

Mehanička svojstva hibridnog kompozita UHMWPE/EVA ojačanog vlaknima dobijenim elektropredenjem

JELENA R. ZEC, Univerzitet u Beogradu,

Tehnološko-metalurški fakultet, Beograd

NATAŠA Z. TOMIĆ, Univerzitet u Beogradu,

Inovacioni centar Tehnološko-metalurškog fakulteta, Beograd

MARIJA M. VUKSANOVIĆ, Univerzitet u Beogradu,

Inovacioni centar Tehnološko-metalurškog fakulteta, Beograd

DORĐE N. VELJOVIĆ, Univerzitet u Beogradu,

Tehnološko-metalurški fakultet, Beograd

DUŠICA B. STOJANOVIĆ, Univerzitet u Beogradu,

Tehnološko-metalurški fakultet, Beograd

RADMILA M. JANČIĆ HEINEMANN, Univerzitet u Beogradu,

Tehnološko-metalurški fakultet, Beograd

Originalni naučni rad

UDC: 66.017:537.2

DOI: 10.5937/tehnika1806757Z

Aluminijum oksidna (Al_2O_3) nanovlakna pripremljena su iz vodenog rastvora aluminijum hlorohidrata/poli(vinil alkohola) (PVA) korišćenjem tehnike elektropredenja. Maseni odnos aluminijum hlorohidrata/PVA bio je 5:1. Nakon kalcinacije vlakana na $1100\text{ }^\circ\text{C}$, dobijena su kratka aluminijum oksidna vlakna prečnika od 200 do 800 nm. Morfologija vlakana je karakterisana pomoću skenirajućeg elektronskog mikroskopa sa emisijom polja (FE-SEM). Softver za analizu slike Image ProPlus korišćen je za merenje prečnika dobijenih Al_2O_3 vlakana. Cilj ovog rada bio je ispitivanje mehaničkih svojstava hibridnog kompozita, koji se sastoji od polimerne matrice (kopolimer etilena i vinil-acetata (EVA)), polietilenskih vlakana ultra-visoke molarne mase (UHMWPE) i Al_2O_3 vlakana dobijenih elektropredenjem. Al_2O_3 vlakna su dodavana u količini od 1 mas. % što je pokazalo poboljšanje mehaničkih svojstava matrice i hibridnog kompozita.

Ključne reči: elektropredenje, Al_2O_3 vlakna, mehanička svojstva, EVA matrica, UHMWPE

1. UVOD

Kompozitni materijali ojačani vlaknima su u širokoj upotrebi zbog njihovih izuzetnih svojstava, niske gustine, visokih zateznih čvrstoća i modula elastičnosti [1]. Kopolimer etilena i vinil-acetata (EVA) spada u grupu termoplastičnih elastomernih materijala i svoju primenu nalazi u oblasti adheziva, ambalažnoj i kablovskoj industriji. Poboljšanje mehaničkih svojstava EVA kopolimera se postiže korišćenjem kontinualnih vlakana sa izuzetnim zateznim karakteristikama poput vlakana polietilena izuzetno visoke molarne mase (eng. ultra-high molecular weight polyethylene – UH

MWPE). UHMWPE je materijal često korišćen u kompozitima iz razloga što efikasno prenosi mehaničko opterećenje duž lanaca makromolekula i na taj način dostiže velike zatezne čvrstoće [2]. Poboljšanje mehaničkih svojstava EVA kopolimera se može postići i upotrebom neorganskih punilaca poput aluminijum oksida (Al_2O_3).

Aluminijum oksid se zbog svojih mehaničkih i hemijskih svojstava i termičke stabilnosti sve više koristi kao ojačanje u kompozitnim materijalima. Nanovlakna aluminijum oksida koja sadrže α -fazu su odlični kandidati za ojačavanje metalnih, keramičkih i polimernih matrica [3]. Postoje različite metode za sintezu nanovlakana kao što su sol-gel tehnika [4], hidroliza i hidrotermalna metoda [5], metoda elektropredenja [6, 7].

Elektropredenje se koristi kao relativno nova metoda za pripremu keramičkih i neorganskih vlakana koja imaju prečnik od nekoliko mikrometara do

Adresa autora: Jelena Zec, Univerzitet u Beogradu, Tehnološko-metalurški fakultet, Beograd, Karnegijeva 7

e-mail: jelenaze@yahoo.com

Rad primljen: 18.04.2018.

Rad prihvaćen: 06.12.2018.

nekoliko desetina nanometara [8-10]. Morfologija vlakana zavisi od parametara procesa elektrospredanja i svojstava rastvora, kao što su: viskoznosti, provodljivosti, molekulske mase, površinskog napona i dielektričnog efekata rastvora, primenjene jačine električnog polja kao i temperature rastvora, vrste kolektora, prečnika igle i rastojanja između vrha igle i kolektora [11].

Cilj ovog rada je ispitivanje mogućnosti poboljšanja svojstava matrice na bazi EVA kopolimera neorganskim vlaknima na bazi aluminijum oksida kao ojačanjem, dobijenih elektrospredanjem. Ispitan je i uticaj inkorporiranih vlakana na rezultujuća mehanička svojstva hibridnih kompozita dodatno ojačanih organskim UHMWPE vlaknima.

2. EKSPERIMENTALNI DEO

Polazne sirovine za proizvodnju vlakana bile su: aluminijum hlorohidrat (Lokron L) proizveden u Clariant Company u kristalizovanom stanju ($\text{Al}_2(\text{OH})_5\text{Cl}\cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$), poli(vinil alkohol) (PVA, $M_w = 130.000 \text{ g/mol}$), kupljenog pod nazivom Mowiol 18-88 (Sigma – Aldrich) i destilovana voda.

Za pripremu vlakana korišćen je 10 mas. % vodeni rastvor PVA u koji je dodata adekvatna količina $\text{Al}_2(\text{OH})_5\text{Cl}\cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$. Željeni odnos mase $\text{Al}_2(\text{OH})_5\text{Cl}\cdot 2,5\text{H}_2\text{O}/\text{PVA}$ bio je 5/1. Rastvor je mešan na magnetnoj mešalici 1 h na 30°C da bi se dobio homogen rastvor. Rastvor je izvučen u plastični špric oko 20 ml i korišćena je igla sa otvorom od 1 mm. Maseni protok pri elektrospredanju bio je 3 ml/h a odgovarajući napon je 28 kV. Proces elektrospredanja vršen je na sobnoj temperturi od 23°C . Udaljenost igle od kolektora bila je 15 cm, a aluminijumska folija korišćena je kao kolektor. Dobijena vlakna su kalcinisana na 1100°C tokom 1 sata.

Hibridni kompoziti dobijeni su impregnacijom UHMWPE vlakana rastvorom EVA kopolimera. Rastvor za impregnaciju dobijen je dispergovanjem 1 mas. % Al_2O_3 vlakana u toluenu u ultrazvučnom kupatilu tokom jednog sata.

U rasvor sa Al_2O_3 vlaknima dodat je EVA kopolimer nakon čega se smeša mešala do rastvaranja polimera na 60°C , čime se dobio 20 mas. % rastvor polimera u toluenu. UHMWPE vlakna su impregnisana na specijalno dizajniranoj aparaturi za ovakav postupak, održavajući temperaturu rastvora za impregnaciju na 60°C [12, 13]. Dizna za izvlačenje kompozita je imala dimenzije $0,4 \times 1,5 \text{ mm}$.

Po izlasku iz dizne kompoziti su osušeni i ohlađeni, nakon čega su namotavani na kalem za transport. Dobijen hibridni kompozit sa dodatkom 1 mas. % Al_2O_3 vlakana je obeležen kao UHMWPE/EVA/ Al_2O_3

vlakna; dok je od rastvora za impregnaciju izliven film, takođe testiran i obeležen kao EVA/ Al_2O_3 vlakna.

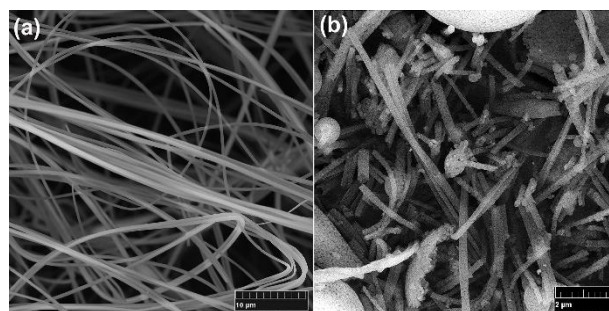
Morfologija vlakana i hibridnih kompozita ispitana je korišćenjem FE-SEM, MIRA3 TESCAN elektronskog mikroskopa pri radnom naponu od 20 keV.

Program za analizu slike (Image ProPlus 6.0, Media Cybernetics, 2006) korišćen je za određivanje raspodele prečnika sirovih i termički tretiranih vlakana.

Zatezna čvrstoća hibridnih kompozita merena je pomoću servo-hidrauličkog uređaja za testiranje INSTRON 1332 (Instron Ltd., USA) sa kontrolnom elektronikom FAST track 8800. Brzina zatezanja je bila 5 mm min^{-1} .

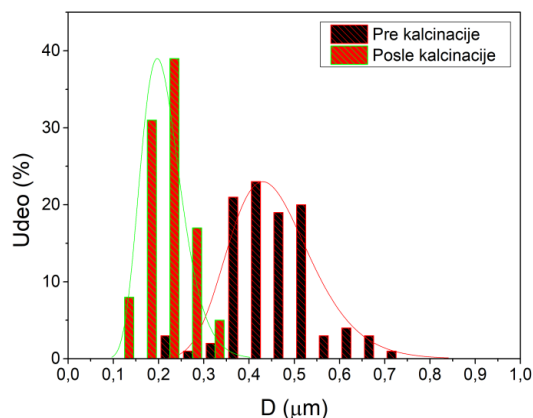
3. REZULTATI

FE-SEM mikrografije sirovih vlakana (pre kalcinacije) i termički tretiranih vlakna (posle kalcinacije) dobijenih procesom elektrospredanja prikazana su redom na slici 1 a i b. Slika 1b pokazuje poroznost Al_2O_3 vlakna koja je nastala kao posledica degradacije i uklanjanja PVA procesom kalcinacije na 1100°C . Ovakva površina Al_2O_3 vlakna omogućava i mehaničku vezu sa matricom – EVA kopolimerom.



Slika 1 – FE-SEM slike vlakana: a) sirova vlakna, b) termički tretirana vlakna

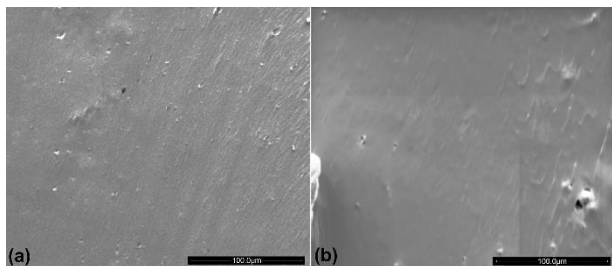
Kako bi se utvrdila uniformnost raspodele veličine prečnika vlakana pre i posle kalcinacije, urađena je analiza slike 1. Raspodela veličina prečnika sirovih i termički tretiranih vlakana prikazana je na slici 2.



Slika 2 – Raspodela veličina prečnika sirovih i termički tretiranih vlakana dobijenih elektrospredanjem

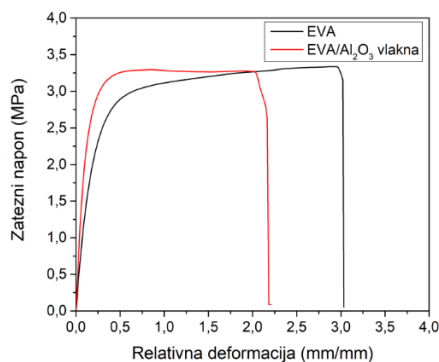
Sa slike 2 se vidi da sirova vlakna imaju prečnik između 200 i 800 nm, dok termički tretirana vlakna imaju vrednosti prečnika između 100 i 400 nm. Srednji prečnik dobijen statističkom analizom za vlakna pre kalcinacije je $D_{sr} = 0,458 \mu\text{m}$ (standarne devijacije (SD) = 0,091), i posle kalcinacije $D_{sr} = 0,212 \mu\text{m}$ (SD = 0,046). Ovi rezultati pokazuju da je došlo do smanjenja prečnika vlakana što se i očekivalo zbog uklanjanja vode iz gela i PVA na visokim temperaturama, a zatim i zbog kontrakcije usled transformacije Al_2O_3 u α -fazu [14, 15].

Uticaj dodatka Al_2O_3 vlakna u EVA matricu na mikrostrukturu je ispitana pomoću FE-SEM analize, a rezultati ispitivanja su prikazani na slici 3. Na slici 3a se može videti glatka mikrostruktura EVA filma karakteristična za elastomerni polimerni materijal na kojem ostaju tragovi sečenja. Prisutni beznačajni defekti su nastali usled isparavanja rastvarača nakon izlivanja filma. Na slici 3b može se videti skoro nepromenjena mikrostruktura filma EVA/ Al_2O_3 vlakna što ukazuje na to da dodata vlakna ne remete značajno mikrostrukturu EVA kopolimera. Uniformna mikrostruktura ukazuje i na to mešljivost i kompatibilnost Al_2O_3 vlakna u EVA matrici što omogućava postizanje homogene disperziju neorganskog ojačanja.



Slika 3 – FE-SEM slike filmova matrice iz rastvora toluena na bazi: a) EVA kopolimera i b) EVA/ Al_2O_3 vlakna

Dijagram zavisnosti zatezne čvrstoće filmova polimerne matrice EVA i kompozitne matrice EVA/ Al_2O_3 vlakna od relativne deformacije, dat je na slici 4.

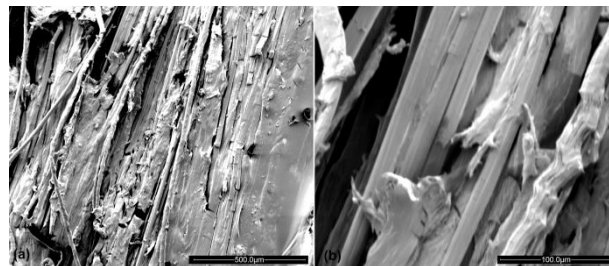


Slika 4 – Dijagram zavisnosti zatezne čvrstoće čiste EVA i EVA kompozita sa 1 mas.% aluminijum oksidnih vlakana

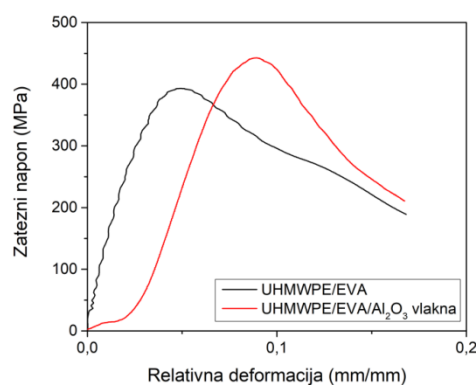
Dodatak Al_2O_3 vlakna u EVA matricu povećao je modul elastičnosti (E_t) matrice sa 13,13 MPa na 26,09 MPa (98,7%) dok je zatezna čvrstoća (σ_t) ostala skoro nepromenjena. Dodatak Al_2O_3 vlakana u EVA polimernu matricu utiče na smanjenje relativnog izduženja kompozita, tj. uzorak se brže lomi, što pokazuje da EVA polimerna matrica ima veću žilavost od kompozita EVA/ Al_2O_3 vlakna.

Ispitani filmovi su korišćeni kao matrica za impregnaciju UHMWPE vlakana čime su dobijeni kompoziti čija je mikrostruktura takođe ispitana.

Mikrostruktura hibridnih kompozita UHMWPE/EVA sa dodatkom 1 mas. % Al_2O_3 vlakana dobijenih elektropredenjem, prikazana je na slici 5. Slika 5a pokazuje značajna oštećenja UHMWPE vlakana što vodi do zaključka da su prilikom zatezanja bila glavni nosilac napona. Slika 5b pokazuje dobru adheziju kompozitne matrice EVA/ Al_2O_3 vlakna na UHMWPE vlaknima koja je neophodna kako bi se postigao efikasan efekat ojačanja matrice.



Slika 5 – FE-SEM slike kompozita sa UHMWPE vlakana: a) UHMWPE/EVA i b) UHMWPE/EVA Al_2O_3 vlakna



Slika 6 – Dijagram zavisnosti zatezne čvrstoće kompozita i hibridnog kompozita sa 1 mas.% aluminijum oksidnih vlakana dobijenih elektropredenjem od relativne deformacije

Na osnovu dobijenih rezultata ispitivanjem na zatezanje, vidi se da dodatak Al_2O_3 vlakana dobijenih elektropredenjem u hibridni kompozit UHMWPE/EVA utiče na povećanje zatezne čvrstoće hibridnog kompozita, slika 6. Maksimalni napon zatezanja za UHMWPE/EVA kompozit je 393,16 MPa, a za kompozit UHMWPE/EVA sa 1 mas. % Al_2O_3 vlakana je

442,69 MPa. Dodatak vlakana submikronskih prečnika u matricu ostvaruje povećanje zatezne čvrstoće od 12,6%.

Ako se uporede dijagrami zatezanja za hibridne kompozite UHMWPE/EVA/Al₂O₃ vlakna sa kompozitima EVA/Al₂O₃ vlakna vidi se da hibridna struktura kompozita doprinosi znatnom povećanju zatezne čvrstoće kompozita.

4. ZAKLJUČAK

Vodeni rastvor aluminijum hidoksi hlorida i PVA korišćen je za proizvodnju aluminijum oksidnih vlakana procesom elektropredenja, koja su kalcinisana na 1100 °C i dobijena su vlakna srednjeg prečnika of 212 nm. Dobijena vlakna su korišćena kao ojačanja u hibridnim kompozitima UHMWPE/EVA. Dodatak Al₂O₃ vlakna u EVA matricu povećao je modul elastičnosti (E_t) matrice sa za 98,7%. Dodatak 1 mas.% dobijenih vlakana u hibridne kompozite utiče na povećanje zatezne čvrstoće kompozita od 12,6%.

5. ZAHVALNICA

Ovo istraživanje finansira Ministarstvo prosvete, nauke i tehnološkog razvoja Republike Srbije u okviru projekta TR 34011 i III 45019.

LITERATURA

- [1] Lin S. P, Han J. L, Yeh J. T, et al. Surface modification and physical properties of various UHMWPE-fiber-reinforced modified epoxy composites, *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 104, pp. 655–665, 2007.
- [2] Marissen R, Design with ultra strong polyethylene fibers, *Materials Sciences and Applications*, Vol. 2, pp. 319–330, 2011.
- [3] Sedaghat A, Taheri-Nassaj E, Naghizadeh R, An alumina mat with a nano microstructure prepared by centrifugal spinning method, *Journal of Non-Crystalline Solids*, Vol. 352, No. 26–27, pp. 2818–2828, 2006.
- [4] El-Shaarawy M. G, Bayoumy W. A. A, Doping effect on the electrical properties of amorphous Al₂O₃, *Materials Chemistry and Physics*, Vol. 78, No. 2, pp. 405–411, 2003.
- [5] Raybaud P, Digne M, Iftimie R, Wellens W, Euzen P and Toulhoat H, Morphology and Surface Properties of Boehmite (γ -AlOOH): A Density Functional Theory Study, *Journal of Catalysis*, Vol. 201, pp. 236–246, 2001.
- [6] Zhao H, Li R. K. Y, Effect of water absorption on the mechanical and dielectric properties of nano-alumina filled epoxy nanocomposites, *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, Vol.39, No. 4, pp. 602–611, 2008.
- [7] Chandradass J, Kim KH, Synthesis of Nanocrystalline α -Al₂O₃ Powder Using Acetylacetone, *Materials and Manufacturing Processes*, Vol. 24, No.5, pp. 541–545, 2009.
- [8] Yu H, Guo J, Zhu S, Li Y, Zhang Q, Zhu M, Preparation of continuous alumina nanofibers via electrospinning of PAN/DMF solution, *Materials Letters*, Vol. 74, pp. 247–249, 2012.
- [9] Azad A. M, Fabrication of transparent alumina (Al₂O₃) nanofibers by electrospinning, *Materials Science and Engineering A*, Vol. 435–436, pp. 468–473, 2006.
- [10] Maneeratana V, Sigmund W. M, Continuous hollow alumina gel fibers by direct electrospinning of an alkoxide-based precursor, *Chemical Engineering Journal*, Vol. 137, pp. 137–143, 2008.
- [11] Fong H, Chun I, Reneker D. H, Beaded nanofibers formed during electrospinning, *Polymer*, Vol. 40, pp. 4585–4592, 1999.
- [12] Zec J, Tomic N, Zrilic M, Markovic S, Stojanovic D, and Jancic-Heinemann R, Processing and characterization of UHMWPE composite fibres with alumina particles in poly(ethylene-vinyl acetate) matrix, *Journal of Thermoplastic Composite Materials*, pp 1–20, 2017., 2017.
- [13] Tomic NZ, Medjo BI, Stojanovic DB, et al. A rapid test to measure adhesion between optical fibers and ethylene–vinyl acetate copolymer (EVA), *International Journal of Adhesion and Adhesives*, Vol. 68, pp. 341–350, 2016.
- [14] Milanović P, Dimitrijević M, Jančić Heinemann R, Rogan J, Stojanović D. B, Kojović A, Aleksić R, Preparation of low cost alumina nanofibers via electrospinning of aluminium chloride hydroxide/poly (vinyl alcohol) solution, *Ceramics International*, Vol. 39, pp. 2131 – 2134, 2013.
- [15] Abdusalam Drah, Nataša Z. Tomić, Zorica Veličić, Aleksandar D. Marinković, Željko Radovanović, Zlate Veličković, Radmila Jančić-Heinemann, Highly ordered macroporous γ -alumina prepared by modified sol-gel method with PMMA microsphere template for enhanced Pb²⁺, Ni²⁺ and Cd²⁺ removal, *Ceramics International*, Vol. 43, pp. 13817–13827

SUMMARY**MECHANICAL PROPERTIES OF UHMWPE/EVA HYBRID COMPOSITE REINFORCED WITH FIBERS OBTAINED BY ELECTROSPINNING**

Alumina (Al_2O_3) nano fibers are prepared from an aqueous solution of aluminum hydroxy chloride/poly (vinyl alcohol) (PVA)/water using the electrospinning technique. The weight ratio of aluminum hydroxy chloride/PVA was 5: 1. After calcification of fibers at 1100 ° C, continuous aluminum oxide fibers were obtained from 200 to 800 nm. The fiber morphology is characterized by a scanning electron microscope (SEM). Image analysis software (Image Pro Plus) was used to measure the diameter of the obtained aluminum oxide (Al_2O_3) fibers. The aim of this paper is to examine the mechanical properties of the hybrid composite, consisting of a polymer matrix (ethylene and vinyl acetate copolymer (EVA)), ultra-high molecular weight polyethylene fibers (UHMWPE) and Al_2O_3 fibers obtained by electrospinning. Al_2O_3 fibers were added in an amount of 1 wt. % as shown by the improvement of the mechanical properties of the matrix and the hybrid composite.

Key words: *Electrospinning, Al_2O_3 fibers, mechanical properties, EVA matrix, UHMWPE*