakon 60 sati na 60 °C, c) nakon 120 sati na 60 °C



Slika 21.5 SEM slike termički tretiranih filmova iz rastvora prečišćenog EVA-g-PMMA: a) bez tretmana, b) nakon 60 sati na 60 °C, c) nakon 120 sati na 60 °C

Značajne promene su prisutne i za EVA kopolimer sa 18% VA, Slika 21.2. Nakon 60 sati na 60 °C, površina filma EVA kopolimera je glatka sa smanjenim porama i poroznosti što se ogleda u poboljšanju kvašenja vlakna. Pore postaju vidljivije nakon 120 sati tretmana, što se pretpostavlja da je usled isparavanja sirčetne kiseline što će se pokazati u odeljku 21.6. Slično ponašanje je prisutno i za fizičku polimernu blendu EVA/PMMA sa nešto drugačijom morfologijom, većim porama koje mogu imati značajan uticaj na adhezivnost, Slika 21.3. Pore sa smanjenim prečnikom su posledica efekta kompatibilizacije u *s*-EVA-g-PMMA, Slika 21.4. Mikrostruktura se održava sa sličnom morfologijom i nakon 120 sati što ukazuje na poboljšanje termičke stabilnosti blende.

Poprečni presek prečišćenog polimera EVA-g-PMMA pre tretmana pokazuje tragove sečenja sa delovima gde se otvara mikrostruktura (prikazani uvećani delovi u gornjem delu slike 21.5c sa zrnima koji potiču od PMMA bočnih lanaca koji se vide i na slici

19.17. Otvaranje mikrostrukture je vidljivije na slici 21.4b i c gde se zrna bolje uklapaju u mikrostrukturu.

21.2 Analiza slike morfoloških promena termički tretiranih adheziva

Image ProPlus softver omogućava ekstrakciju svetlih i tamnih delova slike, što predstavlja deo adheziva koji je u kontaktu sa površinom optičkog vlakna i prazan prostor koji predstavlja pore. Kada se izračunaju prečnici, sferičnost i fraktalna dimenzija pora, može se videti da se udeo pora smanjuje nakon 60 sati tretmana na 60 °C a zatim se povećava nakon 120 sati, Tabela 21.1.

Srednja površina pore je veća za fizičku polimernu blendu nego za čist EVA adheziv što uzrokuje smanjenu površinu adhezivnog kontakta i smanjenje maksimalne sile. Pore manjih prečnika u odnosu na EVA/PMMA su prisutne kod polimerne blende *s*-EVA-g-PMMA i nakon starenja, što doprinosi boljoj raspodeli napona i stabilizaciji.

Pore svih uzoraka su daleko od sfernog oblika. Vrednost fraktalne dimenzije pokazuje sličnu kompleksnost za sve ispitivane adhezive. Poroznost kao i oblik, veličina i raspodela pora mogu da imaju značajan uticaj za adhezivnost. Manje pore sa poboljšanom raspodelom su prisutne kod *s*-EVA-g-PMMA i nakon termičkog tretmana, a koja se ne menja značajno nakon starenja. Adheziv na bazi EVA kopolimera nakon 60 sati tretmana ima manju poroznost s tim što je povećana srednja površina pora u odnosu na modifikovanu polimernu blendu. Veći deo površine je gladak što rezultira u većoj adhezivnoj sili, gde se može zaključiti da je kod termičkog starenja važna promena poroznosti kao mera adhezije. Oscilacije u poroznosti kod modifikovane blende nas vode zaključku o poboljšanoj termičkoj stabilnosti koja je postignuta reakcijom kalemljenja. Uzrok smanjenja poroznosti nakon 60 sati kod EVA kopolimera i fizičke blende EVA/PMMA jeste prisustvo EVA lanaca koji čine površinu glađom, smanjujući veličinu pora, dok je kod modifikovane polimerne blende smanjen sadržaj EVA polimera reakcijom kalemljenja.

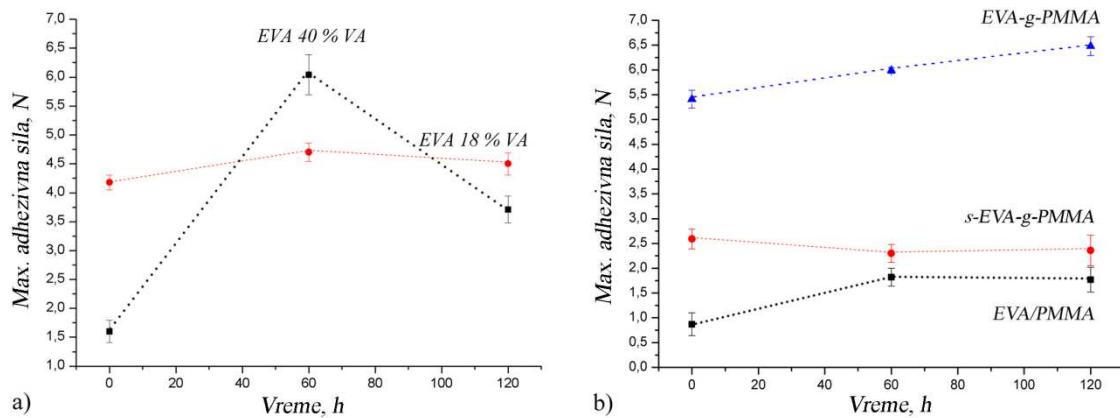
Tabela 21.1 Statistički rezultati karakteristika poroznih adheziva pre i nakon termičkog stareња na 60 °C

Uzorak	Površina pora, μm^2	Prečnik pora, μm	Sferičnost pora	Fraktalna dimenzija	Poroznost (%)
EVA	27,9 (36,9)*	5,3 (3,2)	14,0 (15,0)	1,24 (0,08)	26,2
EVA, 60h	30,9 (89,0)	4,7 (4,0)	17,0 (39,5)	1,25 (0,07)	3,2
EVA, 120h	27,0 (42,3)	5,3 (3,4)	12,7 (14,2)	1,23 (0,07)	15,3
EVA/PMMA	33,0 (129,1)	4,9 (4,0)	7,0 (14,9)	1,19 (0,07)	31,1
EVA/PMMA, 60h	31,8 (105,2)	4,7 (3,9)	9,6 (20,8)	1,21 (0,07)	11,1
EVA/PMMA, 120h	47,7 (97,5)	6,1 (4,6)	9,6 (11,6)	1,20 (0,07)	17,4
s-EVA-g-PMMA	13,3 (40,1)	3,6 (2,1)	6,8 (7,5)	1,24 (0,07)	8,1
s-EVA-g-PMMA, 60h	20,6 (39,8)	4,3 (3,0)	9,7 (10,0)	1,24 (0,06)	9,5
s-EVA-g-PMMA, 120h	29,3 (77,4)	5,9 (5,3)	10,4 (13,7)	1,22 (0,06)	11,4

* vrednosti u zagradama predstavljaju standardne devijacije

21.3 Termička stabilnost adhezivnih svojstava materijala na bazi EVA kopolimera

Adhezija termički tretiranih slepljenih optičkih vlakana je testirana na mašini za zatezanje. Velike varijacije u maksimalnoj sili nakon tretmana su uočene korišćenjem EVA adheziva. Ovo povećanje u mehaničkim svojstvima je u saglasnosti sa literaturnim podacima [200]. Rezultati elastičnog ponašanja se mogu povezati sa poboljšanim kvašenjem i promenama u interakcijama polimernih lanaca sa prevlakom optičkog vlakna nakon 60 sati na 60 °C [9]. S obzirom na to da je maksimalna sila izdržljivosti korišćenog optičkog vlakna 6,5 N, povećanje sile nakon 60 sati može biti rizičan za prekid optičkog vlakna [201]. Sila adhezije ne sme preći ovu силу jer bi u suprotnom uzrokovala prekid signala kroz optičko vlakno. Adheziv na bazi čistog EVA kopolimera u ovom slučaju ne bi bio najbolji mogući izbor.



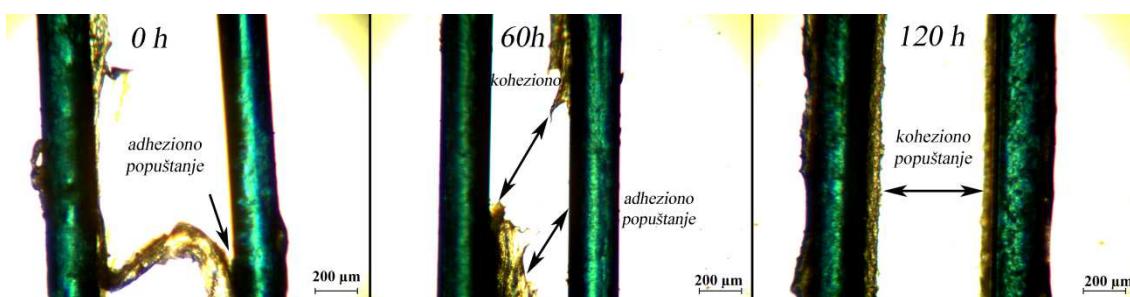
Slika 21.6 Adhesioni test za termički tretirana optička vlakna sa adhezivima: a) EVA adhezivi (18 i 40 % VA) pre i nakon ubrzanog starenja na 60°C nakon 60 i 120 sati, b) fizičke polimerne blende EVA/PMMA, modifikovane blende sa EVA-g-PMMA kompatibilizerom (*s*-EVA-g-PMMA), i prečišćenim EVA-g-PMMA

Veliko povećanje maksimalne sile je uočeno kod EVA kopolimera sa većim sadržajem VA (Elvax 40w, sa 40% VA) u odnosu na one sa manjim (Elvax 410, sa 18% VA). Temperatura tretmana od 60 °C je za adheziv Elvax 40w iznad temperature topljenja (47 °C, Tabela 10.1) za razliku od Elvaxa 410 (73 °C, Tabela 10.1) što omogućava povećanje kvašenja optičkog vlakna adhezivom nakon 60 sati, dok dalji tretman uzrokuje veće strukturne promene. Proces degradacije nakon 120 sati je uočljiv na SEM slikama (Slika 21.1) kada se povećava poroznost, a što dalje znatno utiče na adheziju. Može se zaključiti da je adheziono i termičko ponašanje EVA kopolimera uslovljeno udelom VA grupa, što će biti detaljnije ispitano u nastavku.

Kako bi se postigla bolja stabilnost, dodat je još jedan termički stabilniji polimer formirajući tako adheziv na bazi polimerne blende EVA/PMMA. Prema prethodnim rezultatima Elvax 410 je izabran kao elastomerna komponenta za pravljenje polimerne blende zbog pokazanih boljih mehaničkih svojstava i termičke stabilnosti. Kompleksno ponašanje je očekivano kod *s*-EVA-g-PMMA polimerne blende, s obzirom na to da predstavlja smešu preostalog EVA kopolimera, kalemljenog EVA-g-PMMA i PMMA homopolimera. Promena adhezivnosti polimernih blend podvrgnutih termičkom starenju može se videti na slici 21.6. Stabilnija mehanička svojstva su prisutna kod adheziva sa EVA-g-PMMA kao kompatibilizerom. Kao što se može videti, ni kod

fizičke blende EVA/PMMA nema velikih promena u maksimalnoj sili, s tim što pokazuje nešto slabija mehanička svojstva od modifikovane blende.

Ispitivanjem adheziva na bazi prečišćenog EVA-g-PMMA došlo se do interesantnog zapažanja. Maksimalna sila se blago povećava nakon 60 i 120 sati što pokazuje poboljšanje adhezije što može biti rezultat glađe mikrostrukture koja se može videti na SEM slikama, Slika 21.5. Ponašanje adhezivnog loma praćeno je na optičkom mikroskopu, Slika 21.7.



Slika 21.7 Promene u mehanizmu adhezivnog loma prečišćenog EVA-g-PMMA kao adheziva za optička vlakna pre tretmana (0 sati) i nakon 60 i 120 sati termičkog tretmana na 60 °C

Prečišćen EVA-g-PMMA pre starenja pokazuje adhezionalni tip popuštanja što pokazuje da je kritična tačka adhezija između optičkog vlakna i adheziva. Uzrok ovakvom ponašanju može biti poroznost adheziva čime se smanjuje dodirna površina sa vlaknom. Kohezivni lom je jedan od poželjnih tipova popuštanja adheziva, gde supstrat/optičko vlakno ostaje obloženo i ne ostavlja viseće tragove adheziva koji mogu ometati protok informacija fenomenom mikrosavijanja i da uzrokuje uplitanje vlakana.

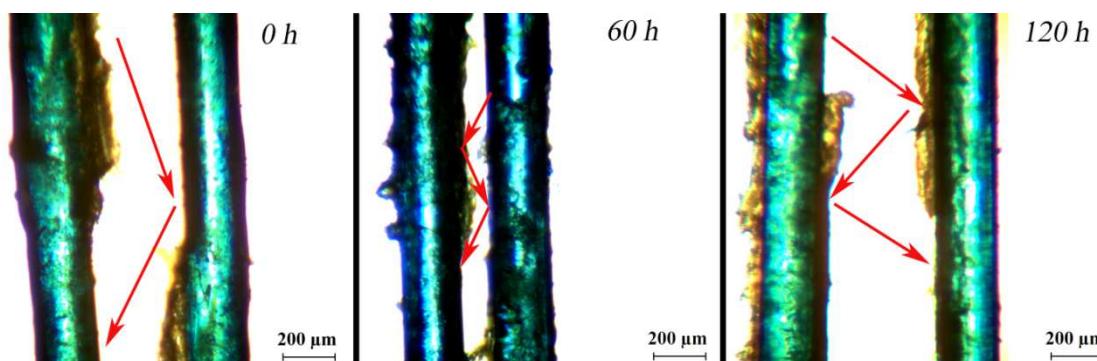
Kohezivni lom adheziva pokazuje da su interakcije između optičkog vlakna i adheziva jače nego intermolekularne sile u EVA-g-PMMA adhezivu nakon 120 sati termičkog tretmana. Termički tretman uzrokuje bolje uređenje mikrostrukture adheziva koja je u kontaktu sa površinom optičkog vlakna omogućavajući bolje kvašenje optičkog vlakna adhezivom što dovodi do promene u kohezivni lom povećavajući silu koju adheziv može da izdrži.

Promene u tipu adhezivnog loma nisu primećene kod ostalih adheziva osim promena u putanji loma kod fizičke polimerne blende, Slika 21.8. Slike sa optičkog mikroskopa pokazuju lom koji se prostire od međupovršine (interfejsa) sa jednim optičkim vlaknom do interfejsa sa drugim. Putanja loma je uzrokovana oslabljenom strukturalom materijala.

Kao što je proces očvršćavanja rastvora polimernih blendi pokazao, Slika 19.9, razdvajanje faza određuje putanju po kojoj će se lom prostirati i ona predstavlja najkraći put između slabo povezanih faza.

Odbojni ugao adhezivnog loma se može izračunati analizom slike ostatka adheziva na optičkom vlaknu. Izračunate vrednosti za odbojne uglove netretiranog adheziva je $15,6^\circ$ nakon 60 sati – $12,4^\circ$ i nakon 120 sati $20,3^\circ$. Odbojni ugao je u bliskoj vezi sa veličinom pora [202]. Što je prečnik pore veći, to se odbojni ugao kod loma povećava. Ovo zapažanje pokazuje da su izmerene dimenzije pora iz analize slike poprečnih preseka filmova adheziva, u bliskoj vezi sa odbojnim uglom adhezivnog loma. Velika vrednost odbojnog ugla za EVA/PMMA adheziv nakon 120 sati pokazuje prisustvo pora sa velikim maksimalnim prečnicima koji određuju putanju loma i odbojni ugao.

Može se uzeti u razmatranje i dužina loma od jednog do druge međupovršine. Srednju dužinu putanje poseduje netretirani adheziv što pokazuje nekompatibilnost između polimernih faza. Putanja se povećava nakon 60 sati termičkog tretmana što je posledica smanjene poroznosti i povećanju maksimalne sile. Suprotan efekat se dešava nakon 120 sati tretmana: reorganizacija strukture – povećana poroznost – smanjena putanja adhezivnog loma – smanjenje adhezivne sile.

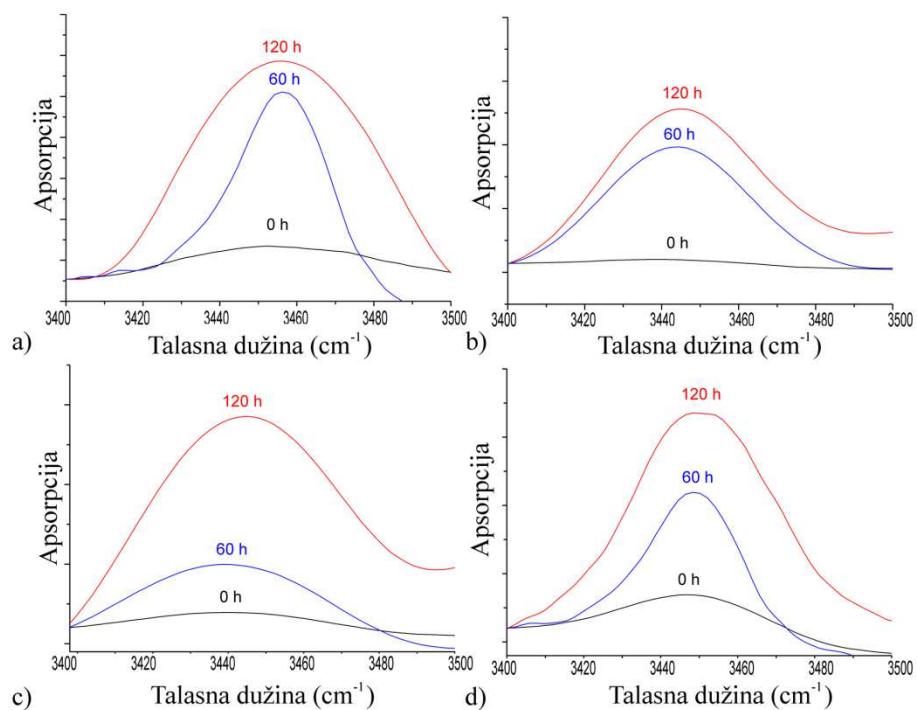


Slika 21.8 Slike sa optičkog mikroskopa adhezivno-kohezivnog loma adheziva na bazi fizičke polimerne blende EVA/PMMA pre tretmana na $60\text{ }^\circ\text{C}$ i nakon 60 i 120 sati

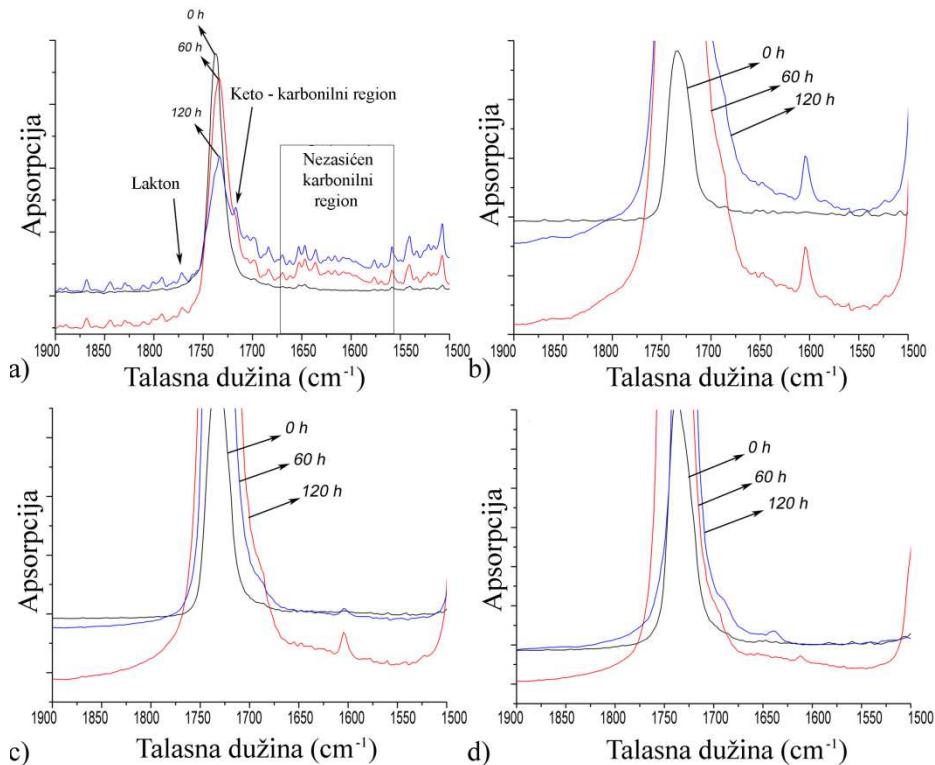
21.4 FTIR analiza hemijskih promena nakon termičkog starenja

FTIR analiza je uradena u cilju karakterisanja hemijskih promena koje se dešavaju tokom termičkog tretmana adheziva i efekta koji je postignut reakcijom kalemljenja. Slika 21.9 pokazuje promene pika koji odgovara hidroksilnoj grupi (-OH) na talasnoj

dužini od 3450 cm^{-1} nakon termičkog tretmana za adhezive na bazi EVA kopolimera sa 18% VA.



Slika 21.9 Deo FTIR spektra koji odgovara $-\text{O}-\text{H}$ vibracijama za: a) Elvax 410 (18% VA), b) EVA/PMMA, c) *s*-EVA-g-PMMA, i d) EVA-g-PMMA, podvrgnuti ubrzanim stareњу na 60°C tokom 60 i 120 sati



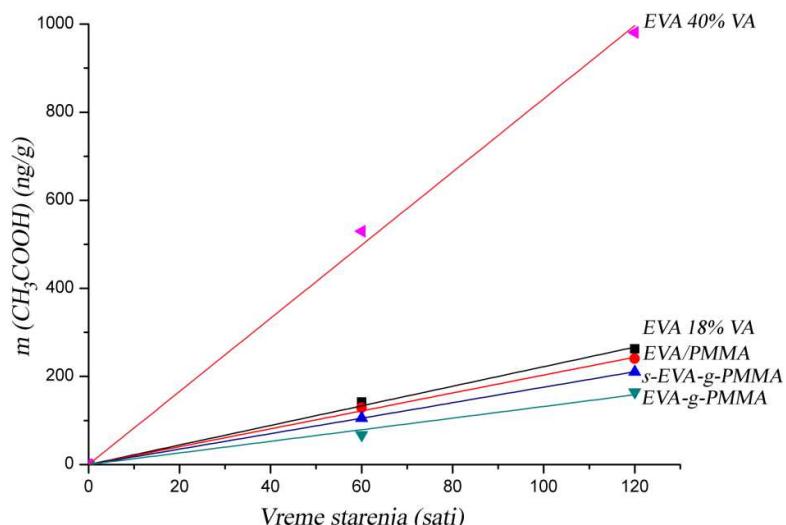
Slika 21.10 FTIR spektri koji pokazuju karbonilni region adheziva: a) Elvax 410 (18% VA), b) EVA/PMMA, c) *s*-EVA-g-PMMA, i d) EVA-g-PMMA, nakon ubrzanog starenja na 60 °C tokom 60 i 120 sati

Bliža ispitivanja estarskog karbonilnog istezanja pokazuje pojavljivanje novih karbonilnih vibracija na 1715 cm^{-1} , 1790 cm^{-1} i 1680 cm^{-1} . Veza na 1790 cm^{-1} se javlja usled formiranja laktona, 1715 cm^{-1} usled formiranja ketona i rame na 1680 cm^{-1} kao prateći pik formiranja dvostrukih veza [203]. Interesantno je zapaziti da promene koje se dešavaju na visokim temperaturama (npr. $180\text{ }^{\circ}\text{C}$) se, takođe, dešavaju i na nižim temperaturama ($60\text{ }^{\circ}\text{C}$) tokom 60 i 120 sati. Najmanje uočljive promene su prisutne kod *s*-EVA-g-PMMA i prečišćenog kalemljenog polimera što predstavlja uzorke koji su najotporniji na promene tokom termičkog tretmana.

21.5 Sadržaj acetatnih grupa u polimernim adhezivima nakon starenja

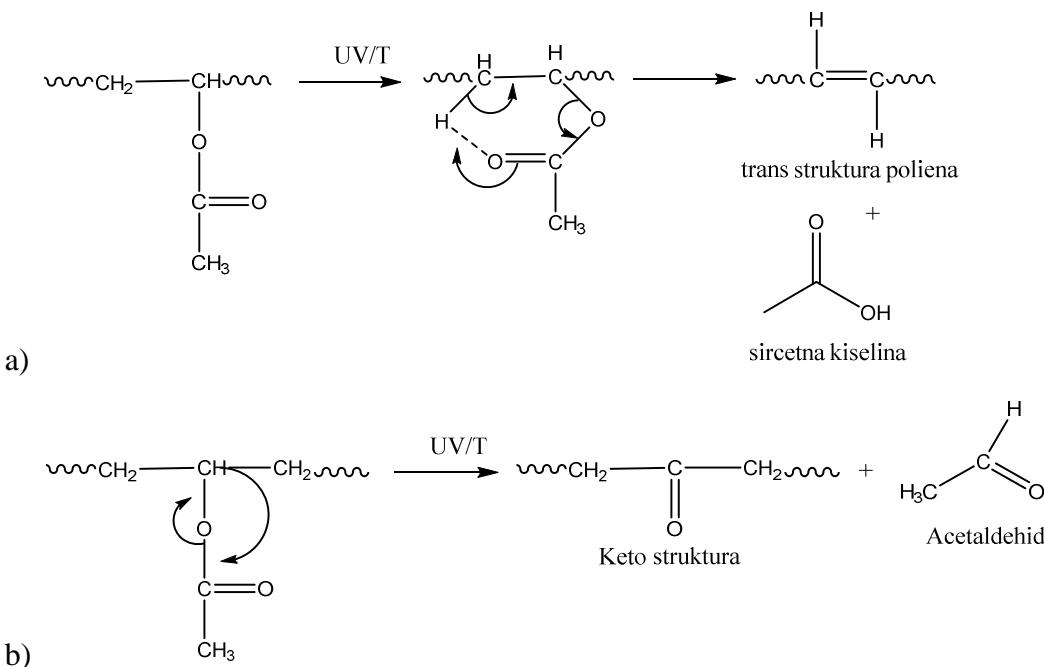
Sadržaj acetatnih grupa je praćen titracijom sa 10^{-4} M NaOH rastvorom, vode iz zatvorenih bočica u kojoj su uzorci držani tokom 60 i 120 sati na $60\text{ }^{\circ}\text{C}$. Slika 21.11 pokazuje sadržaj sirćetne kiseline u vodenim rastvorima koji zavisi od udela VA grupa u adhezivu, i prikazuju sledeći redosled po podložnosti hidrolize: EVA 40% VA > EVA

18% VA > EVA/PMMA > *s*-EVA-g-PMMA > prečišćen EVA-g-PMMA. Reakcijom kalemljenja je efikasno smanjen udeo VA kojim se poboljšava otpornost prema procesu hidrolize kod *s*-EVA-g-PMMA polimerne blende.



Slika 21.11 Koncentracija sirćetne kiseline u vodenom rastvoru termički starenih uzoraka (izražena u nanogramima CH₃COOH po težini adheziva) u funkciji vremena starenja na 60 °C

EVA kopolimer je podložan hidrolizi sa otpuštanjem sirćetne kiseline stvaranjem vinil-alkoholnih grupa. Hidroliza EVA polimera je potvrđena povećanjem odnosa O-H/C-H. Proizvodnja sirćetne kiseline je povezana sa povećanjem kiselosti i smanjenjem pH rastvora. Sirćetna kiselina se otpušta, vrši se desorpcija gde se stepen oslobođanja povećava na većim temperaturama. Prema literaturi, termičko starenje EVA polimera na 75 °C uzrokuje smanjenje u molarnoj masi što je posledica kidanja lanaca [9]. Eksperimenti u ovoj studiji pokazuju da se promene na EVA lancima dešavaju i na nižim temperaturama (60 °C). Proizvodnja i zarobljavanje sirćetne kiseline na površini, što se vidi i na SEM snimcima, može biti doprinos ovoj tvrdnji.



Šema 21.1 Mogući mehanizmi i proizvodi termičke degradacije EVA kopolimera

Navedeni rezultati pokazuju da se oksidacija EVA kopolimera dešava formiranjem – OH grupa, stvarajući time nezasićene lance prilikom deacetalizacije.

Dakle, termički nestabilno ponašanje EVA kopolimera se može prevazići dodatkom drugog stabilnog polimera poput PMMA u obliku fizičke blende ili kalemljenog polimera.

21.6 Termogravimetrija kuplovana sa masenom spektroskopijom (TG-MS) u ispitivanju termičke stabilnosti adheziva

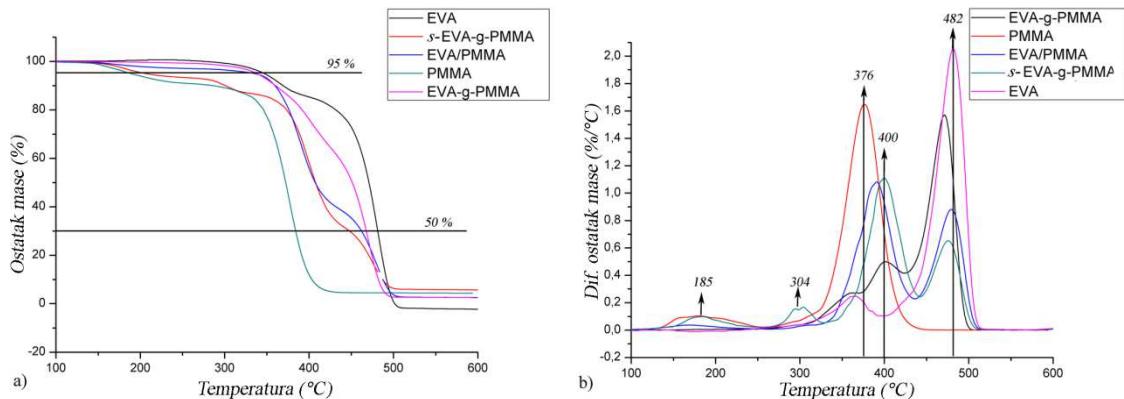
Termička analiza je izvedena za: EVA kopolimer, komercijalni PMMA, fizičku blendu EVA/PMMA, *s*-EVA-g-PMMA, i prečišćen EVA-g-PMMA polimer. Slika 21.12a pokazuje dijagrame termo-gravimetrije (TG) za sve navedene uzorke pokazujući različite mehanizme termičke degradacije i gubitak mase.

Termička stabilnost je procenjena sa temperaturom gubitka 5% mase, $T_{0.05}$, kao početak degradacije, i temperaturom gubitka 50% mase, $T_{0.5}$, kao središnja tačka degradacije kao i masom ostatka degradacije [204]. U prvoj tački, svi uzorci pokazuju

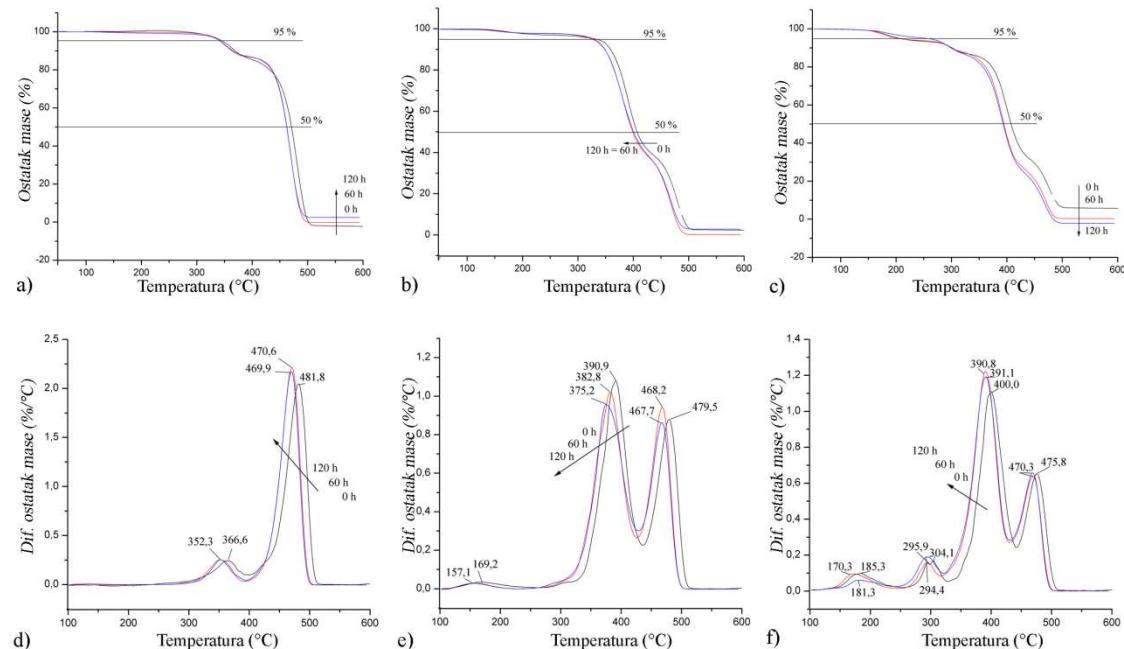
sličan trend gubitka mase, osim *s*-EVA-g-PMMA koja pokazuje nešto povećanu stabilnost nakon 120 sati u poređenju sa uzorcima tretiranim 60 sati, Slika 21.13. Blagi efekat ojačavanja poboljšava mehanička svojstva adheziva što se vidi i po povećanju maksimalne sile. Literaturni podaci pokazuju da se ova poboljšanja dešavaju usled reakcija umrežavanja kao rezultat kidanja lanaca [205].

Prema literaturi, hemijski umrežen EVA kopolimer se razlaže najčešće formiranjem velike količine čvrstog ostatka, nego što podleže reakcijama kidanja lanaca što povećava termičku stabilnost [206, 207]. Literatura daje podatke o efektima polimernih blendi u formirajući čvrstog ostatka nakon termičke degradacije. Ostatak se povećava u polimernim blendama usled sinergističkog efekta komponenata blende što vodi stabilnijem produktu u poređenju sa individualnim komponentama [208]. U ovoj studiji, EVA kopolimer jedino pokazuje povećanje čvrstog ostatka nakon termičkog tretmana što je posledica postojanja dvostrukih veza nakon termičkog tretmana.

Kompleksnost procesa degradacije se može videti na DTG dijagramima za sve ispitivane komponente adheziva, Slika 21.12b. Prvi stepen degradacije je na temperature od 169,2 °C. Ovaj stepen je rezultat eliminacije zaostalog monomera (MMA) iz procesa polimerizacije, koji nije ispolimerizovan i nije ispario tokom procesa vakuumskog sušenja. Drugi stadijum je na temperature 304,1 °C koji se može priprisati raskidanju lanaca sa krajeva vinilidenskog dela. U trećem stadijumu, dalja degradacija se vrši na otprilike 400 °C, što odgovara razlaganju glavnog lanca PMMA koja je inicirana i kidanjem lanaca sa krajeva i nasumičnim kidanjem [209, 210]. Četvrti stadijum se poklapa i sa poslednjim stadijumom raskidanja glavnog lanca EVA kopolimera, tj. polietilenskog ostatka EVA lanca. Drugi stupanj degradacije EVA-g-PMMA je odsutan kod fizičke blende EVA/PMMA što se može povezati sa otkidanjem bočnih PMMA grupa sa EVA kopolimera. Nakon termičkog starenja, svi uzorci se degradiraju na nižim temperaturama s obzirom na to da se delimična degradacija i deacetilizacija odigrala prilikom procesa termičkog starenja, Slika 21.13.



Slika 21.12 TG/DTG dijagrami netretiranih i termički tretiranih komponenata adheziva:
EVA kopolimer, fizička polimerna blenda, komercijalni PMMA, s-EVA-g-PMMA i
prečišćen EVA-g-PMMA



Slika 21.13 (I) TG dijagrami tretiranih adheziva: a) Elvax 410 (18% VA), b)
EVA/PMMA, c) s-EVA-g-PMMA; (II) DTG dijagrami: d) Elvax 410 (18% VA), e)
EVA/PMMA, i f) s-EVA-g-PMMA

Iz dijagrama DSC-TGA analize su dobijene promene podaci o faznim prelazima i procesa termičke degradacije polimernih adheziva koje su sumirane u Tabela 21.2. Ukupna entalpija endotermnih procesa degradacije je povećana dodatkom stabilnijeg PMMA koji poseduje visoku entalpiju procesa degradacije, koja govori da je potreban veći utrošak energije kako bi se izvršila potpuna degradacija polimerne blende na bazi

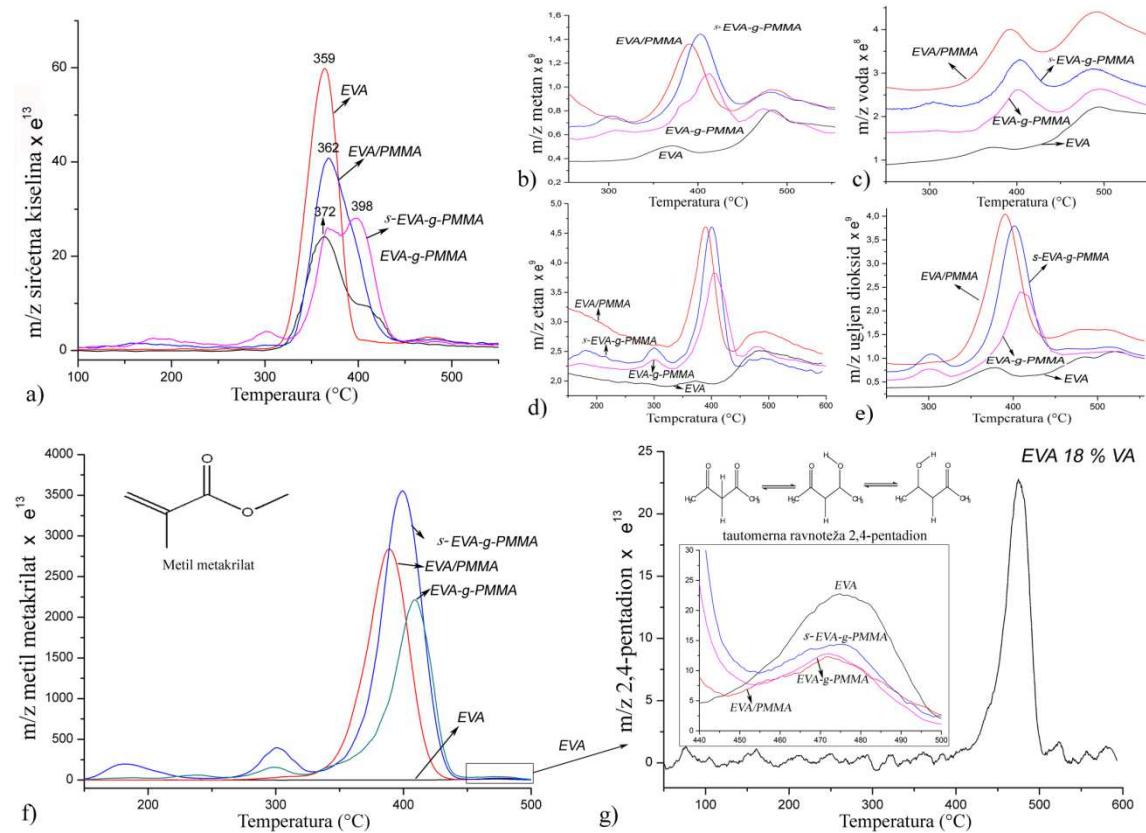
EVA/PMMA polimera. Povećanje entalpija nakon termičkog tretmana govori o nestabilnosti hemijske strukture adheziva. Maksimalno povećanje entalpije može da se iskaže i u procentima: EVA – 100,4%, EVA/PMMA – 98,4%, s- EVA-g-PMMA – 64,8%, i EVA-g-PMMA – 6,0%. Ovo povećanje može da se prepiše formiranju dvostrukih veza što vodi dodatnom umrežavanju polimera koji poseduju veću termičku stabilnost, i što se odražava povećanjem ukupne entalpije degradacije polimera. Ovi odnosi govore da polimerna blenda na bazi kalemljenog polimera EVA-g-PMMA kao i adheziv na bazi prečišćenog EVA-g-PMMA poseduje poboljšanu termičku stabilnost kao sposobnost opiranju hemijskim promenama tokom termičkog starenja. Smanjenje entalpije topljenja EVA kopolimera govori o narušenoj hemijskoj strukturi usled termičkog tretmana što onemogućava uređeno pakovanje polietilenskih segmenata. Povećanja temperature ostakljivanja polimernih blendi ukazuju na smanjenu pokretljivost polimernih lanaca nakon termičkog tretmana. Ovaj fenomen se može objasniti boljim pakovanjem polimernih lanaca i poboljšanim interakcijama usled vodoničnih veza između nastalih hidroksilnih grupa dobijenih hidrolizom preostalih acetatnih grupa termičkim tretmanom.

Tabela 21.2 Temperaturne promene i entalpije procesa degradacije iz DSC-TGA dijagrama

Oznaka	ΔH_m , J/g	T_m , °C	Δc_p , J/g °C	T_g , °C	ΔH_{decom} , J/g	ΔW , %
PMMA	-	-	1,534	70,3	615,8	83,3
Elvax 410	63,4	84,7	-	-	356,4	100,0
Elvax 410, 60 h	20,2	81,0	-	-	714,3	98,8
Elvax 410, 120 h	19,5	79,7	-	-	635,7	95,5
EVA/PMMA	-	-	1,561	68,0	384,3	92,4
EVA/PMMA, 60 h	-	-	1,300	75,6	759,1	95,0
EVA/PMMA, 120 h	-	-	1,261	76,3	762,4	92,0
raw EVA-g-PMMA	-	-	2,084	72,6	406,7	93,6
raw EVA-g-PMMA, 60 h	-	-	1,389	74,1	669,3	93,4
raw EVA-g-PMMA, 120 h	-	-	1,769	75,0	670,2	97,1
EVA-g-PMMA	22,9	82,1	2,034	67,6	666,9	95,7
EVA-g-PMMA, 60 h	21,4	82,1	1,893	72,0	707,1	97,6
EVA-g-PMMA, 120 h	16,8	81,9	1,494	73,1	674,8	97,0

Nakon što su termički tretirani adhezivi na bazi EVA kopolimera pokazali velike varijacije u mehaničkim svojstvima, fizičko blendiranje i reakcija kalemljenja su korišćeni u cilju smanjenja količine acetatnih grupa. Jedna od najpogodnijih analiza za

merenje količine sirćetne kiseline i ostalih produkta termičke degradacije je TG-MS analiza, Slika 21.14.



Slika 21.14 TG-MS spektri za adhezive: EVA kopolimera (18 % VA), fizičke blende EVA/PMMA, s-EVA-g-PMMA sa praćenjem jedinjenja degradacije: a) sirćetna kiselina, b) metan, c) voda, d) etan, e) ugljen dioksid, f) MMA, g) 2,4-pentadijona

Prvi stupanj degradacije EVA kopolimera je praćen otpuštanjem sirćetne kiseline i ugljen-dioksida [211]. Drugi stupanj je degradacija glavnog lanca sa otpuštanjem metana, ugljen dioksida i vode. Otpuštanje MMA je praćeno ugljen dioksidom i acetal aldehidom, s obzirom na to da obe komponente imaju istu molarnu masu. Prisustvo metana i etana na 300 °C indikuju mehanizam degradacije krajnjih delova lanca usled sternog efekta bočnih grupa kalemljenog polimera.

Količina otpuštanja sirćetne kiseline EVA kopolimera je smanjena fizičkim umešavanjem sa PMMA, a još značajnije korišćenjem reakcije kalemljenja u cilju zamene acetatnih grupa sa PMMA bočnim lancima. Temperatura otpuštanja sirćetne kiseline je viša za modifikovanu polimernu blendu, s obzirom na to da su zaostale acetatne grupe zarobljene bočnim PMMA lancima na EVA polimernom lancu, što se

može videti podudaranjem finalne temperature otpuštanja MMA i početne temperature drugog stupnja oslobađanja sirćetne kiseline. Poslednji stadijum na visokim temperaturama daje kao produkte metan, ugljen dioksid i vodu.

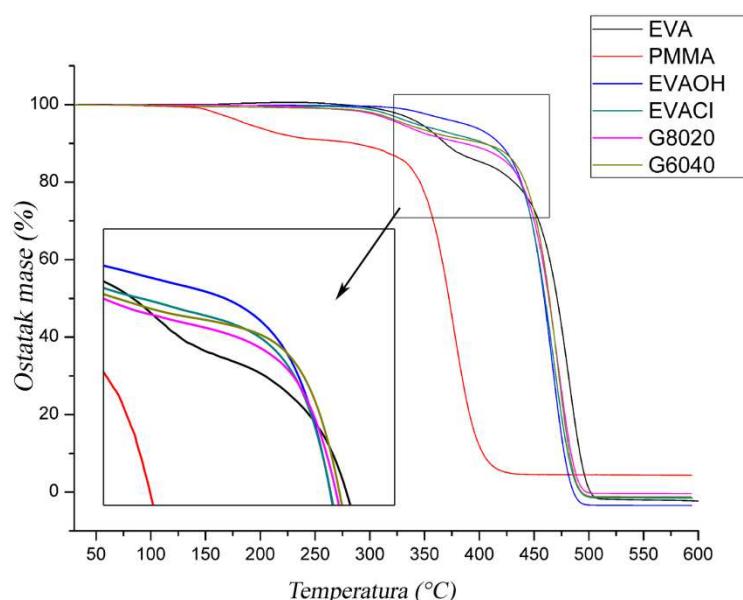
Metil metakrilat se oslobađa u prvom stadijumu kao zaostali monomer na 200 °C gde prisutan EVA-g-PMMA a kasnije i kao produkt raskidanja glavnog PMMA lanca na oko 400 °C, Slika 21.14. Modifikovana blenda sa EVA-g-PMMA se razlikuje od fizičke blende u stupnju na oko 300 °C, gde je u atmosferi prisutan MMA. Ovaj stupanj odgovara degradaciji PMMA bočnih lanaca na EVA lancu. S obzirom na to da je MMA detektovan TG-MS tehnikom nastao isključivo usled degradacije PMMA lanca, urađena je integracija kriva u cilju određivanja količine PMMA u svakom adhezivu. Kriva EVA kopolimera je kompletno ravna što nam govori da nisu prisutni tragovi PMMA. Kada se uzme da je masa PMMA u fizičkoj blendi 50%, količina u prečišćenom kalemljenom polimeru je 42,3% što je u odličnoj saglasnosti sa ostalim rezultatima određivanja stepena kalemljenja. Masa PMMA u polimernoj blendi sa kalemljenim polimerom je izračunata da je 70,6%, što poseduje grešku u odnosu na eksperimentalne vrednosti s obzirom na to da je korišćeno 74,2% MMA monomera.

Degradacija i oksidacije korišćenih polimera vodi stvaranju smeše produkata, koji su uglavnom različite nezasićene strukture konjugovane sa karbonilnom grupoma. Poznat proizvodi oksidacije termoplastičnih polimera su di-ketonske i tri-ketonske vrste koje su prisutne u EVA lancu i uzrokuju obojenje kopolimera [212]. Jedan od produkata nađen u literaturi koji poseduje uticaj na obojenje je 2,4-pentadion, koji je u tragovima nađen u TG-MS spektru s obzirom na to da ima istu molarnu masu kao MMA. Sa odabirom temperaturnog intervala samo za EVA kopolimer na desnoj strani Slika 21.14g je prikazan m/z signal koji odgovara diketonskoj strukturi, a koji je manjeg intenziteta u slučaju polimernih blendi sa dodatkom PMMA ili kalemljenog polimera.

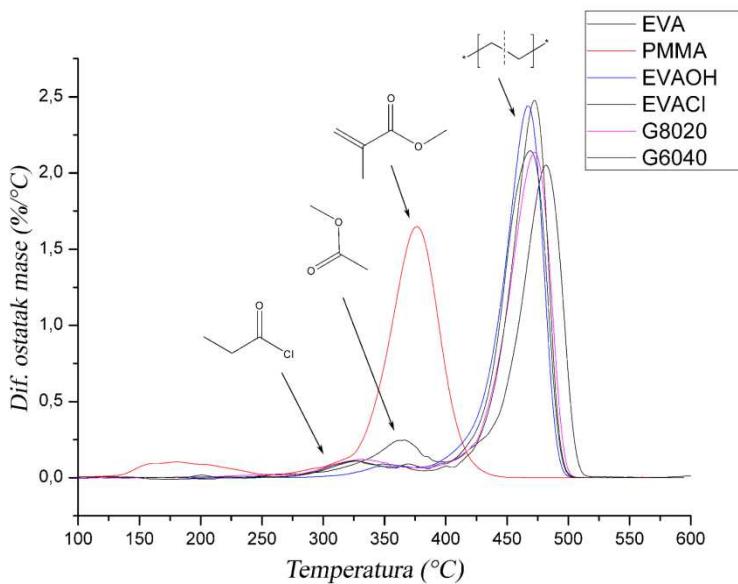
Na kraju ove analize može se zaključiti da je metod polimerizacije kao način modifikovanja polimerne blende, doprineo smanjenju emisije produkata koji uzrokuju termičku nestabilnost, čime se i promenio mehanizam degradacije [213].

21.7 Termo-gravimetrijska analiza kontrolisano kalemljenih polimera G8020 i G6040

Slika 21.15 pokazuje poboljšanu termičku stabilnost hidrolizovanog EVA kopolimera (EVAOH) što se dešava usled smanjenog sadržaja acetatnih grupa postupkom hidrolize, jer je proces degradacije EVA kopolimera bitno određen stepenom deacetilacije VA grupa tj. njihove zastupljenosti u strukturi polimera. DTG dijagram, Slika 21.16, pokazuje jasno izražene stadijume termičkog razlaganja svake komponente. Integracijom DTG krive razlaganja uzroka EVACl dobio se procentualni sadržaj hloroacetatnih grupa u ukupnoj masi uzorka, i iznosi 5,62%. Može se zapaziti i smanjeni stupanj degradacije usled deacetilacije, čime se potvrđuje uspešnost procesa hidrolize a kasnije i esterifikacije sa hloroacetil hloridom i reakcijom kalemljenja (EVAOH, EVACl, G8020, G6040). U intervalu $300^{\circ}\text{C} - 350^{\circ}\text{C}$ se kod kalemljenih polimera G8020 i G6040 uočava raskidanja bočnih lanaca PMMA, što je u saglasnosti i sa TG-MS prethodno proučavanih uzoraka, Slika 21.14.



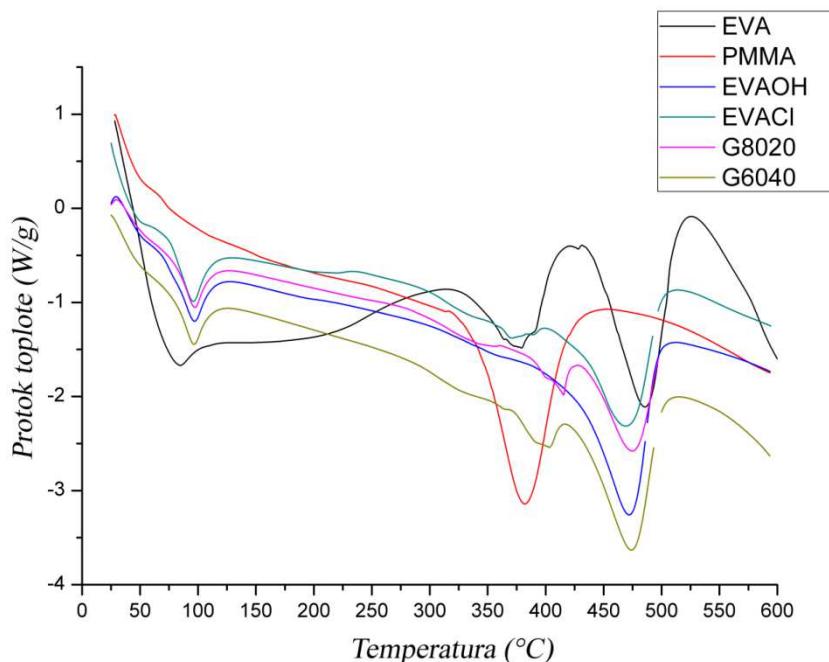
Slika 21.15 TG dijagrami EVA kopolimera, komercijalnog PMMA, delimično hidrolizovanog EVA kopolimera – EVAOH, makroinicijatora EVACl, kalemljenih polimera G8020 i G6040



Slika 21.16 DTG dijagrami za komponenata

Analizom DSC dijagrama, Slika 21.17, mogu se odrediti entalpije faznih prelaza (topljenja) i entalpije degradacije polimera, Tabela 21.3. Interval od 50 °C do 120 °C pokazuje endoterman pik, a s obzirom na to da se dati interval ne registruje na TG/DTG dijagramu kao promena mase onda on predstavlja endoterman prelaz topljenja polimera EVAOH, EVACI, G8020 i G6040. Na osnovu određene vrednosti temperature endoternog pika (T_m) se uočava da nema značajnijih pomeranja, izuzev pomeraja ka većoj temperaturi, u odnosu na polazni EVA kopolimer. Entalpije topljenja (ΔH_m) ukazuju na povećanu kristaliničnost u odnosu na EVA kopolimer što je doprinos hidrolize acetanih grupe EVA kopolimera, čime se poboljšava pakovanje lanaca i povećava doprinos interakcija usled intermolekularnih vodoničnih veza između formiranih hidroksilnih grupa [214]. Kristaliničnost se narušava esterifikacijom i reakcijom kalemljenja što se ogleda u smanjenju entalpija kod kalemljenih polimera G8020 i G6040. Ukupne entalpije degradacije polimera (ΔH_{deg}) ukazuju na znatno povećanu stabilnost hidrolizovanog EVA kopolimera (EVAOH), makroinicijatora (EVACI) i kalemljenog polimera G6040. Dužina lanaca u ovom slučaju utiče i na stabilnost samog polimera. Jačine veza su predstavljene u tabeli 21.4 gde se može zapaziti veća jačina veze sa hidroksilnom grupom (C-O) koju je potrebno raskinuti što objašnjava stabilnost hidrolizovanog kopolimera. U poglavljju TG-MS analize je dokazano je razlaganje PMMA na monomer što predstavlja raskidanje C-C veza sa

nešto većom energijom veze. Duži lanci PMMA kod G6040 strenom smetnjom ometaju raskidanje estarskih veza, te se proces degradacije preusmerava na depolimerizaciju PMMA što se ogleda u povećanju entalpije degradacije.



Slika 21.17 DSC krive sintetisanih uzoraka i komercijalnih polimera

Tabela 21.3 Entalpije endotermnih prelaza i termičke degradacije

Uzorak	T_m , °C	ΔH_m , J/g	$T_{0,05}$, °C	$T_{0,50}$, °C	$T_{deg\ (pik)}$, °C	ΔH_{deg} , J/g
EVA	63,4	84,7	346,9	471,2	481,8	356,4
EVAOH	96,0	84,2	387,4	460,0	471,3	747,4
EVACl	95,1	87,5	342,2	460,7	468,9	770,8
G8020	96,6	60,4	330,8	463,4	475,7	687,3
G6040	96,1	61,3	333,2	464,3	473,3	847,3

Tabela 21.4 Jačine hemijskih veza

Vrsta veze	Jačina veze, ΔH_f 298K (kJ/mol)
C-O	1076,5
CH ₃ -C-O	342,7
C-Cl	397
OC=O	532,2
C-C	607
HO-COCH ₃	452

Zaključak

U okviru ove doktorske disertacije analizirana je mogućnost primene nekoliko tipova adheziva koji se koriste za fiksiranje optičkog vlakna tokom namotavanja na kaleme, kao i za kontrolisano odmotavanje vlakna sa kalema tokom eksploatacije. U tom cilju izvršena je sinteza/dobijanje četiri tipa adheziva na bazi: kopolimera etilena i vinil-acetata (EVA), polimerne blende kopolimera etilena i vinil acetata i poli(metil metakrilata) (EVA/PMMA), kompatibilizovane polimerne blende nasumičnim kalemljenjem polimera (*s*-EVA-*g*-PMMA) i kontrolisanim kalemljenjem polimera u cilju ispitivanja metode sinteze i strukture polimera na njihove karakteristike. Na osnovu dobijenih rezultata odabrani su odgovarajući adhezivi koji mogu imati potencijalnu primenu.

U prvoj grupi ispitivanih adheziva, kao osnovna vezivna komponenta korišćen je kopolimer EVA kao funkcionalni adheziv koji poseduje kompatibilnost sa prevlakom optičkog vlakna, i ima poželjna mehanička i termička svojstva. Tri tipa EVA kopolimera su korišćena i to sa sadržajem vinil-acetata (VA) od 18% (komercijalni naziv Elvax 410), 28% (Elvax 265) i 40% (Elvax 40w) kao rastvori koncentracije od 15, 20 i 25 vol. %. Adhezioni test je pokazao najbolja mehanička svojstva adheziva sa najmanjim sadržajem VA (Elvax 410) i to korišćen kao rastvor u toluenu koncentracije 20 vol.%. EVA kopolimeri sa većim sadržajem VA pokazuju veća izduženja prilikom razdvajanja optičkih vlakana što nije poželjno kada je potrebno brzo razdvajanje optičkog vlakna gde zaostali delovi adheziva mogu uzrokovati upetljavanje vlakna i prekid informacija. Kombinovani adheziono-kohezioni lom ukazuje na kompatibilnost adheziva sa optičkim vlaknom i poželjnu čvrstoću adhezionog sloja za ciljanu primenu. Ispitani Elvax 410 sa optimalnim svojstvima je korišćen u dobijanju polimernih blendi i u reakcijama kalemljenja.

Polimerne blende na bazi kopolimera etilena i vinil-acetata i poli(metil metakrilata) (EVA/PMMA) korišćene su u cilju poboljšanja termičke stabilnosti i postizanja sličnosti hemijskog sastava sa akrilnom zaštitnom prevlakom korišćenog optičkog vlakna. Nekompatibilnost polimernih komponenata (EVA i PMMA) je uzrok razdvajanja faza i stvaranja pora velikih dimenzija nepravilnog rasporeda što doprinosi slabljenju spoja sa optičkim vlaknom. U tom cilju je sintetisana kompatibilizovana

polimerna blenda (*s*-EVA-g-PMMA) polimerizacijom preko slobodnih radikala korišćenjem kompleksnog redoks sistema koinicijatora. Ovako modifikovan adheziv sa smanjenim dimenzijama pora i pravilnijeg rasporeda efikasnije uspostavlja kontakt sa optičkim vlaknom i omogućava bolju raspodelu napona. Poboljšane interakcije u adhezivu sa kalemljenim polimerom kao kompatibilizerom su utvrđene merenjem ugla kvašenja optičkog vlakna rastvorom adheziva. Kohezioni lom adheziva *s*-EVA-g-PMMA nakon testa na zatezanje sa većim adhezionim silama su rezultat izvršene kompatibilizacije. Modifikovana polimerna blenda (*s*-EVA-g-PMMA) je odabrana kao funkcionalni adheziv koji ispoljava poboljšana mehanička svojstva i omogućava bezbedno odmotavanje optičkih vlakana sa kalema bez bojazni od mogućeg prekida vlakna.

Dodatno je ispitana hemijska struktura nasumično kalemljenog polimera EVA-g-PMMA prečišćavanjem adheziva *s*-EVA-g-PMMA od sintetisanog PMMA homopolimera ekstakcijom u acetonu. FTIR analiza je potvrdila efikasnost reakcije kalemljenja što se uočava i na SEM snimcima. Udeo kalemljenog PMMA u prečišćenom EVA-g-PMMA polimeru je određen na osnovu analize FTIR i NMR spektara. Dobijeni rezultati su u dobroj saglasnosti i ukazuju da udeo PMMA frakcije iznosi oko 44 mas.%. Sa aspekta analize zavisnosti svojstava i strukture materijala bilo je neophodno odrediti doprinos inicijalnih centara koji učestvuju u reakcijama kalemljanja. Kao najpouzdanija metoda pokazala se ^{13}C NMR spektroskopija, i analizom odgovarajućih spektara određen je doprinos centara grananja: α – 36,1%, β – 41,5%, γ – 2,9%, i δ – 19,5%.

Četvrta grupa adheziva je dobijena primenom reakcije „žive” polimerizacije kao načina kalemljenja polimera koja je vršena u cilju dobijanja kalemljenih polimera kontrolisanim procesom inicijacije i dužine lanca kalemljenog PMMA homopolimera. FTIR spektroskopija je omogućila praćenje konverzije PMMA i pokazala je najveći stepen konverzije na kraju reakcije (posle 8 sati). Raman i FTIR spektroskopija su dale informacije o hemijskom sastavu EVA kopolimera u različitim stupnjevima modifikacije: nakon hidrolize – EVAOH, sinteze makroinicijatora – EVACl, i graftovanih polimera – G8020 i G6040. SEM i optička mikroskopija su dale uvid u mikrostrukturu sintetisanih kalemljenih polimera i polimernih blendi. Dužina bočnih lanaca PMMA na EVA kopolimeru utiče na interakcije sa polimernom prevlakom

optičkog vlakna, gde se bolji kontakt a samim tim i adhezija uspostavlja u slučaju adheziva na bazi kopolimera G8020 koji poseduje kraće PMMA lance. Duži bočni lanci dovode do stvaranja namotaja što dovodi do slabijih dipol-dipol interakcija sa optičkim vlaknom a u polimernim blendama između nekompatibilnih faza što dovodi do smanjene adhezije. Niske vrednosti ugla kvašenja adheziva G8020 i polimerne blende kompatibilizovane navedenim kalemljenim polimerom potvrđuju poboljšana adhezivna svojstva postignuta korišćenjem reakcije „žive“ polimerizacije.

Osmišljena je metoda za brzo karakterisanje jačine spojeva između optičkih vlakana korišćenjem adheziva. Metoda je zasnovana na merenju jačine adhezije koja se ostvaruje između dva spojena vlakna u testu na istezanje. Ova metoda poseduje i prednost u odnosu na konvencionalnu metodu kapljice jer se mehanička svojstva kontakta optičko vlakno – adheziv mere direktno. Na osnovu ovog ispitivanja dobija se podatak o čvrstoći spoja koji može da se poredi sa svojstvima vlakana i da se zaključi da li predloženi adheziv zadovoljava uslov da dobro poveže vlakna i da omogući njihovo odmotavanje bez prekida. Dobijene adhezivne sile su pokazale da je pravilno odabrana tehnologija nanošenja adheziva na vlakno, i da su postignuta dobra svojstva primenjiva za kontrolu namotavanja tokom proizvodnje i odmotavanja vlakna tokom eksploracije.

Važno svojstvo formiranja funkcionalnog adheziva jeste njegova termička stabilnost i otpornost na uticaje spoljašnje sredine. U cilju ispitivanja termičke stabilnosti korišćenih adheziva vršen je termički tretman adheziva na $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ tokom 60 i 120 sati. Ispitivane su hemijske, morfološke, mehaničke i termičke promene adheziva podvrgnutih ubrzanom starenju. FTIR spektri su ukazali da dolazi do promena absorbanci koje odgovaraju vibracijama karbonilne i hidroksilne grupe tokom perioda ispitivanja. Uočene su značajne razlike između EVA adheziva i termički stabilnijeg modifikovanog adheziva na bazi polimerne blende sa kalemljenim polimerom. Promene u morfologiji poprečnog preseka filmova adheziva su praćene na osnovu analize SEM slika netretiranih i tretiranih adheziva nakon 60 i 120 sati na $60\text{ }^{\circ}\text{C}$. Utvrđeno je da poroznost sistema, koja se menja tokom termičkog tretmana, značajno utiče na adhezivnost ispitivanih materijala. Primenom metode analize slike ispitivana je morfologija polimera koja je pokazala važnost rasporeda i prečnika pora na veličinu stabilizacije napona u adhezivu. Promena u prečniku pora se prati promenom odbojnog ugla razdvajanja adheziva od optičkog vlakna nakon adhezivnog testa. Termički tretman

prečišćenog EVA-g-PMMA adheziva uzrokuje promenu od adhezivnog do kohezivnog loma, nakon testa na istezanje praćenu optičkom mikroskopijom što ukazuje na pojavu ojačavanja adhezije. Mehanizam termičke degradacije je ispitivan na osnovu rezultata dobijenih primenom TG, DTG, DSC i TG-MS metoda. Složen mehanizam degradacije je uočen kod *s*-EVA-g-PMMA uz nešto veći ostatak što ukazuje na postojanje sinergističnog efekta usled kompatibilizacije koji doprinosi povećanoj tremičkoj stabilnosti. TG i DSC analize su, takođe, pokazale i značajno povećanu termičku stabilnost modifikovanih EVA kopolimera (EVAOH, EVACl, G8020, G6040) u odnosu na polazni EVA kopolimer. Integracijom DTG krive izračunat je procentualni sadržaj hloroacetatnih grupa, tj. ukupnog hlora, u uzorku EVACl koji je iznosio 5,62% i predstavlja udeo inicijalnih mesta u cilju izvodjenja kontrolisanog kalemljenja PMMA bočnih lanaca na EVACl polazni polimer. Rezultati termogravimetrijske analize ukazuju da se reakcijom kalemljenja (u masi preko slobodnih radikala ili „živom“ polimerizacijom) dobijaju adhezivi sa poboljšanom termičkom stabilnosti usled smanjenog sadržaja nestabilnih acetatnih grupa.

Eksperimentalni rezultati adhezionog testa pružaju podatke o čvrstoći adhezionog spoja, a da bi se simuliralo polje naprezanja postavljen je matematički model koji je rešen metodom konačnih elemenata. Numerički modeli konačnih elemenata su pružili uvid u raspodelu napona u adhezivima na bazi polimernih blendi EVA/PMMA u zavisnosti od svojstava polimerne blende, kako mehaničkih tako i morfoloških koji se odnose na oblik i dimenzije pora. Ovi modeli su korišćeni za parametarsku mikromehaničku analizu ponašanja različitih adheziva u zavisnosti od njihove morfologije. Predložena metoda za mikromehaničko testiranje je brza i jednostavna i može se koristiti kao kontrolna metoda za testiranje kompatibilnosti vlakana i adheziva.

Sumirajući rezultate iz ove doktorske disertacije, može se zaključiti da kalemljen polimer na bazi EVA-g-PMMA kao adheziv ili kompatibilizator u adhezivima na bazi polimernih blendi EVA/PMMA predstavlja optimalan izbor u odnosu na potrebna svojstva u smislu funkcionalnosti optičkih vlakana tokom primene. Prednosti ovakvih adheziva su termička stabilnost i zadovoljavajuća adhezivna svojstva koja su poboljšana primenom metode „žive“ polimerizacije kojom se dobija kontrolisana struktura kalemljenog polimera. Osvojene su nove metode karakterizacije adheziva koje na

efikasan i pouzdan način da daju odgovor o mogućnostima primene ispitivanog adheziva u odnosu na optičko vlakno.

Literatura

- [1] M. Kwon, S.J. See, S.S. Kim, H.Y. Hwang, Effects of surface treatment with coupling agents of PVDF–HFP fibers on the improvement of the adhesion characteristics on PDMS, *Appl Surf Sci* 321 (2014) 378–386
- [2] X. Gao, R.E. Jensen, S.H. McKnight, J.W. Gillespie Jr., Effect of colloidal silica on the strength and energy absorption of glass fiber/epoxy interphases, *Compos: Part A* 42 (2011) 1738–1747
- [3] B. Morlin, T. Czigany, Cylinder test: Development of a new microbond method, *Polym Test* 31 (2012) 164–170
- [4] S. Sockalingam, M. Dey, J. W. Gillespie Jr., M. Keefe, Finite element analysis of the microdroplet test method using cohesive zone model of the fiber/matrix interface, *Compos: Part A* 56 (2014) 239–247
- [5] L. Yang, J.L. Thomason, Development and application of micromechanical techniques for characterizing interfacial shear strength in fibre–thermoplastic composites, *Polym Test* 31 (2012) 895–903
- [6] V. Chean, R. Boumbimba, R. El Abdi, J.C. Sangleboeuf, P. Casari, M. D. Habti, Experimental characterization of interfacial adhesion of an optical fiber embedded in a composite material, *Int J Adhes Adhes* 41(2013)144–151
- [7] M. Beyaoui, P. E. Mazeran, M. F. Arvieu, M. Bigerelle, M. Guigon, Analysis of nanoindentation curves in the case of bulk amorphous polymers, *Int. J. Mater. Res.*, 100 (2009) 943–949
- [8] O. Y. Alothman, Processing and Characterization of High Density Polyethylene/Ethylene Vinyl Acetate Blends with Different VA Contents, *Adv. Mater. Sci. Eng.*, 635693, (2012) 10 pp, doi:10.1155/2012/635693
- [9] M. Patel, S. Pitts, P. Beavis, M. Robinson, P. Morrell, N. Khan, I. Khan, N. Pockett, S. Letant, G. V. White II, A. Labouriau, Thermal stability of poly(ethylene-co-vinyl acetate) based materials, *Polym. Test.*, 32 (2013) 785–793
- [10] R. Spina, Technological characterization of PE/EVA blends for foam injection molding, *Mater. Design*, 84 (2015) 64–71

- [11] P. Poomalai, B. Ramaraj, Siddaramaiah, Thermal and Mechanical Properties of Poly(methyl methacrylate) and Ethylene Vinyl Acetate Copolymer Blends, *J. Appl. Polym. Sci.*, 106 (2007) 684–691
- [12] D. J. Damico, Acrylics, *Engineered Materials Handbook*, 3, ASTM International, (1990) 119-125
- [13] F. G. Garcia, M. R. Pinto, B. G. Soares, Grafting of polymethyl methacrylate from poly(ethylene-co-vinylacetate) copolymer using atom transfer radical polymerization, *Eur. Polym. J.*, 38 (2002) 759–769
- [14] B.M. Huerta-Martinez, E. Ramirez-Vargas, F.J. Medellin-Rodriguez, R. Cedillo-Garcia, Compatibility mechanisms between EVA and complex impact heterophasic PPeEPx copolymers as a function of EP content, *Eur Polym J*, 41 (2005) 519-25
- [15] P. Laurienzo, M. Malinconico, G. Ragosta, M. G. Volpe, Synthesis and impact behavior of PMMA/EVA interpenetrated blends, *Angew. Makromol. Chem.*, 170 (1989) 137–143.
- [16] J. J. Su, F. Peng, X. Gao, G. H. Yang, Q. Fu, K. Wang, Superior toughness obtained via tuning the compatibility of poly(ethylene terephthalate)/poly(ethylene–octene) blends, *Mater. Design.*, 53 (2014) 673–680
- [17] A. Milutinović-Nikolić, N. Talijan, K. Jeremić, R. Aleksić, Optical fibers with composite magnetic coating, *Mater. Lett.*, 56 (2002) 148–155
- [18] T. Nakahara, M.Hoshikawa, T. Sugawa, M. Watanabe, "Fiber Optics" from Ulmann's Encyclopedia of industrial chemistry, Fifth, Completely Revised Edition, Vol.A10 (1990) 433-450
- [19] T. Brodić, Svjetlovodne komunikacije, Svjetlost, Sarajevo, 1991, str. 11-37.
- [20] B.N. Derick, Fiber Optics, in: *Encyclopedia of Polymer Science in Technology*, Interscience publisher, John Wiley & Sons, New York, 15 (1972) 192-224
- [21] A. Marinčić, Osnovi optoelektronskih komunikacija, Građevinska knjiga, Beograd, 1986 str. 4-7, 96-108, 133-161, 178-186, 231
- [22] J. E. Midwinter, Optical Fiber for Transmission, John Wiley & Sons, New York, 1979, p. 72-93, 106-127, 137-161
- [23] K. Shimada, Spinning of Optical Fibers in: *Advanced Fiber Spinning Technology*, Ed. T. Nakajima, Woodhead Publishing Ltd., Cambridge, 1994, p. 208-224

- [24] Y. Takezawa, S. Tanno, N. Taketani, S. Ohara, H. Asano, Analysis of thermal degradation for plastic optical fibers, *J.Appl.Polym.Sci.*, 42 (1991) 2811-2817
- [25] C. Emslie, Polymer optical fibres, *J.Mater.Sci.*, 23 (1988) 2281-2293
- [26] F. Ide, T. Yamamoto, *Mat.Res.Soc.Symp.Proc.(Opt. Fiber Mater Process)*, 172 (1990) 235
- [27] Japanese Industrial Standard (JIS C 6837), "All plastic multimode optical fibers", 1992
- [28] Tehnička dokumentacija firme "Alcatel", April 1998
- [29] S.Solimeno, B.Croisignani, P.DiPorto, "Guiding, Diffraction and Confinement of Optical Radiation", Academic Press, Inc, London, 1986
- [30] C. Unger, W. Stöcklein, "Investigation of the Microbending Sensitivity of Fibers" *Journal of Lightwave Technology*, 12 (4) (1994) 591-596
- [31] M.F.Zanakis, P.A.Femano, "Biomagnetic analytical system using fiber-optic magneticsensors", United States Patent 4951674, Aug. 1990
- [32] J. E. Midwinter, *Optical Fiber for Transmission*, John Wiley & Sons, New York, 1979, p. 72-93, 106-127, 137-161
- [33] K. Shimada, Spinning of Optical Fibers, in: *Advanced Fiber Spinning Technology*, Ed. T. Nakajima, Woodhead Publishing Ltd., Cambridge, 1994, p. 208-224
- [34] I. I. Teum in, *Volnovody opticheskoi svyazi*, Svyaz, Moskva (1978), str. 8-40
- [35] Hussain, A., "Optimization of UV-Curing for Optical Fibers Using a Torsional Pendulum Technique," FC83-257 Society of Manufacturing Engineers RADCURE'83 (May 1983)
- [36] The Photonics Dictionary, Photonics.com: Optical, Laser and Fiber Optics Resource[©], 1996-2005 Laurin Publishing
- [37] Gloge, D., *The Bell System Technical Journal*, 54 (2) (1975) 245
- [38] R. Aleksić, N. Tomić, R. Jančić-Hajneman, V. Radojević, D. Stojanović, A. Kojović, P. Uskoković, I. Živković, M. Dimitrijević, *Nanomodifikovani premazi optičkih vlakana za primene u uslovima visokih temperatura i velikih mehaničkih naprezanja,, Razvoj opreme i procesa dobijanja polimernih kompozitnih materijala sa unapred definisanim funkcionalnim svojstvima*, TR 34-011, Tehnološko metalurški fakultet, Beograd, 2013

- [39] Ansel, R. E. and Stanton, J. J., "An Overview Of Ultraviolet Light (UV) Curing systems Used As Optical Wave Guide Coatings", Conference on Physics of Fiber Optics, American Ceramic Society, April 1980
- [40] Nevins, R. C. and Taylor, D. H., "Testing for a Long Service Life, TELEPHONY, Feb. 11, 1985
- [41] Young, Jr., D. R., "Environmental Effects On Acrylate Coated Optical Fibers," Proceedings of the 30th International Wire & Cable Symposium, 1981, p.51
- [42] Cutler, O. R., "Thermal And Aging Characteristics of UV Curable Optical Fiber Coatings," Proceedings of Radcure 1984 International Conference on Radiation Curing, September 1984
- [43] Sina Ebnesajjad, Adhesives technology handbook, 2nd edition, William Andrew Inc., USA, 2008
- [44] Paul C. Briggs, Ph.D. IPS Corporation 600 Ellis Road Durham, NC 27703 Gary L. Jialanella, Ph.D. The Dow Chemical Company Dow Automotive 1250 Harmon Road Auburn Hills, MI 48326 Advances in Structural Acrylic Adhesives
- [45] http://www.substech.com/dokuwiki/doku.php?id=classification_of_adhesives datum pristupa 20.03.2017. g.
- [46] Damico, D J, 'Acrylics', Engineered Materials Handbook, 3, ASTM International, (1990), 119-125.
- [47] Goerg H. Michler, Atlas of Polymer Structures: Morphology, Deformation and Fracture Structures, Hanser Publishers, Munich, 2016
- [48] Cor Koning, Martin Van Duin, Christophe Pagnoulle, Robert Jerome, Strategies for compatibilization of polymer blends, Progress in Polymer Science, Vol. 23, 707-757, 1998
- [49] A. Bhattacharyya, B.N. Misra, Grafting: a versatile means to modify polymers Techniques, factors and applications, Prog. Polym. Sci. 29 (2004) 767–814
- [50] Pepenzhik MA, Virnik AD, Rogovin ZA. Synthesis of graft cellulose copolymers and calcium salt of poly(acrylic acid). Vysokomol Soedin Ser B;11 (1969) 245–50.
- [51] Prasanth KVH, Tharanathan RN. Studies on graft copolymerization of chitosan with synthetic monomers. Carbohydr Polym 54(3) (2003) 43–51.

- [52] Mishra BN, Mehta IK, Khetrapal RC. Grafting onto cellulose. VIII. Graft copolymerization of poly(ethylacrylate) onto cellulose by use of redox initiators. Comparison of initiator reactivities. *J Polym Sci Polym Chem* 22 (1984) 2767–75.
- [53] Szwarc M. Living polymers. Their discovery, characterization and properties. *J Polym Sci Part A: Polym Chem* 1998; 36. 1X–XV.
- [54] Russell KE. Free radical graft polymerization and copolymerization at high temperatures. *Prog Polym Sci* 27 (2002) 1007–38.
- [55] Wang JS, Matyjaszewski K. Controlled ‘Living’ radical polymerization. Atom transfer radical polymerization in the presence of transition-metal complexes. *J Am Chem Soc* 117 (1995) 5614–5.
- [56] Wang JS, Matyjaszewski K. Controlled ‘Living’ radical polymerization. Halogen atom transfer radical polymerization promoted by a Cu(I)/Cu(II) redox process. *Macromolecules* 28 (1995) 7901–10.
- [57] Matyjaszewski K, Patten TE, Xia J. Controlled ‘Living’ radical polymerization. Kinetics of the homogeneous atom transfer radical polymerization of styrene. *J Am Chem Soc* 119 (1997) 674–80.
- [58] Tang W, Tsarevsky NV, Matyjaszewski K. Determination of equilibrium constants for atom transfer radical polymerization. *J Am Chem Soc* 128 (2006) 1598–604.
- [59] Tang H, Arulsamy N, Radosz M, Shen Y, Tsarevsky NV, Braunecker WA, et al. Highly active copper-based catalyst for atom transfer radical polymerization. *J Am Chem Soc* 128 (2006) 16277–85.
- [60] Tsarevsky NV, Braunecker WA, Tang W, Brooks SJ, Matyjaszewski K, Weisman GR, et al. Copper-based ATRP catalysts of very high activity derived from dimethyl crossbridged cyclam. *J Mol Catal A: Chem* 257 (2006) 132–40.
- [61] Pintauer T, McKenzie B, Matyjaszewski K. Toward structural and mechanistic understanding of transition metal-catalyzed atom transfer radical processes. *ACS Symp Ser* 854 (2003) 130–47.
- [62] Arshadi M, Yamdagni R, Kebarle P. Hydration of the halide negative ions in the gas phase. II. Comparison of hydration energies for the alkali positive and halide negative ions. *J Phys Chem* 74 (1970) 1475–82.
- [63] Pintauer T, McKenzie B, Matyjaszewski K. Determination of the equilibrium constant for bromide dissociation from ATRP active CuII complexes and its effect on

the overall catalyst activity. *Polym Prep (Am Chem Soc, Div Polym Chem)* 43 (2002) 217–8.

[64] Tsarevsky NV, Pintauer T, Matyjaszewski K. Deactivation efficiency and degree of control over polymerization in ATRP in protic solvents. *Macromolecules* 37 (2004) 9768–78.

[65] Qiu J, Matyjaszewski K, Thouin L, Amatore C. Cyclic voltammetric studies of copper complexes catalyzing atom transfer radical polymerization. *Macromol Chem Phys* 201 (2000) 1625–31.

[66] Matyjaszewski K, Goebelt B, Paik H-j, Horwitz CP. Tridentate nitrogen-based ligands in Cu-based ATRP: a structure–activity study. *Macromolecules* 34 (2001) 430–40.

[67] Gillies MB, Matyjaszewski K, Norrby P-O, Pintauer T, Poli R, Richard P. A DFT study of R–X bond dissociation enthalpies of relevance to the initiation process of atom transfer radical polymerization. *Macromolecules* 36 (2003) 8551–9.

[68] Tang W, Matyjaszewski K. Effects of ligands on the activation rate constants in ATRP. *Macromolecules* 39 (2006) 4953–9.

[69] Inoue Y, Matyjaszewski K. New amine-based tripodal copper catalysts for atom transfer radical polymerization. *Macromolecules* 37 (2004) 4014–21.

[70] Tang W, Matyjaszewski K. Determination of activation rate constants in ATRP. *Polym Prep (Am Chem Soc, Div Polym Chem)* 46 (2005) 211–2.

[71] Ng L-T, Garnett JL, Zilic E, Nguyen D. Effect of monomer structure on radiation grafting of charge transfer complexes to synthetic and naturally occurring polymers. *Radiat Phys Chem* 62 (2001) 89–98.

[72] Ibrahim AA, Nada AMA. Grafting of acylamide onto cotton linters. *Acta Polym* 36(6) (1985) 320–2.

[73] Chappas WJ, Silverman J. The effect of acid on the radiationinduced grafting of styrene to polyethylene. *Radiat Phys Chem* 14 (1979) 847–52.

[74] El-Naggar AM, Zhody MH, Sahar SM, Allan EA. Reactivity ratios during radiation-induced grafting of comonomer mixtures onto polyester fabrics. *Polym Int* 50 (2001) 1082–8.

[75] Sun T, Xu P, Liu Q, Xue J, Xie W. Graft copolymerization of methacrylic acid onto carboxymethyl chitosan. *Eur Polym J* 39 (2003) 189–92.

- [76] Dilli S, Garnett JL. Radiation induced reactions with cellulose. III. Kinetics of styrene copolymerisation in methanol. *J Appl Polym Sci* 11(6) (1967) 859–70.
- [77] Bhattacharyya SN, Maldas D. Radiation induced graft copolymerization of mixtures of styrene and acrylamide onto cellulose acetate. I. Effect of solvents. *J Polym Sci Polym Chem* 20 (1982) 939–50.
- [78] Lenka S. Grafting vinyl monomers onto nylon-6. X. Graft copolymerisation of methylmethacrylate onto Nylon 6 using peroxydiphosphate as initiator. *J Appl Polym Sci* 27(4) (1982) 1417–9.
- [79] Sanli O, Pulet E. Solvent assisted graft copolymerization of acrylamide on poly(ethylene terephthalate)films using benzoyl peroxide initiator. *J Appl Polym Sci* 47 (1993) 1–6.
- [80] Nishioka N, Matsumoto K, Kosai K. Homogeneous graft copolymerization of vinyl monomers onto cellulose in a dimethyl sulfoxide-paraformaldehyde solvent system. II. Characterization of graft copolymers. *Polymer* 15(2) (1983) 153–8.
- [81] Anbarason R, Jayasehara J, Sudha H, Nirmala PV, Gopalon A. Peroxosalts initiated graft copolymerization of o-toluidine onto rayon fibre—a kinetic approach. *Int J Polym Mater* 48(2) (2000) 199–223.
- [82] Anbarason R, Jayasehara J, Sudha H, Nirmala PV, Gopalon A. Peroxydisulphate initiated graft copolymerization of o-toluidine onto synthetic fibers—a kinetic approach. *Makromol Chem Phys* 201 (2000) 1869–76.
- [83] Celik M, Sacak M. The rate of grafting and some kinetic parameters of the graft copolymerization of methacrylic acid on poly(ethylene terephthalate) fibers with azobisisobutyronitrile. *Turkey J Chem* 24(3) (2000) 269–74.
- [84] Bhattacharyya SN, Maldas D. Graft copolymerization on to cellulosics. *Prog Polym Sci* 10 (1983) 171–270.
- [85] Khalil MI, El Rafie MH, Bendak A, Hebeish A. Graft polymerization of methylmethacrylate onto wool using dimethylaniline/Cu(II) system. *Cell Chem Technol* 16(5) (1982) 465–71.
- [86] Patil DR, Fanta GF. Graft copolymerization of starch with methylacrylate: an examination of reaction variables. *J Appl Polym Sci* 47 (1993) 1765–72.
- [87] El Assy NB. Effect of mineral and organic acids on radiation grafting of styrene onto polyethylene. *J Appl Polym Sci* 42 (1991) 885–9.

- [88] Hoffman AS, Ratner BD. The radiation grafting of acrylamide to polymer substrate in the presence of cupric ion. I. A preliminary study. *Radiat Phys Chem* 14 (1979) 831–40.
- [89] Garnett JL, Jankiewicz SV, Sangster DF. Mechanistic aspects of the acid and salt effect in radiation grafting. *Radiat Phys Chem* 36(4) (1990) 571–9.
- [90] Garnett JL, Grafting, *Radiat Phys Chem* 14 (1979) 79–99.
- [91] Kubota H, Hata Y. Effect of hydroquinone on location of methacrylic acid-grafted chains introduced into polyethylene film by photografting. *J Appl Polym Sci* 42 (1991) 2029–33.
- [92] Lenka S. Grafting vinyl monomers onto Nylon 6.0 XI. Graft copolymerisation of methylmethacrylate onto nylon 6 using peroxydisulfate as initiator. *J Appl Polym Sci* 27(6) (1982) 2295–9.
- [93] Lenka S, Nayak PL, Mohanty A. Graft copolymerisation onto natural rubber, rubber using a potassium bromate/thiourea redox system. *Angew Makromol Chem* 134 (1985) 1–9.
- [94] Chatterjee S, Sarkar S, Bhattacharyya SN. Colloidal ferric oxide: a new photosensitizer for grafting acrylamide onto cellulose acetate films. *Polymer* 34 (1993) 1979–80.
- [95] Sun T, Xu P, Liu Q, Xue J, Xie W. Graft copolymerization of methacrylic acid onto carboxymethyl chitosan. *Eur Polym J* 39 (2003) 189–92.
- [96] Samal S, Sahu G, Lenka S, Nayak PL. Photoinduced graft copolymerization. XI. Graft copolymerization of methylmethacrylate onto silk using isoquinoline-sulphur dioxide charge transfer complex as the initiator. *J Appl Polym Sci* 33(5) (1987) 1853–8.
- [97] Maldas D. Radiation induced grafting of styrene and acrylamide on cellulose acetate from a binary mixture. Thesis, University of Calcutta; 1983, p. 47.
- [98] Sacak M, Pulat E. Benzoyl peroxide initiated graft copolymerization of poly(ethylene terephthalate) fibers with acrylamide. *J Appl Polym Sci* 38 (1989) 539–46.
- [99] Schamberg E, Hoigne J. Radical and radiation-induced grafting of some synthetic high polymers within the temperature range of their glass transition. *J Polym Sci Part A: Polym Chem* 8 (1970) 693–8.

- [100] C.L. Beyler and Marcelo M. Hirschler, Thermal Decomposition of Polymers, Chapter 1-7 in SFPE Handbook of Fire Protection Engineering (2nd Edn), Editor-in-chief: P.J. DiNenno, pp. 1.99-1.119, NFPA, Quincy, MA, 1995
- [101] D.E. Stuetz, A.H. DiEdwardo, F. Zitomer, and B.F. Barnes, “Polymer Flammability II,” in *J. Polym.Sci., Polym. Chem. Ed.*, 18 (1980) 987–1009.
- [102] T. Kashiwagi and T.J. Ohlemiller, “A Study of Oxygen Effects on Flaming Transient Gasification of PMMA and PE during Thermal Irradiation,” in Nineteenth Symp. (Int.) on Combustion, The Combustion Institute, Pittsburgh, (1982) 1647–54.
- [103] Vukoman Jokanović, Instrumentalne metode, ključ za razumevanje nanotehnologija i nanomedicine, Inženjerska Akademija Srbije i Institut za nuklearne nauke „Vinča“
- [104] F. A. Bovey, Nuclear magnetic resonance spectroscopy (2nd ed.), San Diego, California, Academic Press, 1988
- [105] A. L. Derek, The Raman Effect: A Unified Treatment of the Theory of Raman Scattering by Molecules. West Sussex, England: John Wiley & Sons, 2002
- [106] B. H. Stuart, Infrared Spectroscopy: Fundamentals and Applications, Wiley & Sons, Chichester, 2004
- [107] H. Gunzler, H. U. Gremlich, IR Spectroscopy: An Introduction, Wiley & Sons, Chichester, 2002
- [108] Enis Džunuzović, Katarina Jeremić, Slobodan Petrović, Karakterisanje polimera, praktikum, Tehnološko-metalurški fakultet Univerziteta u Beogradu, Karnegijeva 4, Beograd, 2015
- [109] Wagner H. L.: The Mark-Houwink-Sakurada Relations for Poly(methyl methacrylate). *Journal Physical and Chemical Reference Data*, 16 (1987) 165-173.
- [110] Varićak B. Mikroskop, Školska knjiga, Zagreb, 1956
- [111] Hager H. Das Mikroskop und seine Anwendung, Berlin, 1920.
- [112] Landsberg G. S. Optika, Moskva-Lenjingrad, 1947.
- [113] K. C. A. Smith, C. W. Oatley, The scanning electron microscope and its fields of application, *British J. App. Phys.* 6 (1955) 391
- [114] C. E. Jeffree, N. D. Read, Ambient.- and Low-temperature scanning electron microscopy, In J. L. Hall, C. R. Hawes (Eds.), *Electron Microscopy of Plant Cells*, London: Academic Press (1991)

- [115] Thomas M. Liebling and Lionel Pournin, Voronoi Diagrams and Delaunay Triangulations: Ubiquitous Siamese Twins, Documenta Mathematica · Extra Volume ISMP (2012) 419–431
- [116] C. Indermitte, Th. M. Liebling, M. Troyanov, H. Clemenccon, Voronoi diagrams on piecewise flat surfaces and an application to biological growth, Theoretical Computer Science 263 (2001) 263–274
- [117] X. J. Xue, F. Righetti, H. Telley, Th. M. Liebling, A. Mocellin, The Laguerre model for grain growth in three dimensions, Phil. Mag. B 75 (1997) 567–585.
- [118] F. Aurenhammer, Power diagrams: properties, algorithms and applications, SIAM J. Comput. 16, 1 (1987) 78–96
- [119] F. Aurenhammer, Voronoi diagrams – a survey of a fundamental geometric data structure, ACM Computing Surveys 23, 3 (1991) 345–405
- [120] H. Edelsbrunner, Algorithms in Combinatorial Geometry, Springer, Heidelberg (1987)
- [121] A. Okabe, B. Boots, K. Sugihara, S. N. Chiu, Spatial Tessellations, Wiley (2000)
- [122] R. Descartes, Principia philosophiae (1644)
- [123] Oliver W.C., Pharr G.M., An improved technique for determining hardness and elastic modulus using load and displacement sensing indentation experiments, Journal of Materials Research, 7 (1992) 1564.
- [124] Doerner M.F., Nix W.D., A method for interpreting the data from depth-sensing indentation instruments, Journal of Materials Research, 1 (1986) 601.
- [125] Fischer-Cripps, Anthony C., Nanoindentation, Springer-Verlag New York, 2011
- [126] Vesna Radojević, Radoslav Aleksić, Mehanička svojstva materijala, Tehnološko-metalurški fakultet Univerziteta u Beogradu, Karnegijeva 4, Beograd, 2015
- [127] William D. Callister, Materials Science and Engineering, John Wiley & Sons, Inc., New York, USA, 2007
- [128] Marko Rakin, Bojan Međo, Primena metode konačnih elemenata u inženjerstvu materijala, Tehnološko-metalurški fakultet u Beogradu, Beograd (2014)
- [129] Bathe K. J., Finite element procedures, Prentice Hall, Englewood Cliffs (2007)
- [130] Abaqus/CAE 6.14 User's guide
- [131] GautamPuri, Python scripts for Abaqus: Learn by example, USA, 2009
- [132] Abaqus Scripting User's Manual, Dassault Systemes, 2012

- [133] DuPont™ Elvax® EVA Resins for Adhesives, Sealants and Wax Blends, product information guidance
- [134] J. Scott Parent, Marinha Capela, Julian T. Dafoe and Andrew J. Daugulis, A first principles approach to identifying polymers for use in two-phase partitioning bioreactors, *J Chem Technol Biotechnol* 87 (2012) 1059–1065
- [135] E. K. Lee, H.K. Lonsdale, R. W. Baker, E. Drioli, P. A. Bresnahan, Transport of steroids in poly(etherurethane) and poly(ethylene vinyl acetate) membranes, *Journal of Membrane Science*, 24 (1985) 125-143
- [136] S.P. Tambe, S.K. Singh, M. Patri, Dhirendra Kumar, Ethylene vinyl acetate and ethylene vinyl alcohol copolymer for thermal spray coating application, *Progress in Organic Coatings* 62 (2008) 382–386
- [137] F. G. Garcia, M. R. Pinto, B. G. Soares, Grafting of polymethyl methacrylate from poly(ethylene-co-vinylacetate) copolymer using atom transfer radical polymerization
- [138] M. Beyaoui, Pierre-Emmanuel Mazeran, Marie-Florence Arvieu, M. Bigerelle, M. Guigon, Analysis of nanoindentation curves in the case of bulk amorphous polymers, *Int J Mater Res*, 100 (2009) 943–949
- [139] A. Milutinović-Nikolić, N. Talijan, K. Jeremić, R. Aleksić, Optical fibers with composite magnetic coating, *Mater Lett* 56 (2002) 148–155
- [140] Yu. Yu. Gladkikh, A. A. Shcherbina, A. E. Chalykh, Adhesive Properties of Ethylene and Vinyl Acetate Copolymer, Deformation Strength Characteristics: Contribution of Plastic Deformation Work, ISSN 1995-4212, Polym Sci, Series D. Glues and Sealing Materials, 3 (2010) 32–37
- [141] Razavi-Nouri M, Karami M, Effect of rubber content on morphology and thermal and rheological behaviors of acrylonitrile–butadiene rubber/poly(ethylene-co-vinyl acetate) / Organoclay nanocomposites, *Polymer* 55 (2014) 6940–6947
- [142] S. Takahashi, H. Okada, S. Nobukawa, M. Yamaguchi, Optical properties of polymer blends composed of poly(methyl methacrylate) and ethylene–vinyl acetate copolymer, *Eur. Polym. J.*, 48 (2012) 974–980
- [143] S. K. Cheng, C. Y. Chen, Study on the Phase Behavior of Ethylene–Vinyl Acetate Copolymer and Poly(methyl methacrylate) Blends by In Situ Polymerization, *J. Appl. Polym. Sci.*, 90 (2003) 1001–1008

- [144] P. Laurienzo, M. Malinconico, E. Martuscelli, G. Ragosta, M. G. Volpe. Synthesis and structure–property relationships of a new class of rubber-toughened PMMA, *J. Appl. Polym. Sci.*, 44 (1992) 1883–1892
- [145] S. K. Cheng, C.Y. Chen, Mechanical properties and strain-rate effect of EVA/PMMA in situ polymerization blends, *Eur. Polym. J.*, 40 (2004) 1239–1248
- [146] H. Bartl, D. Hardt. Graft polymerization of vinyl compounds on ethylene–vinyl acetate copolymers. *Adv. Chem. Ser.*, 91 (1969) 477–88
- [147] H. Alberts, H. Bartl, R. Kuhn. Grafting of styrene and acrylonitrile onto ethylene polymers. *Adv. Chem. Ser.*, 142 (1975) 214–30
- [148] B. G. Soares, R. S. C. Colombaretti. Melt functionalization of EVA copolymers with maleic anhydride, *J. Appl. Polym. Sci.*, 72 (1999) 1799–806
- [149] T. Kotaka, Compositional heterogeneity and molecular weight distribution of copolymer systems, 2. Kinetics of free-radical grafting and heterogeneity of its product, *Die Makromol. Chemie.*, 177 (1976) 159–176
- [150] P. Neta, Robert E. Huie, Free-Radical Chemistry of Sulfite, *Environ. Health Perspect.*, 64 (1985) 209–217
- [151] J. Vogel, C. Heinze, Reactive processing of polyethylene and Poly (ethylene-co-vinyl acetate), *Angewandte Makromolekulare Chemie*, 207 (1993) 157–171
- [152] J.A. Reyes-Labarta, M.M. Olaya, A. Marcilla, DSC and TGA study of the transitions involved in the thermal treatment of binary mixtures of PE and EVA copolymer with a crosslinking agent, *Polymer*, 47 (24) (2006) 8194–8202
- [153] A. Saenz de Buruaga, J.C. de la Cal, J.M. Asua, Inverse microemulsion polymerization of MADQUAT initiated with sodium metabisulfite, *Polymer*, 41 (2000) 1269–1276
- [154] S. R. Grahama, R. Hodgson, L. Vechota, M. I. Essa, Calorimetric studies on the thermal stability of methyl ethyl ketone peroxide (MEKP) formulations, *Process Saf. Environ. Prot.*, 89 (2011) 424–433
- [155] H. B. Yamak, Emulsion Polymerization: Effects of Polymerization Variables on the Properties of Vinyl Acetate Based Emulsion Polymers, Chapter 2, *Polym. Sci.*, (2013) 35–72

- [156] M. Pracella, M. M. Haque, V. Alvarez, Compatibilization and Properties of EVA Copolymers Containing Surface-Functionalized Cellulose Microfibers, *Macromol. Mater. Eng.*, 295 (2010) 949–957
- [157] F. G. Garcia, M. R. Pinto, B. G. Soares, Grafting of polymethyl methacrylate from poly(ethylene-co-vinylacetate) copolymer using atom transfer radical polymerization, *Eur. Polym. J.*, 38 (2002) 759–769
- [158] H. Y. Erbil, Surface-Free Energy Analysis of Hydrolized Ethylene-Vinyl Acetate Copolymers, *Journal of Applied Polymer Science*, 33 (1987) 1397-1412
- [159] Garcia F.G., Pinto M.R., Soares B.G., Grafting of polymethyl methacrylate from poly(ethylene-covinylacetate) copolymer using atom transfer radical polymerization, *Eur. Polym. J.*, 38 (2002) 759-769
- [160] T. Okada, T. Ikushige, $^1\text{H-NMR}$ Spectra of Ethylene—Vinyl Acetate Copolymers in the Presence of Shift Reagent, *Polym. J.* 9 (1977) 121-126
- [161] H. Alberts, H. Bartl, R. Kuhn. Grafting of styrene and acrylonitrile onto ethylene polymers. *Adv. Chem. Ser.*, 142 (1975) 214–30
- [162] E. Díez, J. Camacho, I. Díaz, G.Ovejero, Turbidimetric and intrinsic viscosity study of EVA copolymer–solvent systems, *Polym. Bull.* 71 (2014) 193–206
- [163] Q. Jinwen, L. Jing, Y. Yunsong, Q. Guorong, Association of ethylene-vinyl acetate copolymer in dilute solutions III. critical association concentration, *Chinese Journal of Polymer Science* 16 (1998) 327-331
- [164] E. F. Lucas, C. M. F. Oliveira, Solution behavior of graft copolymers of poly(methyl methacrylate) backbone and poly(propylene oxide-b-ethylene oxide) branches: effect of structure and composition, *Polymer Bulletin* 34 (1995) 649-654
- [165] S. Saha, Miscibility of polyvinylchloride and polychloroprene blends:viscometric and light scattering studies of dilute solutions, *European Polymer Journal* 37 (2001) 2513-2519
- [166] D. Koç, M. Koç, Fuzzy viscometric analysis of polymer-polymer miscibility based on fuzzy regression, *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems* 157 (2016) 58-66
- [167] Bischoff J., Desreux V.: Etude des solutions diluées de polyméthacrylate de méthyle I. *Bulletin des Sociétés Chimiques Belges*, 61 (1952) 10.

- [168] A. J. Christofferson, G. Yiapanis, J. M. Ren, G. G. Qiao, K. Satoh, M. Kamigaito, I. Yarovsky, Molecular mapping of poly(methyl methacrylate) super-helix stereocomplexes, *Chem. Sci.*, 6 (2015)1370
- [169] S. Ravati, B. D. Favis, Tunable morphologies for ternary blends with poly(butylene succinate): Partial and complete wetting phenomena, *Polymer* 54 (2013) 3271-3281
- [170] S. Tang, J. M. Horton, B. Zhao, L. Zhu, Self-organization of homopolymer brush-and mixed homopolymer brush-grafted silica nanoparticles in block copolymers and polymer blends, *Polymer* 90 (2016) 9-17
- [171] H. Y. Erbil, Surface-Free Energy Analysis of Hydrolized Ethylene-Vinyl Acetate Copolymers, *Journal of Applied Polymer Science*, 33 (1987) 1397-1412
- [172] J. Kowalonek, Surface studies of UV-irradiated poly(vinyl chloride)/poly(methyl methacrylate) blends, *Polymer Degradation and Stability* 133 (2016) 367-377
- [173] P. Fang, Z. Chen, S. Zhang, S. Wang, L. Wang, J. Feng, Microstructure and thermal properties of ethylene-(vinyl acetate) copolymer/rectorite nanocomposites, *Polym. Int.*, 55 (2006) 312–318
- [174] A. K. Gupta, G. K. Sah, Miscibility studies of PC/PMMA blends in tetrahydrofuran by viscometry, FTIR and SEM analysis, *Nanosystems: Physics, Chemistry, Mathematics*, 4 (2013) 670–679
- [175] S. K. Cheng, C.Y. Chen, Mechanical properties and strain-rate effect of EVA/PMMA in situ polymerization blends, *Eur. Polym. J.*, 40 (2004) 1239–1248
- [176] H. T. Leea, Y. F. Chena, A. Schwedt, J. Mayer, Effect of La addition on adhesive strength and fracture behavior of Sn–3.5Ag solder joints, *Mater. Sci . Eng. A*, 528 (2011) 3630–3638
- [177] Nataša Z. Tomić, M. M. Dimitrijević, B. I. Međo, M. P. Rakin, R. M. Jančić Heinemann, V. J. Radojević, R. R. Aleksić, Comparison of Mechanical Behavior of SiC Sintered Specimen to Analysis of Surface Defects, *Sci. Sinter.*, 46 (2014) 225-233
- [178] M. Posarac-Markovic, Dj. Veljovic, A. Devecerski, B. Matovic, T. Volkov-Husovic, Nondestructive evaluation of surface degradation of silicon carbide–cordierite ceramics subjected to the erosive wear, *Mater. Design*, 52 (2013) 295–299

- [179] M. Eriksson, H. Goossens, T. Peijs, Influence of drying procedure on glass transition temperature of PMMA based nanocomposites, *Nanocomposites*, 1:1 (2015) 36-45
- [180] S. Bistac, J. Schultz, Study of solution-cast films of PMMA by dielectric spectroscopy: influence of the nature of the solvent on α and β relaxations, *Int. J. Adhesion and Adhesives* 17 (1997) 197-201
- [181] R.M. Dukali, I. Radovic , D.B. Stojanovic , P.S. Uskokovic, N. Romcevic, V. Radojevic, R. Aleksic, Preparation, characterization and mechanical properties of Bi₁₂SiO₂₀-PMMA composite films, *J. Alloys Compd.*, 583 (2014) 376–381
- [182] S. Marais, E. Bureau, F. Gouanve, E. Ben Salem, Y. Hirata, A. Andrio, C. Cabot, H. Atmani, Transport of water and gases through EVA/PVC blend films—permeation and DSC investigations, *Polym. Test.*, 23 (2004) 475–486
- [183] W. Stark, M. Jaunich, Investigation of Ethylene/Vinyl Acetate Copolymer (EVA) by thermal analysis DSC and DMA, *Polym. Test.*, 30 (2011) 236–242
- [184] TN 48, “Polymer Heats of Fusion”, TA Instruments, New Castle, DE
- [185] M. Grkovic, D. B. Stojanovic, A. Kojovic, S. Strnad, T. Kreze, R. Aleksic and P. Uskokovic, *RSC Adv.*, 5 (2015) 91280–91287
- [186] G. Wypych, Handbook of plasticizers, ch.11 - Plasticizers Use and Selection for Specific Polymers, ChemTec Laboratories, Inc., Toronto, Canada, ISBN: 978-1-895198-50-8
- [187] F. Zhang, S. Liu, Y. Zhang, J. Xu, Z. Chi, A simplified approach to achieve gecko-mimic nano-structural adhesives by a simple polymer, *Int. J. Adhes. Adhes.*, 31 (2011) 583–586
- [188] N. A. Bakar, C. Y. Chee, L. C. Abdullah, C. T. Ratnam, N. A. Ibrahim, Thermal and dynamic mechanical properties of grafted kenaf filled poly(vinyl chloride)/ethylene vinyl acetate composites, *Mater. Design.*, 65 (2015) 204–211
- [189] RV. Barbosa, M.A.R. Moraes, AS. Gomes, B.G. Soares, EVA-based graft copolymers as compatibilizing agents for polymer blends, *Macromolecular reports*, A32(SUPPLS. 5&6), 663-669 (1995)
- [190] A. Salazar, P. M. Frontini, J. Rodríguez, Determination of fracture toughness of propylene polymers at different operating temperatures, *Eng. Fract. Mech.*, 126 (2014) 87–107

- [191] Nataša Z. Tomić, Đorđe Veljović, Kata Trifković, Bojan Međo, Marko Rakin, Vesna Radojević, Radmila Jančić-Heinemann, Numerical and experimental approach to testing the adhesive properties of modified polymer blend based on EVA/PMMA as coatings for optical fibers, *Int. J. Adhes. Adhes.*, International Journal of Adhesion and Adhesives, 73(2017) 80-91
- [192] J. K. Iak, Simultaneous prediction of the modulus, tensile strength and gas permeability of binary polymer blends, *Eur. Polym. J.*, 34 (1998) 585-590
- [193] J. Klein, D. Perahia, S. Warburg, Forces between polymer-bearing surfaces undergoing shear, *Nature*, 352 (1991) 143-5
- [194] Processing and Finishing of Polymeric Materials, 2 Volume Set, by Wiley, July 2011
- [195] B. Duncan, R. Mera, D. Leatherdale, M. Taylor, R. Musgrove, Techniques for characterizing the wetting, coating and spreading of adhesives on surfaces, NPL REPORT DEPC MPR 020
- [196] O. Y. Alothan, Processing and Characterization of High Density Polyethylene/Ethylene Vinyl Acetate Blends with Different VA Contents, *Adv. Mater. Sci. Eng.*, 635693, (2012) 10 pp, doi:10.1155/2012/635693
- [197] S. M. Zebarjad, S. A. Sajjadi, T. E. Sdrabadi, A. Yaghmaei, B. Naderi, A Study on Mechanical Properties of PMMA/Hydroxyapatite Nanocomposite, *Eng.*, 3 (2011) 795-801
- [198] P. Poomalai, B. Ramaraj, Siddaramaiah, Poly(Methyl Methacrylate) Toughened by Ethylene-Vinyl Acetate Copolymer: Physico-Mechanical, Thermal, and Chemical Properties, *J. Appl. Polym. Sci.*, 104 (2007) 3145–3150
- [199] B. Csillik, J. Ariens Kappers, Neurovegetative Transmission Mechanisms, Springer Science & Business Media, Wien New York, Mar 8, 2013
- [200] Landete-Ruiz M. D., Martín-Martínez J. M.: Improvement of adhesion and paint ability of EVA copolymers with different vinyl acetate contents by treatment with UV-ozone. *Int. J. Adhes. Adhes.*, 58, 34–43 (2015).
- [201] N. Z. Tomić, B. I. Međo, D. B. Stojanović, V. J. Radojević, M. P. Rakin, R. M. Jančić-Heinemann, R. R. Aleksić, A rapid test to measure adhesion between optical fibers and ethylene–vinyl acetate copolymer (EVA), *Int. J. Adhes. Adhes.*, 68 (2016) 341-350

- [202] Sengab A., Talreja R.: A numerical study of failure of an adhesive joint influenced by a void in the adhesive. *Composite Structures*, 156 (2016) 165-170.
- [203] Rodriguez-Vazquez M., Liauw C. M., Allen N. S., Edge M., Fontan E.: Degradation and stabilisation of poly(ethylene-stat-vinyl acetate): 1 - Spectroscopic and rheological examination of thermal and thermo-oxidative degradation mechanisms. *Polymer Degradation and Stability*, 91 (2006) 154-164.
- [204] X. Wang, R. Rathore, P. Songtipya, M. Jimenez-Gasco, E. Manias, C. A. Wilkie, EVA-layered double hydroxide (nano)composites: Mechanism of fire retardancy, *Polymer Degradation and Stability* 96 (2011) 301-313
- [205] J. Jin, S. Chen, J. Zhang, UV aging behaviour of ethylene-vinyl acetate copolymers (EVA) with different vinyl acetate contents, *Polymer Degradation and Stability* 95 (2010) 725-732
- [206] S.M. Lomakin, J.E. Brown, R.S. Breese, and M.R. Nyden, "An Investigation of the Thermal Stability and Char-Forming Tendency of Cross-Linked Poly(methyl methacrylate)", *Polymer Degradation and Stability*, 41 (1993) 229-43.
- [207] J.A. Reyes-Labarta, M.M. Olaya, A. Marcilla, DSC and TGA study of the transitions involved in the thermal treatment of binary mixtures of PE and EVA copolymer with a crosslinking agent, *Polymer*, 47 (2006) 8194-8202
- [208] A. Pappa, K. Mikedia, A. Agapiou, S. Karmaa, G.C. Pallis, M. Statheropoulos, M. Burke, TG-MS analysis of nitrile butadiene rubber blends (NBR/PVC), *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 92 (2011) 106–110
- [209] M. A. Zulfikar, A. W. Mohammad, A. A. Kadhum, N. Hilal, Synthesis and characterization of poly(methyl methacrylate)/SiO₂ hybrid membrane, *Materials Science and Engineering A* 452–453 (2007) 422–426
- [210] G. Camino, R. Sgobbi, C. Colombier, C. Scelza, Investigation of Flame Retardancy in EVA, *Fire Mater* 24 (2000) 85-90
- [211] H. K Yuen, G. W. Mappes, W. A. Grote, An automated system for simultaneous thermal analysis and mass spectrometry. Part 1, *Thermochimica Acta*, 52 (1982) 143-153
- [212] M. Rodriguez-Vazquez, C. M. Liauw , N. S. Allen, M. Edge, E. Fontan, Degradation and stabilisation of poly(ethylene-stat-vinyl acetate): 1 - Spectroscopic and rheological examination of thermal and thermo-oxidative degradation mechanisms, *Polymer Degradation and Stability* 91 (2006) 154-164

- [213] S. Rayand, R. P.Cooney, Handbook of Environmental Degradation of Materials, New Zealand, 2012
- [214] M. Tang, J. Hou, L. Lei,XiLiu, S. Guo, Z. Wang, K. Chen, Preparation, characterization and properties of partially hydrolyzed ethylene vinyl acetate copolymer films for controlled drug release, International Journal of Pharmaceutics 400 (2010) 66–73

BIOGRAFIJA

Kandidat Nataša Tomić je rođena 1986. godine. Diplomirala je 2009. godine na Tehnološko-metalurškom fakultetu Univerziteta u Beogradu, odsek organska hemijska tehnologija i polimerno inženjerstvo, sa temom Određivanja kinetičkog modela bubreњa hidrogelova metakrilne kiseline. Upisala je doktorske studije na Tehnološko-metalurškom fakultetu Univerziteta u Beogradu, odsek inženjerstvu materijala, školske 2010/2011. Sve predmete predviđene planom i programom je položila sa ocenom 9,92. U okviru svog istraživačkog rada bavi se dobijanjem i ispitivanjem kompozitnih materijala sa posebnim osvrtom na adhezivne materijale kao i na matematičko modelovanje i simulaciju procesa. Godine 2013. je položila stručni ispit u Inženjerskoj komori Srbije i stekla licencu odgovornog projektanta tehnoloških procesa. Kandidat je prošao TRAIN obuke kao zvaničan program obuke nastavno-naučnog osoblja prihvaćen od strane Senata Univerziteta.

Prilog 1.

Izjava o autorstvu

Potpisana Nataša Tomić
broj indeksa 4013/2010

Izjavljujem

da je doktorska disertacija pod naslovom:

Mikromehanička svojstva i termička stabilnost adheziva za optička vlakna na bazi kopolimera etilena i vinil-acetata

- rezultat sopstvenog istraživačkog rada,
- da predložena disertacija u cenilini ni u delovima nije bila predložena za dobijanje bilo koje diplome prema studijskim programima drugih visokoškolskih ustanova,
- da su rezultati korektno navedeni i
- da nisam kršila autorska prava i koristila intelektualnu svojinu drugih lica.

Potpis doktoranda

U Beogradu, 10.04.2017. godine

Nataša Tomić'

Prilog 2.

Izjava o istovetnosti štampane i elektronske verzije doktorskog rada

Ime i prezime autora Nataša Tomić
Broj indeksa 4013/2010
Studijski program Inženjerstvo materijala
Naslov rada Mikromehanička svojstva i termička stabilnost adheziva za optička vlakna na bazi kopolimera etilena i vinil-acetata
Mentor Radmila Jančić-Heinemann

Potpisana 

Izjavljujem da je štampana verzija mog doktorskog rada istovetna elektronskoj verziji koju sam predala za objavlјivanje na portalu **Digitalnog repozitorijuma Univerziteta u Beogradu**.

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

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

Potpis doktoranda

U Beogradu, 10.04.2017. godine



Prilog 3.

Izjava o korišćenju

Ovlašćujem Univerzitetsku biblioteku „Svetozar Marković” da u Digitalni repozitorijum Univerziteta u Beogradu unese moju doktorsku disertaciju pod naslovom:

Mikromehanička svojstva i termička stabilnost adheziva za optička vlakna na bazi kopolimera etilena i vinil-acetata

koja je moje autorsko delo.

Disertaciju sa svim prilozima predala sam u elektronskom formatu pogodnom za trajno arhiviranje.

Moju doktorsku disertaciju pohranjenu u Digitalni repozitorijum Univerziteta u Beogradu mogu da koriste svi koji poštuju odredbe sadržane u odabranom tipu licence Kreativne zajednice (Creative Commons) za koju sam se odlučila.

1. Autorstvo

2. Autorstvo - nekomercijalno

3. Autorstvo - nekomercijalno – bez prerade

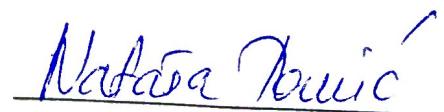
4. Autorstvo - nekomercijalno – deliti pod istim uslovima

5. Autorstvo – bez prerade

6. Autorstvo – deliti pod istim uslovima

Potpis doktoranda

U Beogradu, 10.04.2017. godine



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