

AKADEMIA E SHKENCAVE DHE E ARTEVE E KOSOVËS
ACADEMIA SCIENTIARUM ET ARTIUM KOSOVIENSIS
SEKSIONI I SHKENCAVE TË NATYRËS

MATERIALET KOMPOZITE

Tryezë shkencore
(6 prill 2018)

KOSOVA ACADEMY OF SCIENCES AND ARTS
ACADEMIA SCIENTIARUM ET ARTIUM KOSOVIENSIS
SECTION OF NATURAL SCIENCES

COMPOSITE MATERIALS

Scientific roundtable
(6 April 2018)

Editor: Correspondent member Fetah Podvorica, Secretary of the Section of Natural Sciences.



AKADEMIA E SHKENCAVE DHE E ARTEVE E KOSOVËS
ACADEMIA SCIENTIARUM ET ARTIUM KOSOVIENSIS
SEKSIONI I SHKENCAVE TË NATYRËS

MATERIALET KOMPOZITE

Tryezë shkencore
(6 prill 2018)

Redaktor: Anëtar korrespondent Fetah Podvorica, Sekretar i Seksionit të Shkencave të Natyrës.



Copyright © ASHAK

KËSHILLI ORGANIZUES:

Prof. Fetah PODVORICA, anëtar korrespondent i ASHAK-ut, kryetar
Prof. Myzafere LIMANI, anëtare korrespondente e ASHAK-ut, anëtare
Prof. Ardian MORINA, Universiteti i Leeds-it në Angli, anëtar
Prof. Hysni OSMANI, Universiteti i Prishtinës, anëtar

ORGANIZING COUNCIL:

Prof. Fetah PODVORICA, associate member of Academy, President
Prof. Myzafere LIMANI, associate member of Academy, member
Prof. Ardian MORINA, University of Leeds, England, member
Prof. Hysni OSMANI, University of Prishtina, member

PËRMBAJTJA

Fetah I. Podvorica

VEHJA ME MOLEKULA ORGANIKE E SIPËRFAQES SË
MATERIALEVE.....7

Jean Pinson

DIAZONIUM SALTS AND COMPOSITE MATERIALS19

Indrit Vozga, Jorgaq Kaçani

ASPEKTE TEORIKE EKSPERIMENTALE TË KOMPOZITES ME
MATICË POLIMERIKE TË PËRFORCUAR ME PJESËZA POLIMERE29

Salih T. Gashi

MATERIALET KOMPOZITE NË TEKNOLOGJINË E
MEMBRANAVE DHE POTENCIALI I TYRE NË TË ARDHMEN43

Ardian Morina

MATERIALET KOMPOZITE PËR REDUKTIMIN E NDOTJES SË
AMBIENTIT NGA TRANSPORTI55

Hysni Osmani, Rrahim Maksuti

ZBATIMI I MATERIALEVE KOMPOZITE NË LËMIN E
INXHINIERISË MEKANIKE65

Naim Syla, Naser Kabashi, Tahir Arbnesi

COMPOSITE MATERIALS AND APPLICATIONS IN CIVIL
ENGINEERING75

Avni Berisha

GARA E NANOVETURAVE – NJË STUDIM TEORIK PËR
NANOVETURËN NIMSMANA89

Flamur Sopaj, Fetah Podvorica, Mehmet Oturan

APPLICATION OF TI/IR₂O₂-RUO₂ AND BORON DOPED DIAMOND
(BDD) FOR THE DEGRADATION OF ORGANIC POLLUTANTS IN
WATER MEDIA99

Dardan Hetemi, Fetah I. Podvorica, Frédéric Kanoufi, Catherine Combellas, Jean Pinson

FORMIMI I SHTRESAVE ALKILE NË POLIMER PËR APLIKIME
BIOMJEKËSORE111

VESHJA ME MOLEKULA ORGANIKE E SIPËRFAQES SË MATERIALEVE

Fetah I. Podvorica^{a,b}

Abstrakt

Veshja e sipërfaqes së materialeve mund të bëhet me anë të metodave fizike dhe atyre kimike. Metodave fizike, të cilat funksionojnë në mënyra të ndryshme, mundësojnë depozitimin e shtresave të holla të filmave organikë që përmbajnë grupe të ndryshme funksionale, ndërsa bashkëveprimi ndërmjet molekulave organikë dhe materialit që vishet nuk është shumë i madh. Në kuadër të tyre do të përmendim metodat e depozitimit të avujve. Bashkëveprimi i molekulave të depozituara me atomet në sipërfaqe të materialit nuk është shumë i shprehur. Me anë të metodave kimike është i mundur formimi i filmave organikë të cilët janë të lidhur kimikisht me sipërfaqen e materialit që vishet. Deri te inicimi i një bashkëveprimi të sipërfaqes së materialit dhe molekulave organikë mund të vie, mes tjerash, në mënyrë kimike ose elektrokimike. Në kuadër të tyre do të përmendim formimin e shtresave njëmolekulare të vetorganizuara të tiroleve në ari, bashkëveprimin e acideve fosfonike në sipërfaqe të oksideve të metaleve, etj. Pastaj do t'i trajtoj edhe metodat elektrokimike që kanë gjetur zbatim shumë të madh kohëve të fundit për të aktivizuar molekulat e ndryshme qoftë me anë të oksidimit ose reduktimit dhe në atë mënyrë mundësohet krijimi i shtresave organikë me trashësi të ndryshme, të cilët janë lidhur kimikisht në sipërfaqe të elektrodave. Në mesin e këtyre metodave dallojmë oksidimin e aminave dhe acideve karboksilike në karbon dhe metale

^a Akademia e Shkencave dhe e Arteve e Kosovës, Rr. "Agim Ramadani" nr 305, 10000 Prishtinë, Kosovë.

^b Departamenti i Kimisë, FSHMN, Universiteti i Prishtinës, Rr. "Nëna Terezë" nr. 5, 10000 Prishtinë, Kosovë.

E-mail: fetahpodvorica@ashak.org; fetah.podvorica@uni-pr.edu

fisnike. Ndërsa sa i përket reduktimit të molekulave rëndësi të veçantë paraqesin kripërat e arildiazoniumit të cilat reduktohen në sipërfaqe të karbonit, shumicës së metaleve, gjysmëpërçuesve, polimereve etj.

Shtresat e krijuara gjatë këtyre modifikimeve të sipërfaqes së elektrodave të ndryshme gjejnë shumë përdorim në mikroelektronikë, te celulat fotovoltaike, te bateritë, në biomjekësi, në zvogëlim të korrozionit të metaleve etj.

Fjalët çelës: Shtresat organike, metodat fizike-kimike për veshje të sipërfaqeve, veshja elektrokimike.

1. Hyrje

Veshja e sipërfaqes së materialeve me materiale organike mundëson që ato t'i ruajnë vetitë karakteristike në brendi të tyre, ndërsa në sipërfaqe i manifestojnë vetitë e materialit me të cilin vishen. Trashësia e shtresës që e vesh materialin mund të jetë prej 1 nm deri në disa μm dhe në këtë mënyrë krijohen materiale nanokompozite ose kompozite. Nanokompozitet paraqesin sisteme të cilat përbëhen prej dy apo më shumë komponenteve, ku së paku njëra prej tyre i ka dimensionet në njërin prej drejtimeve < 100 nm.

Ekzistojnë një mori molekulash organike me veti karakteristike, të cilat mund të bashkëngjiten për sipërfaqe të materialit, duke ia mundësuar atij të ketë veti specifike. Aktivizimi i molekulave organike në formën që ato të përqendrohen në sipërfaqe të materialit mund të bëhet në disa mënyra me anë të:

- Metodave fizike të depozitimit,
- Metodave kimike dhe
- Metodave elektrokimike.

2. Metodatat fizike

Krijimi i shtresave të filmave organikë me trashësi të kontrolluar dhe me përbërje kimike të caktuar luan rol shumë të rëndësishëm në shumë lëmenj të ndryshëm që kanë të bëjnë me materialet dhe posaçërisht në gatitjen e pajisjeve që përmbajnë numër të konsiderueshëm të tranzistorëve në kuadër të qarqeve të integruara. Njohja e vetive fizike-kimike të këtyre materialeve kompozite si dhe dukurive sipërfaqësore ka mundësuar optimizimin e vazhdueshëm të këtyre sistemeve dhe krijimin e pajisjeve shumë të sofistikuar, në radhë të parë në kuadër të gjysmëpërçuesve.

Dallojmë metodatat fizike dhe kimike të depozimit të avujve. Te metoda fizike e depozitimit të avujve, materiali, sipërfaqja e të cilit vishet dhe materiali i cili shërben si burim i molekulave organike vendosen në dhomë me vakum. Pas nxemjes së burimit të molekulave organike deri në avullim ato depozitohen në sipërfaqe të materialit. Metoda e depozitimit kimik të avujve paraqet formimin e filmave organikë në sipërfaqe të substrateve të ndryshme gjatë zbrërthimit të substancave të ndryshme kimike duke përdorur nxehtësinë, gjendjen plazma, rrezatimin UV ose llojet tjera të energjisë. Kjo metodë përdoret shumë edhe gjatë depozitimit të silicit në sipërfaqe të ndryshme, duke përdorur depozitimin kimik të avujve të silaneve dhe klorosilaneve: SiH_4 , SiH_2Cl_2 , SiCl_4 etj. [1] Temperaturat të cilat përdoren janë > 1000 °C, ndërsa shpejtësia e depozitimit të silicit është 100 – 2000 nm/min. Ky proces njihet me emrin rritje epitaksiale e shtresës së silicit.

3. Metodatat kimike

- Formimi i shtresave të vetorganizuar në sipërfaqe të arit

Parimi i kësaj metode është mjaft i thjeshtë: Pllakat e arit me trashësi të ndryshme pastrohen mirë me acid sulfurik të përqendruar për disa minuta dhe pastaj pas shpërlarjes mirë me ujë dhe tharjes së tyre futen në tretësirën e një tioli, zakonisht përdoren tirole alifatike me

formulë të përgjithshme RSH në alkool gjatë kohës 24 h. [2] Veshja e sipërfaqes së arit me një film shumë të hollë njëmolekular bëhet për shkak të reaksionit të atomeve të arit në sipërfaqe me grupin SH të tiolit alifatik me ç'rast vjen deri te formimi i lidhjes kimike ndërmjet atomit të arit dhe atij të squfurit. Filmat e tillë janë të vetorganizuar për shkak se gjatë kohës prej 24h sa duhet të qëndrojë pllaka e arit në tretësirën e tiolit në etanol, përpos lidhjes së tiolit në sipërfaqe të arit, mundësohet edhe një radhitje e rregullt e grupeve alkile për shkak të bashkëveprimit anësorë të vargjeve të tyre dhe për shkak të forcave të Van der Waals-it dhe në këtë mënyrë bëhet një paketim i dendur i tyre, siç shihet në figurën e mëposhtme. Për shkak të një sjellje të tillë krijohet film pothuajse perfekt njëmolekular, prandaj filmat e tillë quhen filma njëmolekular të vetorganizuar.

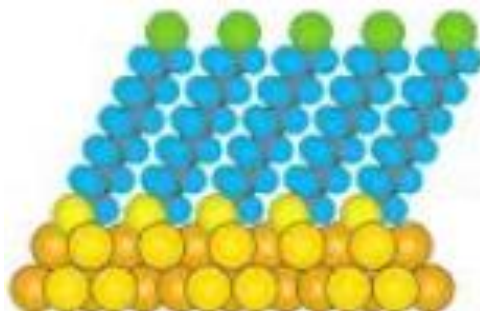


Fig. 1. Formimi i shtresave njëmolekulare të vetorganizuara të tioleve në sipërfaqe të arit. Ref. [2]

Filmat e tillë në arin kanë gjetur zbatim në raste të ndryshme si për përgatitje të sensorëve të ndryshëm elektrokimikë apo për lidhje të biomolekulave të ndryshme. Shtresa njëmolekulare e alkiltiolit mundëson qoftë lidhjen e vargjeve të AND-së ose drejtimin e tyre të cilat shërbejnë pastaj si sensor për detektimin e përqendrimeve shumë të vogla të ADN-së [3,4], si dhe përdorimin e tyre në elektronikën molekulare. [5]

Metalet e tjera, përpos bakrit deri diku, nuk krijojnë shtresa të tilla njëmolekulare me tiolet për shkak të lidhjes së dobët metal-squfur.

Metodat tjera kimike të modifikimit të sipërfaqeve të materialeve me molekula organike përfshijnë acidet fosfonike, acidet karboksilike, silanet të cilat reagojnë me oksidet e ndryshme të metaleve dhe me gjysmëpërçuesit. [6,7,8,9] Në shumicën e këtyre rasteve formohet shtresë njëmolekulare e lidhur kimikisht. P. sh. acidet fosfonike të cilat përmbajnë vargje alkile përdoren për formim të shtresave organike në sipërfaqe të oksideve të metaleve. [6]

Numri jo i madh i metodave kimike për veshje të sipërfaqeve të materialeve ka bërë që të kërkohen rrugë të ndryshme për aktivizim të molekulave organike në mënyrë që ato të reagojnë me sipërfaqe të materialeve. Elektrokimia është një metodë e rëndësishme e kimisë fizike e cila mundëson aktivizimin e molekulave të ndryshme që kanë veti të theksuara të oksidimit dhe të reduktimit, me ç'rast në disa raste krijohen specie shumë reaktive të cilat kanë aftësi të lidhen kimikisht në sipërfaqe të elektrodës. Metoda e tillë e formimit të shtresave organike në sipërfaqe të materialeve quhet elektrogretim.

Me përdorimin e metodës elektrokimike aktivizohen me oksidim: i) aminat alifatike, ii) acidet karboksilike, iii) reagjentët e Grignard-it, iv) triazenet; [10], ndërsa me reduktim: v) komponimet vinilike, vi) kripërat e aril diazoniumit dhe vii) halogjenuret e alkileve me ç'rast janë modifikuar sipërfaqet e llojeve të ndryshme të karbonit, të metaleve fisnike dhe të atyre të oksidueshme lehtë, të gjysmëpërçuesve, si dhe të polimerëve. [11,12]

Në rastin e aminave primare alifatike, përdorimi i potencialit anodik deri në 2.0 V/ENK (Elektroda e ngopur e kalomelit) mundëson largimin e një elektroni prej grupit aminë dhe në afërsi të sipërfaqes së elektrodës së karbonit, arit ose platinës krijohet radikalkationi, skanimi i parë, shih figurën 2a. [13] Radikal kationi i formuar menjëherë e lëshon një proton dhe shndërrohet në radikal in aminil i cili është shumë reaktiv dhe lidhet kimikisht për sipërfaqe të elektrodës, duke e veshur një pjesë të saj. Këtë fenomen e shohim në skanimin e dytë, figura 2b,

sepse intensiteti i rrymës është zvogëluar, ndërsa pas skanimit të tretë ajo është pasivizuar plotësisht.

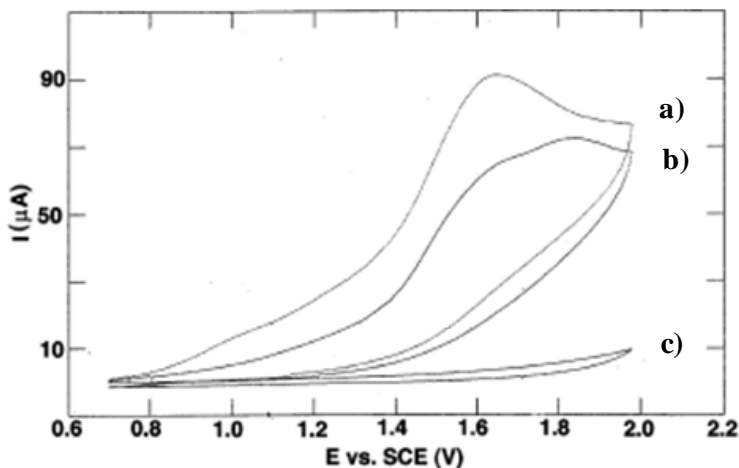


Fig. 2. Voltameria ciklike e butilaminës ($c = 2 \text{ mM}$) në acetonitrilë në elektrodë të karbonit me diameter, $d = 3 \text{ mm}$: skanimi a) i parë, b) i dytë dhe c) i tretë. Shpejtësia e skanimit, $v = 0.1 \text{ V/s}$. Ref.[13]

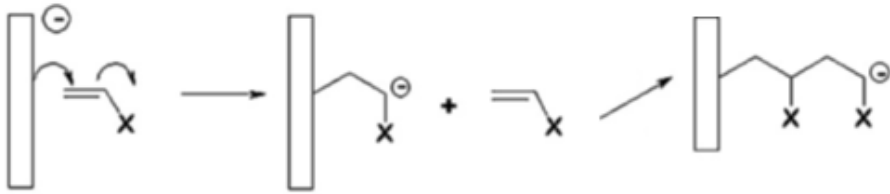
Filmat e tillë janë shumë të qëndrueshëm dhe mund të përmbajnë edhe grupe karakteristike në fund të vargjeve të tyre të cilat ua mundësojnë përdorimin e tyre të shumtë si sensor për detektim të joneve të metaleve të ndryshme toksike ose për detektim të molekulave të ndryshme në biomjekësi. [10]

Acidet karboksilike mund të lidhen kimikisht për sipërfaqe të materialeve pas oksidimit të tyre elektrokimik, sepse gjatë këtij procesi pas largimit të një elektroni prej grupit karboksilik largohet protoni dhe një molekulë e CO_2 , ndërsa radikali alkil pastaj lidhet menjëherë për sipërfaqe të elektrodës. [10]

E metë kryesore e këtyre metodave të aktivizimit të molekulave organike me anë të oksidimit është se nuk mund të përdoren si elektroda për veshje metalet e oksidueshme lehtë si Fe, Zn, Cu, Ni etj.

Pikërisht për këtë arsye janë bërë hulumtime për gjetjen e molekulave të cilat aktivizohen me anë të reduktimit të tyre dhe në këtë

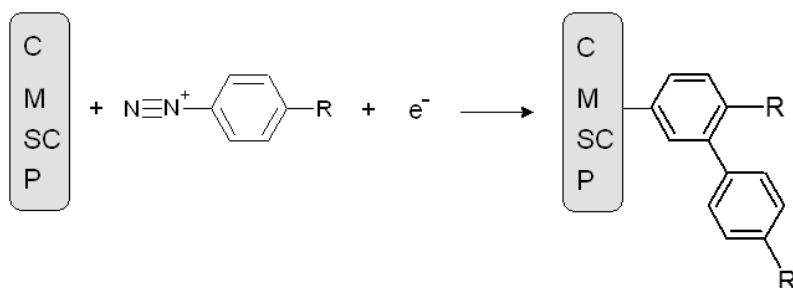
kategori bëjnë pjesë komponimet vinilike, kripërat e arildiazoniumit dhe alkilhalogjenuret. Komponimet vinilike reduktohen në elektrodën e nikelit, hekurit, në potencial $< - 2 \text{ V}$ në tretësia organik anhidër sidomos dimetil formamidë (DMF) [14] dhe në atë rast shndërrohen në radikal anione të cilat pastaj janë të afta të lidhen kimikisht për sipërfaqe të elektrodës, shih skemën në vazhdim: [15]



Skema 1. Modifikimi i sipërfaqes së metalit me anë të reduktimit të vinilikëve. Ref. [15], ku X paraqet grupin $-\text{CN}$ ose grupin $-\text{C}(=\text{O})\text{OR}$ kurse \ominus elektronin.

Radikalanionet e tilla janë shumë reaktive dhe mund të sulmojnë edhe grupet e lidhura dhe në këtë mënyrë krijohen polimerët të cilët janë me trashësi të caktuar prej disa nm deri në disa qindra nm. Këta filma gjejnë zbatim shumë të madh në mbrojtje të metaleve prej agjentëve të ndryshëm në mjedis, si dhe në dekorimin e sipërfaqes së metaleve me molekula të ndryshme. E metë e kësaj metode është përdorimi i tretësve organikë anhidër, ndërsa eksperimentet duhet të kryhen në pajisje të posaçme, pa prani të oksigjenit, prandaj ajo nuk mund të aplikohet në përmasa të gjera.

Metoda kryesore e cila përdoret për modifikim të sipërfaqeve të materialeve të ndryshme me anë të elektrogrefimit është ajo e reduktimit të kripërave aril diazonium. Me anë të saj sipërfaqet e të gjitha llojeve të karbonit, përfshirë edhe diamantin, nanotubat e karbonit dhe grafenin, metalet, gjysmëpërçuesit dhe polimerët vishen me filma organikë që përmbajnë grupe arile, [16] shih skemën në vazhdim:



Skema 2. Modifikimi i sipërfaqeve të materialeve me kripëra arildiazonium, ku C- paraqet llojet e ndryshme të karbonit ; M- metalet ; SC- gjysmëpërçuesit dhe P – polimerët, kurse R paraqet substituentët e ndryshëm që mund të vendosen në atë pozitë të benzenit si (-NO₂, -COOH, -NH₂, -CH₃, -CF₃ etj.).

Përparësia e kësaj metode është se kripërat arildiazonium reduktohen në potencial rreth 0 V/SCE, që është shumë i përshtatshëm për shumicën e metaleve në krahasim me metodat e oksidimit elektrokimik. Kationi diazonium sapo e pranon një elektron shndërrohet në radikaldiazenil me ç’rast simultanisht ndodh shkëputja e lidhjes karbon-azot dhe ai transformohet në radikal aril, Ar[•] dhe në molekulë të azotit. Radikalet arile janë shumë reaktive dhe menjëherë e sulmojnë sipërfaqen e elektrodës dhe lidhen kimikisht me lidhje kovalente. [11] Për shkak të reaktivitetit të tyre shumë të madh, radikalet arile reagojnë edhe me grupet arile të lidhura në sipërfaqe të materialit dhe formojnë multishtresa. Reaksioni i modifikimit të sipërfaqes së materialeve me kripëra arildiazonium ndodh në tretësira ujore, në pH të ndryshme, pastaj në tretësira organik dhe në lëngje jonike. [16] Ai mund të përcillet lehtë me anë të elektrokimisë, me ç’rast në fillim, gjatë skanimit të parë, fitohet një valë joreversibile e reduktimit të kripës së arildiazoniumit, e cila shuhet kur skanojmë herën e dytë për shkak të pasivizimit të elektrodës me filmin me grupe arile.

Sipërfaqet e veshura me grupe arile kanë aplikime të ndryshme në mikroelektronikë, në biomjekësi, në përgatitje të sensorëve të ndryshëm, në mbrojtje të metaleve prej korrozionit etj. [11,12,16,17] Përparësia e shfrytëzimit të filmave me grupe arile qëndron në lidhjen

e tyre kovalente me sipërfaqe të materialit që ka si pasojë stabilitetin e këtyre shtresave: i) deri në temperaturë 500-600 °C, ii) ndaj potencialeve pozitive dhe negative të elektrodës së veshur me ta deri në 2 V dhe iii) ndaj agjentëve të ndryshëm kimikë. Këto veti nuk i kanë shtresat njëmolekulare të vetorganizuara të tioleve.

Llojet e ndryshme të karbonit si grafeni, nanotubat e karbonit, nanofijet e karbonit, fullerenet, nanogrimcat kuantike të karbonit (quantum dots) kanë gjetur përdorim të shumtë në kuadër të nanoteknologjisë si: te celulat solare, bateritë e litiumit, elektronika molekulare si dhe te pajisjet e ndryshme në biomjekësi, si p. sh. implantet. [18] Vetitë e këtyre allotropeve të karbonit mund të përmirësohen ende po qe se iu shtohen vetitë magnetike. Kjo është e mundur duke përgatitur materiale nanokompozite të karbonit me okside të hekurit, të cilat kanë veti magnetike dhe janë biokompatibile, të biodegradueshme dhe jotoksike. [19] Këto materiale kanë gjetur shumë aplikime në kuadër të mjekësisë, ruajtjes së energjisë dhe të mjedisit. P. sh. oksidet e hekurit te nanokompozitet e tilla shërbejnë si material të anodës te bateritë e litiumit dhe me këtë rast bëhet zëvendësimi i hekurit me litium duke mundësuar ruajtjen e energjisë. Ekzistojnë dy mënyra të lidhjes së nanogrimcave të hekurit me nanomaterialet e karbonit, siç shihet në figurën e mëposhtme. Njëra mënyrë është ajo e lidhjes së grimcave të oksidit të hekurit për sipërfaqe të karbonit, ndërsa tjetra bazohet në vendosjen e tyre brenda kanaleve të nanotubave të karbonit.

Materialet nanokompozite të përgatitura në këto mënyra janë analizuar me metodat e ndryshme të analizës së sipërfaqeve me anë të cilave është dëshmuar krijimi i tyre, ndërsa ekzistimi i vetive magnetike është konfirmuar edhe me anë të eksperimentit me rruazat e kuqe të gjakut të deleve të cilat janë orientuar në fushën magnetike me anë të këtyre materialeve. [20] Nanotubat e karbonit ose karbonit pluhur të cilët janë të lidhura me nanogrimcat e hekurit po ashtu mund të përdoren për pastrimin e ujit prej ndotësve të ndryshëm, sepse substancat e ndryshme ndotëse adsorbohen lehtë në sipërfaqe të karbonit, ndërsa largimi i këtyre grimcave pastaj bëhet me anë të fushës

magnetike ose duke i oksiduar elektrokimikisht, me ç'rast bëhet edhe rigjenerimi i sipërfaqes së karbonit për adsorbimin e molekulave tjera. [19,21]

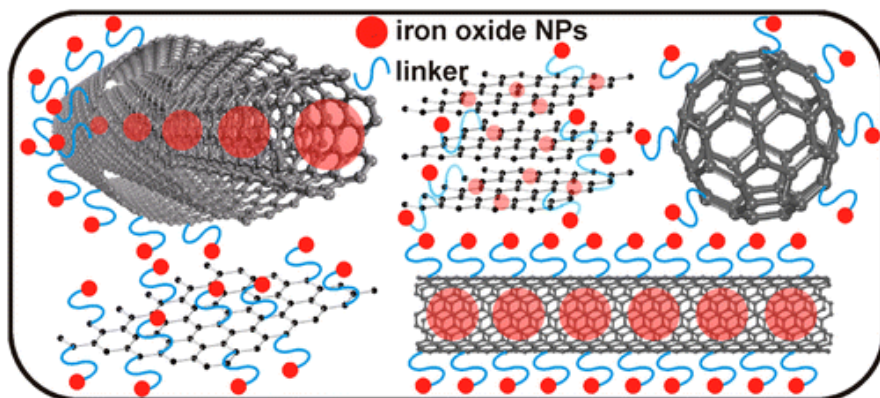


Fig. 3. Lidhja e nanogrimcave të hekurit me nanomaterialet e karbonit. Ref.

[19]

4. Përfundim

Metodat kimike për veshje të sipërfaqeve me molekula organike janë bërë më të shumta dekadave të fundit falë përdorimit të elektrokimisë. Me anë të saj mund të krijohen shtresa të filmave organikë me trashësi të ndryshme dhe me përbërje kimike të caktuar. Këto materiale nanokompozite kanë gjetur zbatim në shumë lëmenj të teknologjisë, duke filluar prej elektronikës molekulare, tranzistorëve, celulave solare, baterive e deri te sensorët dhe biosensorët.

Bibliografia

- [1] K.L. Choy. Chemical vapour deposition of coatings. *Progress in Materials Science*, 2003, 48, 57-170.
- [2] Love, J. C.; Estroff, L. A.; Kriebel, J. K.; Nuzzo, R. G.; Whitesides, G. M. Self-Assembled Monolayers of Thiolates on Metals as a Form of Nanotechnology. *Chemical Reviews* **2005**, 105, 1103-1170.
- [3] N. Zhua, Y. Lina, P. Yua, L. Sua, L. Mao. Label-free and sequence-specific DNA detection down to a picomolar level with carbon nanotubes as support for probe DNA. *Analytica Chimica Acta*, 2009, 650, 44-48.
- [4] J.J. Gooding and N. Darwish. The rise of self-assembled monolayers for fabricating electrochemical biosensors-an interfacial perspective. *Chemical Record*, 2012, 12, 92-105.
- [5] A. Abi, and E.E. Ferapontova. Unmediated by DNA Electron Transfer in Redox-Labeled DNA Duplexes End-Tethered to Gold Electrodes. *Journal of American Chemical Society*, 2012, 134, 14499-14507.
- [6] C. Queffelec, M. Petit, P. Janvier, D.A. Knight and B. Bujoli. Surface Modification Using Phosphonic Acids and Esters. *Chem. Rev.* 2012, 112, 3777–3807.
- [7] S.A. Jadhav. Self-assembled monolayers (SAMs) of carboxylic acids: an overview. *Central European Journal of Chemistry*, 2011, 9, 369-378.
- [8] R.M. Pasternack, S.R. Amy and Y.J. Chabal. Attachment of 3-(Aminopropyl)triethoxysilane on Silicon Oxide Surfaces: Dependence on Solution Temperature. *Langmuir*, 2008, 24, 12963-12971.
- [9] D. Liu, J. Ma, R. Long, C. Gao. Silicon nanostructures for solar-driven catalytic applications. *Nanotoday*, 2017, 17, 96-116.
- [10] F.I. Podvorica, *Aryl Diazonium Salts*, Chapter Book, Wiley-VCH Verlag GmbH&Co.KGaA, Weinheim, Germany, **2012**. pp 255-282.
- [11] J. Pinson, F. Podvorica, Attachment of organic layers to conductive or semiconductive surfaces by reduction of diazonium salts. *Chemical Society Reviews* **2005**, 34, 429-439.
- [12] D. Belanger and J. Pinson, Electrografting: a powerful method for surface modification. *Chemical Society Reviews* **2011**, 40, 3995- 4048.
- [13] A. Adenier, M.M. Chehimi, I. Gallardo, J. Pinson and N. Vila. Electrochemical Oxidation of Aliphatic Amines and Their Attachment to Carbon and Metal Surfaces. *Langmuir*, 2004, 20, 8243-8253.
- [14] G. Lécayon, Y. Bouzimez, C. Le Gressus, C. Reynaud, C. Boiziau, C. Juret. Grafting and growing mechanisms of polymerized organic films onto metallic surfaces. *Chem Phys Lett* 1982, 91, 506–510.
- [15] S. Gabriel, R. Jérôme, C. Jérôme. Cathodic electrografting of acrylics: From fundamentals to functional coatings. *Progress in Polymer Science*, 2010, 35, 113–140.
- [16] A. Berisha, M.M. Chehimi, J. Pinson, F. I. Podvorica, Electrode surface modification using diazonium salts, in: A.J. Bard, C.G. Zoski (Eds.), *Electroanalytical Chemistry*, Vol. 26 CRC Press, Boca Raton, FL, 2016.

-
- [17] C. Cao, Y. Zhang, C. Jiang, Q. Meng and G. Liu. Advances on Aryldiazonium Salt Chemistry Based Interfacial Fabrication for Sensing Applications. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2017, 9, 5031–5049.
- [18] K. Matsumoto, Editor. *Frontiers of Graphene and Carbon Nanotubes. Devices and Applications*. 1st Edition. Springer Japan, 2015.
- [19] J. Tuček, K.C. Kemp, K.S. Kim, and R. Žboril. Iron-Oxide-Supported Nanocarbon in Lithium-Ion Batteries, Medical, Catalytic, and Environmental Applications. *ACS Nano*, 2014, 8, 7571-7612.
- [20] C. Gao, W. Li, H. Morimoto, Y. Nagaoka and T. Maekawa. Magnetic Carbon Nanotubes: Synthesis by Electrostatic Self-Assembly Approach and Application in Biomanipulations. *Journal of Physical Chemistry B*. 2006, 110, 7213-7220.
- [21] A. Bach, G. Zelmanov, R. Semiat. Cold catalytic recovery of loaded activated carbon using iron oxide-based nanoparticles. *Water Research*, 2008, 42, 163-168.

DIAZONIUM SALTS AND COMPOSITE MATERIALS

Jean Pinson*

Composite materials are gaining importance in modern industry due to their high physical, mechanical or chemical performances. Concrete is the most common composite material where small stones (or gravel) are bound together by cement; it is often reinforced by adding metal rods, wires, mesh or cables to the composite (so creating reinforced concrete). Newer composites are developed such as fiber glass where a plastic matrix is reinforced with glass fibers; modern planes now include up to 30% of composites among which carbon epoxy composites. In these materials carbon fibers are imbedded in an epoxy matrix and the adhesion between the carbon fiber and the polymeric matrix is a key factor in the high mechanical properties of such composites, a good adhesion can be achieved by chemical modification the surface of the fiber.

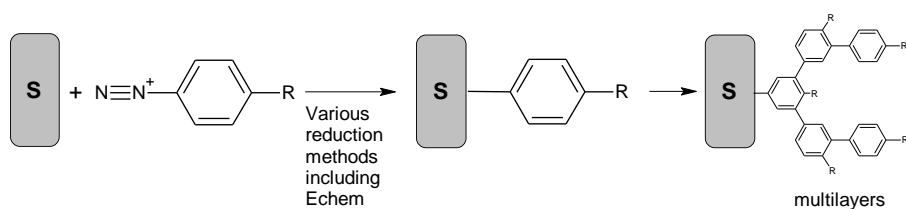
The chemical modification of surfaces is used in many domains of our daily life, from simple painted door gates to the sophisticated processes that prevent cars from rusting and also provide the aesthetic finish. Such processes are also used in the surface treatment of biomedical implants and sensors. Among the many processes that have been developed for the modification of surfaces some provide a chemical bond between the surface and the organic film. For example, Self-Assembled Monolayers (SAMs) of silanes,[1-3] phosphonates [4,5] and carboxylic acids [6] are formed on surface oxides, while

* Univ Paris Diderot, Sorbonne Paris Cité, ITODYS, UMR 7086 CNRS, 15 rue J-A de Baïf, 75013 Paris Cedex 13, France.

alkenes and alkynes are bonded to hydrogenated silicon [7] or carbon. [8]. Long alkyl chain thiols SAMS are attached to gold and some other metals (Ag, Cu) [9]. Electrografting strategies [10] have also been investigated (oxidation of amines, carboxylic acids, vinylic compounds).

This proceeding will describe the modification of surfaces by diazonium salts [11,12] and the use of such modified surfaces for the preparation of composite materials. We will first highlight the main characteristics of surface modification with diazonium salts and then describe the preparation and properties of composites from these modified surfaces.

The reaction that permits the functionalization of surfaces by use of diazonium salts is presented in Scheme 1.



Scheme 1. Surface modification by use of diazonium salts.

In the presence of a surface, an aromatic diazonium salt is reduced electrochemically, or by reducing agents (including reducing surfaces); this results in aryl groups attached to the surface and then to the formation of a polyaromatic film.

**Diazonium salts are quite easily synthesized, the starting material is an aromatic amine (most often commercial), the reaction can also be performed in situ without isolation of the diazonium salt.*

The reaction leading to the diazonium salt can be easily performed in HBF_4 aqueous solution ($0-5^\circ\text{C}$) in the presence of a small excess of NaNO_2 . The diazonium salt precipitates and can be used after simple washing with ether and drying. The reaction can also be

performed in acetonitrile (ACN) in the presence of nitrosonium tetrafluoroborate or isopentyl nitrite. In many cases it is not even necessary to isolate the diazonium salt and the grafting reaction can be performed in solution in the presence of the amine and the diazotation reagent. [13]

**The reduction potential is quite low (+ 0.2 to -0.5 V/SCE), therefore mild reducing agents and reductive surfaces as Cu can be used. Photochemistry can also trigger the reaction.*

Figure 1 presents the voltammogram of 4-nitrobenzene-diazonium, a broad irreversible wave at $E_p = -0.02$ V/SCE, [10] therefore any reducible substituent on the aromatic ring will not be affected by the grafting reaction. The other important characteristic is the fast decrease of the voltammogram upon scanning (Figure 1b) (due to the formation of a polymeric film on the electrode). The reaction can also be achieved with mild reducing agents such as ascorbic acid, hypophosphorous acid, [14] or by the surface to be grafted (Fe,[15] Cu [16]).

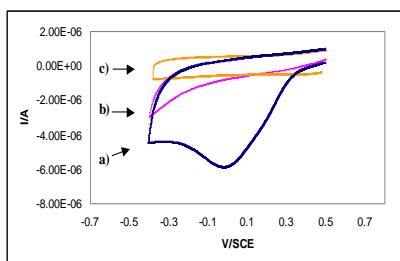


Figure 1. Glassy carbon disk electrode ($d = 3$ mm) in ACN + $2 \text{ mM } ^+\text{N}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2\text{BF}_4^- + 0.1 \text{ M NBu}_4\text{BF}_4^-$ a) first and b) second scan and c) the same electrode in ACN + $0.1 \text{ M NBu}_4\text{BF}_4^-$

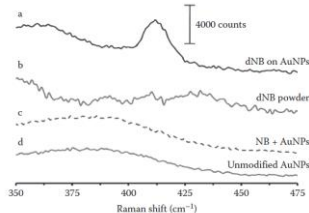


Figure 2. (a) Raman spectrum of 40 nm gold nanoparticles modified with nitrophenyl groups showing the signature of the Au-aryl bond at 412 cm^{-1} , close from the calculated position (414 cm^{-1}) of the Au-aryl band of a nitrophenyl trimer grafted to the surface of gold at, (b) nitrobenzenediazonium tetrafluoroborate, gold nanoparticles (c) in the presence of nitrobenzene and (d) in absence. (Adapted with permission from ref21).

**Many surfaces can be modified: carbons (glassy carbon, carbon fibers, carbon nanotubes, graphene); metals (Pt, Au, Cu, Fe...); semiconductors (Si-H, Ge...); polymers (PE, PMMA...).*

Even polymer such as PMMA can be modified by diazonium salts [17] in the presence of hypophosphorous acid, the polymer remained transparent but cover with nitrophenyl tetramers.

** A covalent bond is formed between the surface and the organic film, therefore the construct is very stable.*

This is one of the most important characteristics of this reaction and many efforts have been devoted to demonstrate the existence of a bond between the surface and the organic film. The ambient, thermal and electrochemical stability, XPS, ToF-Sims, Raman-SERS (Figure 2) and theoretical calculations have been used to demonstrate the existence of a bond between the surface and the organic film. [18-20]

**The reaction mechanism is based on radicals that attack the surface and the first grafted layer; therefore, multilayers are most often obtained.*

These multilayers (Scheme 1) can be quite thin (a few nm) or quite thick (up to 100 nm) depending on the substrate and the grafting conditions. It is however possible to obtain monolayers either by taking advantage of steric hindrance [21] or by cleavage of the multilayer. [22]

** The R group can be varied at will, but substituents alpha of the diazonium group block the reaction.*

The substituents in the 4- position of the aryl ring can be varied at will from simple organic groups such as CH₃, COOH, NO₂ to dyes, calixarenes, proteins and DNA strands. [23]

The thin aryl films obtained from diazonium salts can be used to bind the different components of a composite. We will briefly describe three types of composites obtained from polyaryl modified surfaces:

**Polymers on Surfaces.* Polymers can be attached to surfaces either by “grafting on” or by “grafting from”.

As an example of “grafting on” a polymer terminated by –COOH groups is bonded through –COO⁻-Mg²⁺-OOC- bonds to a Fe-C₆H₄-COOH film, this attached polymer provides an excellent protection against corrosion (Figure 3). [24]

“Grafting from” reactions can be exemplified by a modified $Fe-C_6H_4-CH_2(-CH_3)-Br$ surface used to initiate the growth of polymethylmethacrylate under ATRP conditions (Figure 4). [25] The SEEP process grows polymers on surfaces; this is achieved by reducing an emulsion of butylmethacrylate in the presence of a diazonium salt in an acidic aqueous solution. [26] Photografting is illustrated by the growth of a polymethylmethacrylate film on an iron surface modified by the reaction of the diazonium salt of benzophenone ($Fe-C_6H_4-C(=O)-C_6H_5$) under irradiation. [27]

Drug Eluting Stents. Stents are arterial prostheses that permit to reopen stenosed arteries, in some cases the stents must be covered by a strongly bonded film containing an antimitotic drug to prevent restenosis after implantation of the stent. This has been achieved by modifying the surface of a stainless-steel stent by a process somewhat related to the SEEP process above. [28]

Carbon Fiber-Epoxy Resin Composites. These materials are made from carbon fiber mats embedded in an epoxy resin. They are now used for sports equipment such as tennis rackets bicycles but also for cars and airplanes where they constitute up to 30% of the structure. The good adhesion between the carbon fiber and the epoxy resin is the key factor for obtaining high mechanical performances. For this purpose, carbon fibers have been modified with diazonium salts. Figure 5 presents an example where a carbon fiber is modified by a diazonium salt with perfluoro and ethyleneglycol substituents, after imbedding in an epoxy resin, the interfacial shear strength (the strength needed to extract the fiber from the matrix) is improved to 115% by reference to an untreated fiber.²⁹

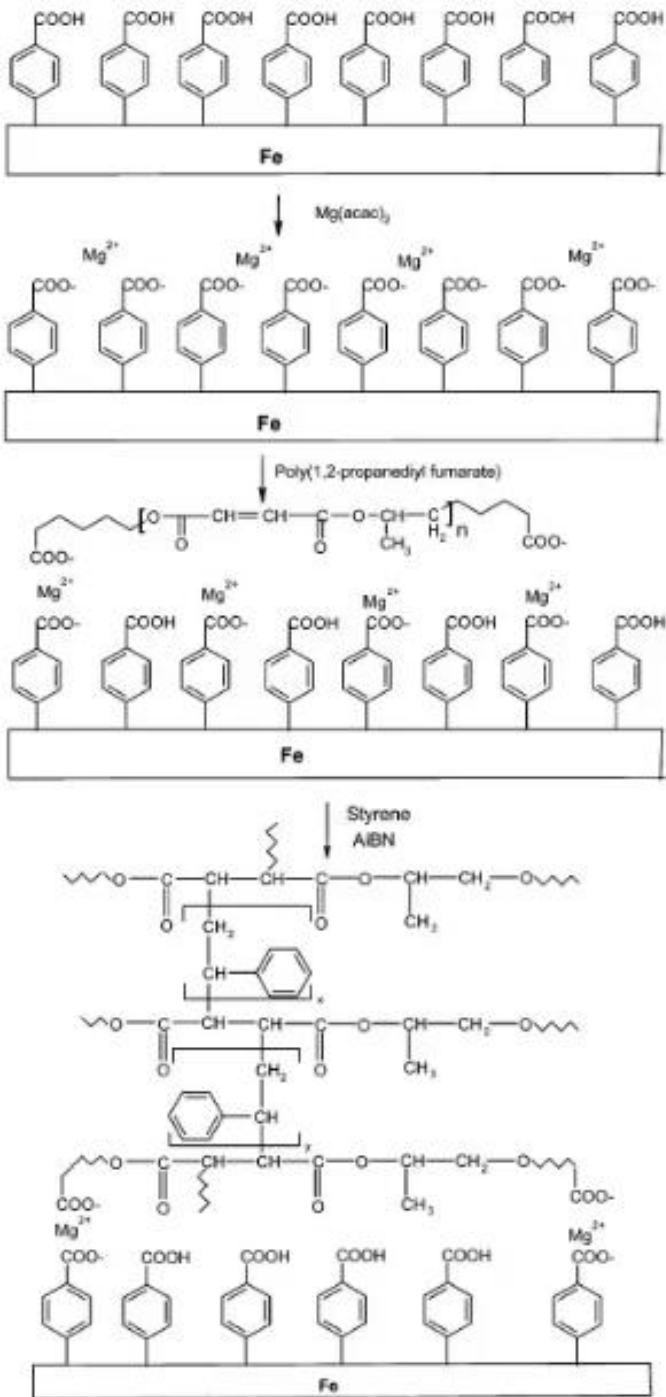


Fig. 3. The attachment of the polymer on the modified iron surface via carboxylic groups. Ref. 24.

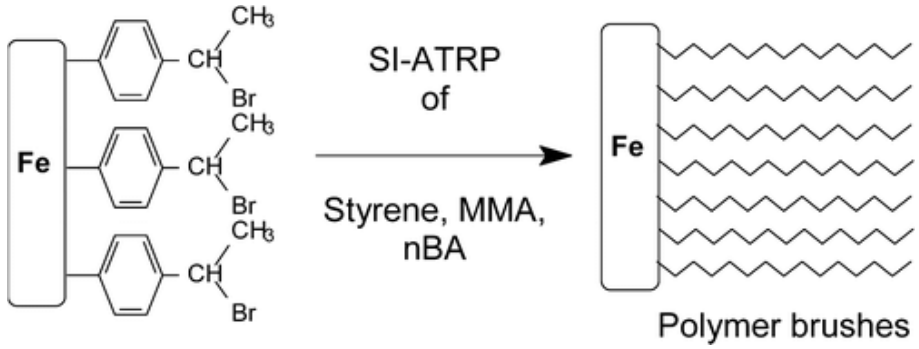


Fig. 4. Polymer growth under ATRP conditions on iron surface modified with $-C_6H_4-CH_2(-CH_3)-Br$ groups. Ref. 25.

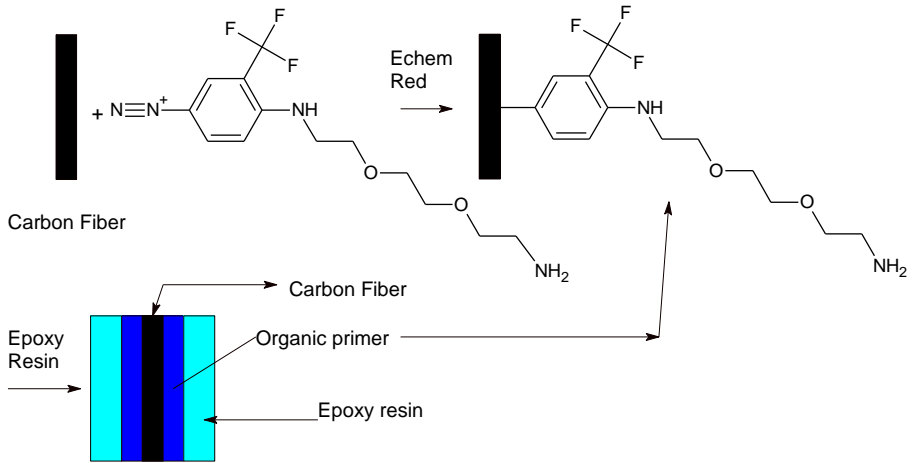


Figure 5. Carbon epoxy composite

References

1. Pujari, S. P.; Scheres, L.; Marcelis, A. T. M.; Zuilhof, H. Covalent surface modification of oxide surfaces. *Angew. Chem. Int. Ed.* 2014, *53*, 6322-6356.
2. Zharov, I.; Khabibullin, A. Surface-modified silica colloidal crystals: nanoporous materials with controlled molecular transport. *Acc. Chem. Res.* **2014**, *47*, 440-449.
3. Wasserman, S. R.; Tao Y. T.; Whitesides, G. M. Structure and reactivity of alkylsiloxane monolayers formed by reaction of alkyltrichlorosilanes on silicon substrates. *Langmuir* 1989, *5*, 1074-1087.
4. Queffélec, C.; Petit, M.; Janvier, P.; Knight, D.A.; Bujoli, B. Surface modification using phosphonic acids and esters. *Chem. Rev.* 2012, *112*, 3777-3807.
5. Guerrero, G.; Alauzun, J. G.; Granier, M.; Laurencin, D.; Mutin, P. H. Phosphonate coupling molecules for the control of surface/interface properties and the synthesis of nanomaterials. *Dalton Trans.* 2013, *42*, 12569-12585.
6. Schwarz, M.; Mohr, S.; Xu, T.; Döpfer, T.; Weiss, C.; Civalo, K.; Hirsch, A.; Görling, A.; Libuda, J. Anchoring of a Carboxyl-Functionalized Norbornadiene Derivative to an Atomically Defined Cobalt Oxide Surface. *J. Phys. Chem. C.* 2017, *121*, 11508-11518.
7. Fabre, B.; Pujari, S. P.; Scheres, L.; Zuilhof, H. Micropatterned ferrocenyl monolayers covalently bound to hydrogen-terminated silicon surfaces: effects of pattern size on the cyclic voltammetry and capacitance characteristics. *Langmuir* 2014, *30*, 7235-7243.
8. Fairman, C.; Chockalingam, M.; Liu, G.; Soeriyadi, A. H.; Gooding, J. J. Light-induced organic monolayer modification of iodinated carbon electrodes. *Langmuir* 2014, *30*, 332-339.
9. Fairman, C.; Chockalingam, M.; Liu, G.; Soeriyadi, A. H.; Gooding, J. J. Light-induced organic monolayer modification of iodinated carbon electrodes. *Langmuir* 2014, *30*, 332-339.
10. Pensa, E.; Cortès, E.; Cortey, G.; Carro, P.; Vericat, C.; Fonticelli, M. H.; Benítez, G.; Rubert, A.A.; Salvarezza, R. C. The chemistry of the sulfur-gold interface: in search of a unified model. *Acc. Chem. Res.* 2012, *45*, 1183-1192.
11. Bélanger, D.; Pinson, J. Electrografting: a powerful method for surface modification. *Chem. Soc. Rev.* 2011, *40*, 3995-4048.

12. Aryl diazonium Salts. New coupling agents in polymer and surface science, (Ed: Chehimi, M. M.), Wiley-VCH, Weinheim, 2012.
13. Berisha, A.; Chehimi, M. M.; Pinson, J.; Podvorica, F. I. Electrode Surface Modification Using Diazonium Salts. In *Electroanalytical Chemistry*; Bard, A. J., Zoski, C. G., Eds.; CRC Press: Boca Raton, FL, 2016; pp 115–224.
14. Baranton, S.; Bélanger, D. Electrochemical Derivatization of Carbon Surface by Reduction of in Situ Generated Diazonium Cations. *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 24401-24410.
15. Masheter, A. T.; Wildgoose, G. G.; Crossley, A.; Jones, J. H.; Compton R. G. A facile method of modifying graphite powder with aminophenyl groups in bulk quantities. *Mater. Chem.* **2007**, *17*, 3008–3014.
16. Adenier, A.; Cabet-Deliry, E.; Chaussé, A.; Griveau, S.; Mercier, F.; Pinson, J.; Vautrin-UI, C. Grafting of Nitrophenyl Groups on Carbon and Metallic Surfaces without Electrochemical Induction. *Chem. Mater.* **2005**, *17*, 491-501.
17. Hurley, B. L.; Richard L. McCreery. Covalent Bonding of Organic Molecules to Cu and Al Alloy 2024 T3 Surfaces via Diazonium Ion Reduction. *J Electrochem. Soc.* **2004**, *151*, B252-B259.
18. Chehimi, M. M.; Lamouri, A.; Picot, M.; Pinson, J. Surface modification of polymers by reduction of diazonium salts: polymethylmethacrylate as an example. *J. Mater. Chem. C*, **2014**, *2*, 356-363.
19. Berisha, A.; Combellas, C.; Kanoufi, F.; Decorse, P.; Oturan, N.; Médard, J.; Seydou, M.; Maurel, F.; Pinson J. Some theoretical and experimental insights on the mechanistic routes leading to the spontaneous grafting of gold surfaces by diazonium salts. *Langmuir* **2017**, *33*, 8730–8738.
20. Palacin, S.; Bureau, C.; Charlier, J.; Deniau, G.; Mouanda, B.; Viel, P. Molecule-to-metal bonds: electrografting polymers on conducting surfaces. *ChemPhysChem* **2004**, *5*, 1468-1481.
21. Combellas, C.; Kanoufi, F.; Pinson, J.; Podvorica, F. I. Sterically Hindered Diazonium Salts for the Grafting of a Monolayer on Metals. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 8576–8577.
22. Nielsen, L. T.; Vase, K. H.; Mingdong D.; Besenbacher, F.; Pedersen, S. U.; Daasbjerg, K. Electrochemical Approach for Constructing a Monolayer of Thiophenolates from Grafted Multilayers of Diaryl Disulfides. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 1888-1889.

23. Marquette, C. A., Corgier, B. P.; Heyries, K. A.; Blum, L. J. Biochips: Nonconventional strategies for biosensing elements immobilization. *Frontiers Bioscience* **2008**, *13*, 382–400.
24. Adenier, A.; Cabet-Deliry, E.; Lalot, T.; Pinson, J.; Podvorica, F. Attachment of Polymers to Organic Moieties Covalently Bonded to Iron Surfaces. *Chem. Mater.* **2002**, *14*, 4576-4585.
25. Matrab, T.; Chehimi, M. M.; Perruchot, C.; Adenier, A.; Guillez, A.; Save, M.; Charleux, B.; Cabet-Deliry, E.; Pinson, J. Novel Approach for Metallic Surface-Initiated Atom Transfer Radical Polymerization using Electrografted Initiators Based on Aryl Diazonium Salts. *Langmuir* **2005**, *21*, 4686-4694.
26. Schwarz, M.; Mohr, S.; Xu, T.; Döpfer, T.; Weiss, C.; Civale, K.; Hirsch, A.; Görling, A.; Libuda, J. Anchoring of a Carboxyl-Functionalized Norbornadiene Derivative to an Atomically Defined Cobalt Oxide Surface. *J. Phys. Chem. C*. 2017, *121*, 11508-11518.
27. Gam-Derouich, S.; Carbonnier, B.; Turmine, M.; Lang, P.; Jouini, M.; Ben Hassen-Chehimi, D.; Chehimi, M. M. Electrografted Aryl Diazonium Initiators for Surface-Confined Photopolymerization: A New Approach to Designing Functional Polymer Coatings. *Langmuir* 2010, *26*, 11830–11840.
28. Vergnol, G.; Renard, E.; Haroun, F.; Guerin, P.; Seron, A.; Bureau, C.; Loirand, G.; Langlois, V. Electrografting of a biodegradable layer as a primer adhesion coating onto a metallic stent: in vitro and in vivo evaluations. *J. Mater. Sci. Mater. Med.* **2013**, *24*, 2729–2739.
29. Servinis, L.; Henderson, L. C.; Andrighetto, L. M.; Huson, M. G.; Gengenbach, T. R.; Fox, B. L. A novel approach to functionalise pristine unsized carbon fibre using in situ generated diazonium species to enhance interfacial shear strength. *J. Mater. Chem. A* **2015**, *3*, 3360-3371.

ASPEKTE TEORIKE EKSPERIMENTALE TË KOMPOZITES ME MATRICË POLIMERIKE TË PËRFORCUAR ME PJESËZA POLIMERE

Indrit VOZGA^a, Jorgaq KAÇANI^b

Abstrakt

Zhvillimi i materialeve kompozite dhe i metodave të projektimit e të prodhimit që lidhen me to është një nga përparimet më të rëndësishme që ka njohur historia e materialeve. Kompozitat janë materiale shumëfunktionale me veti mekanike dhe fizike të papara. Ato mund të modelohen me saktësi për t'iu përgjigjur kërkesave të aplikimeve nga më të veçantat. Shumë kompozita, krahas vetive të larta mekanike, shfaqin edhe rezistencë të madhe ndaj korrozionit në temperatura të larta, ndaj oksidimit dhe konsumimit. Këto karakteristika unike japin mundësi projektimi që nuk arrihen me asnjë nga materialet tradicionale monolitike. Shumë procese teknologjike të kompozitave janë përshtatur më së miri për prodhimin e strukturave të mëdha e komplekse, gjë që ka lejuar kompaktësimin dhe realizimin e tyre në formën e "një trupi", duke reduktuar kështu kostot e prodhimit. Interesant është dhe rasti i kompozites me matricë polimerike e përforcuar me pjesëza polimere. PS dhe HDPE janë dy nga plastikat më të përdorura në botë me shkallë prodhimi prej miliarda ton. Më pak se 10% e këtij prodhimi riciklohet. Një përdorim për plastikat e ricikluar, pra veçanërisht e HDPE, është shkrirja në forma të cilat i ngjajnë

^a Universiteti Politeknik i Tiranës, Fakulteti i Inxhinierisë Mekanike, Departamenti i Prodhim – Menaxhimit, Sektori i Materialeve.
indritvozga@gmail.com.

^b Universiteti Politeknik i Tiranës, Fakulteti i Inxhinierisë Mekanike, Departamenti i Prodhim – Menaxhimit, Sektori i Materialeve.
jorgaqkacani@yahoo.com.

trarëve, nga ku rrjedh dhe termi trarë plastikë. Këto produkte përdoren si materiale ndërtimi në shumë aplikime. Një pengesë e disa produkteve trarësh plastikë është tendenca e tyre për të shkarë. Kjo është veçanërisht e vërtetë për ato produkte të përbëra nga HDPE. Bashkimet PS/PE mund të formohen me disa mënyra: formimi me ngjeshje ose formimi me bashkështrydhje dhe zakonisht morfologjia e bashkimit lidhet me vetitë e tij mekanike. Rëndom përmasa më të vogla të fazave disperse prodhojnë veti mekanike më të mira. Madhësia dhe forma e fazave të vogla janë kritike për vetitë në goditje.

1. Klasat dhe karakteristikat e materialeve kompozite

Nuk ka një përkufizim të pranuar nga të gjithë të asaj se ç'është një material kompozite. Ne në këtë punim do ta quajmë kompozite një material të përbërë nga dy ose më shumë faza të dalluara nga njëra-tjetra, të lidhura bashkë.

Figura 1.1 tregon llojet kryesore të përforcimeve të përdorura në materialet kompozite: fibra të vazhduara dhe të orientuara në një drejtim, fibra jo të vazhduara, whisker-a (struktura të zgjatura monokristallore), grimca dhe forma të shumta të arkitekturave fibrore të prodhuara me teknologji tekstile, siç janë pëlhurat dhe rrjetat. Gjithnjë e më shumë projektuesit po përdorin kompozite hibride, që kombinojnë lloje të ndryshme të përforcuesve për të marrë efektivitet më të madh dhe për të reduktuar koston [1].

Kompozitat janë materiale shumë heterogjene. Kjo do të thotë se vetitë e një kompozite ndryshojnë dukshëm nga njëra pikë e materialit te tjetra, duke u varur nga ai përbërës i materialit mbi të cilin koïncidon pika në studim. Ndryshe nga kompozitet, qeramikat monolitike dhe lidhjet metalike, zakonisht, konsiderohen përafërsisht si materiale homogjene.

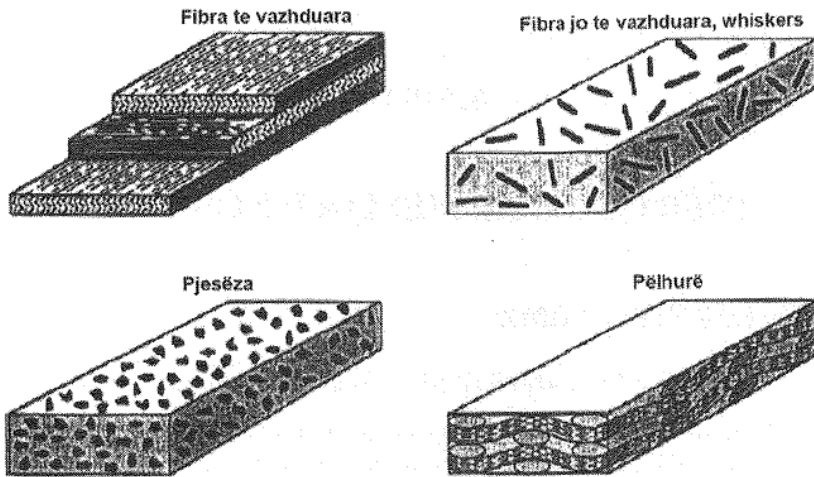


Figura 1.1. Format e përforcimit

Kriteri kryesor i cili përcakton statusin e materialeve kompozite është tretshmëria e materialeve të përdorura. Termodinamika bazë e përzierjes vendos gjendjen e tretshmërisë të çdo përzierje. Kërkesa fillestare tregohet nga ndryshimi i energjisë së lirë të Gibbs-it të përzierjes dhe përcaktohet nga:

$$\Delta G_{mix} = \Delta H_{mix} - T\Delta S_{mix} < 0,$$

ku ΔH_{mix} është ndryshimi i entalpisë dhe ΔS_{mix} është ndryshimi i entropisë gjatë përzierjes. Që të ndodhë përzierje në nivel molekular, ndryshimi në energjinë e lirë të Gibbs-it duhet të jetë më pak se 0.

2. Përforcuesit dhe matricat

Ka disa aspekte të rëndësishme që duhen diskutuar përpara se të paraqesim vetitë e përbërësve të kompozitave. Materialet tradicionale të përdorura në zbatimet inxhinierike janë kryesisht lidhje metalike për shumicën e të cilave ekzistojnë specifikime (norma) industriale dhe zyrtare. Gjendja është shumë e ndryshme për kompozitat. Shumica e përforcuesve dhe matricave janë materiale specifike për të cilat nuk ka standarde industriale. Kjo është e ngjashme me statusin e tanishëm të

qeramikave. Situata ndërlikohet më tej nga fakti që ka shumë metoda testimi në përdorim për vlerësimin e vetive mekanike dhe fizike të materialeve të përforcuesve dhe matricave. Të dhënat e paraqitura prej nesh në vijim përfaqësojnë një përzgjedhje informacioni nga shume burime, kryesisht nga artikuj dhe botime të prodhuesve. Gjithsesi, nisur nga pasiguria e diskutuar më sipër, vlerat e vetive të paraqitura në këtë seksion duhet të konsiderohen si të përafërta apo orientuese [2].

2.1. Përforcuesit

Katër tipet kryesore të përforcuesve të përdorur në kompozite janë fibrat e vazhduara, fibrat jo të vazhduara, wisker-at dhe grimcat (Figura 1). Fibrat e vazhduara dhe të orientuara paraqesin formën më të frytshme të përforcimit dhe përdoren gjerësisht veçanërisht në zbatimet e teknologjisë së lartë. Më të rëndësishme mes tyre sot janë pëlhurat dhe rrjetat dy dhe tredimensionale. Materiali i paraqitur do të fokusohet gjithsesi në përforcuesit grimcor.

2.2. Materialet e matricave polimere

Ka dy klasa kryesore polimeresh të përdorura si materiale matricore: *termoreaktive* dhe *termoplaste*. Termoreaktivet janë materiale që pësojnë një proces trajtimi termik gjatë fabrikimit, pas të cilit ato ngurtësohen dhe nuk mund të riformohen. Termoplastet, përkundrazi, mund të zbuten dhe të riformohen në mënyrë të përsëritur duke i nxehur. Termoplastet ndahen zakonisht në nënklasa: amorfe, kristalore dhe me kristale të lëngshme. Ka polimere të shumta në të dy klasat.

Matricat polimere janë materiale relativisht të dobëta, me ngurtësi të ulët dhe me sjellje viskoelastike. Qëndrueshmëria dhe ngurtësia e PMC-ve i dedikohet kryesisht fazës fibrore. Një nga problemet kryesore në përzgjedhjen e matricës është temperatura maksimale e punës, kur dihet se vetitë e polimereve ulen ndjeshëm me rritjen e temperaturës. Një madhësi e përdorur gjerësisht për matjen e rezistencës relative ndaj

temperaturës së polimereve është temperatura e kalimit në gjendje qelqore (T_g), e cila është temperaturë e përafërt në të cilën polimeri shndërrohet nga material relativisht të ngurtë në material gomoz (viskoz). Polimeret pësojnë humbje të konsiderueshme si në qëndrueshmëri, ashtu edhe në ngurtësi kur nxehen mbi temperaturën e tyre të qelqifikimit. Polimere të reja me qëndrueshmëri në rritje ndaj temperaturës po zhvillohen vazhdimisht, duke i lejuar ato të konkurrojnë me një seri metalesh [3].

Një faktor i rëndësishëm në përzgjedhjen e matricave polimere është edhe ndjeshmëria e tyre ndaj lagështisë. Rrëshira tenton të thithë ujë i cili shkakton ndryshime dimensionesh dhe redukton ngurtësinë dhe qëndrueshmërinë në temperatura të larta. Shkalla e thithjes së lagështirës, zakonisht e matur me përqindje të rritjes së peshës, varet nga polimeri dhe nga lagështira relative e mjedisit.

3. Vetitë mekanike të kompozitave me matricë polimere

Polimeret janë materiale me qëndrueshmëri relativisht të ulët. Për të siguruar materiale me veti mekanike të përshtatshme për përdorime strukturore është e nevojshme t'i përforcojmë ato me fibra të vazhduara ose jo të vazhduara. Përmirësime në vetitë mekanike arrihen edhe duke shtuar grimca polimerike, ashtu siç paraqitet në kompozitin HDPE/PS, ku materiali i përftuar ka veti të përmirësuara kundrejt secilit prej elementeve.

Vetitë e PMC-ve, veçanërisht qëndrueshmëria, varen nga temperatura. Varësia nga temperatura ndryshon shumë nga një polimer te tjetri. Kjo është gjithashtu e vërtetë për epokside me përbërje të ndryshme, të cilat kanë temperatura të ndryshme të vullkanizimit dhe të kalimit në gjendje qelqore. Disa polimere, si polimidet, ruajnë veti të mira në temperatura të larta, gjë që i lejon të krahasohen me titanin⁴.

4. Pjesa eksperimentale dhe rezultatet:

- Karakteristikat e materialeve të studiuara
- Përbërjet e kampionëve

Kampionët që ne studiuam janë polimeret e paspërdorimit, karakteristikat dhe përbërjet e të cilave janë paraqitur në tabelën 1.

Tabela 1: Disa karakteristika fizike të homopolimereve dhe përbërjeve të përzierjeve të studiuara

Polimeri	Indeksi i rrjedhjes së shkriarjes (g/10 min)	Densiteti (g/cm ³)	Përzierja (% vëllimi)					
			I	II	III	IV	V	VI
HDPE	0.3	0.963	50	60	70	75	100	0
PS	1.53	1.003	50	40	30	25	0	100

Karakteristikat e kampionëve

Kampionët për prova mekanike u prodhuan sipas standardit ASTM D638 në stampa të parangrohura. Përzierjet u përgatitën nga fraksionet e lehta të grirë në copa me përmasa të rendit të mm², nëpërmjet një shtrydhësi me një shnek Brabender në T = 180°C dhe me shpejtësi rrotullimi prej 20 rrot/min, u injektuan nga një makineri Negri dhe Bossi NB 55 në T = 220°C. Prova e kampoinëve të fituar u realizua në laboratorët e Rutgers-it të Universitetit Shtetëror të New Jersey-it.

Përshkrimi i provave të realizuara

Për përcaktimin e vetive në tërheqje të kampionëve u përdor dinamometri Instron model 1122 me shpejtësi të kokës prej 5 mm/min bazuar në ASTM D638, ndërsa provat në goditje IZOD u kryen në bazë të ASTM D256 në një lavjerrës Dynatup model POE 2000 në T = 30°C dhe T = 23°C. Rezultatet paraqesin mesataren aritmetike të 10 matjeve.

Studimi i aspekteve të morfologjise u realizua nëpërmjet kampionëve që u shkatërruan, u thyen në mënyrë kriogjenike dhe sipërfaqet e thyerjeve, pasi u veshën me ar, u vëzhguan me anë të mikroskopit me skanim elektronik (MSE) model Zeiss 982 GEMINI FEMSE +.

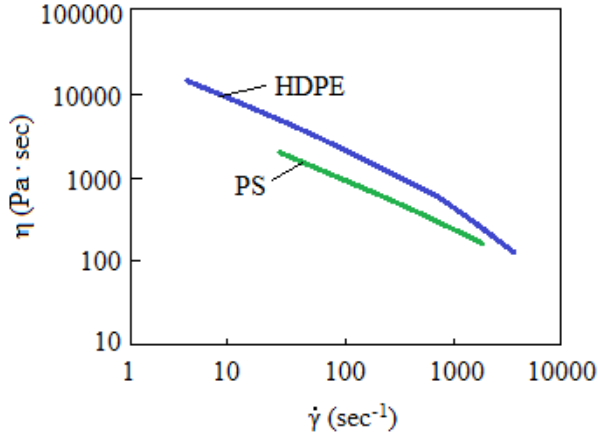


Fig. 1. Viskoziteti i homopolimereve kundrejt raportit të shkarjes në 190°C.

5. Interpretimi dhe diskutimi i rezultateve eksperimentale;

Interpretimi dhe diskutimi i morfologjisë së testimeve

Në tabelën 2 jepet indeksi i rrjedhjes së shkrirë, densiteti eksperimental dhe i llogaritur në 190°C me anë të ligjit të shtimit.

Tabela 2. *Indeksi i rrjedhjes së shkrirë dhe densiteti eksperimental i llogaritur në 190°C me anë të ligjit të shtimit*

Përzierja	Indeksi i rrjedhjes së shkrirjes (g/10 min)		Densiteti (g/cm ³)
	Eksperimental	i llogaritur	
Përzierja 1	1.19	1.57	0.9234
Përzierja 2	1.31	2.04	0.9261
Përzierja 3	1.81	2.01	0.9261

Në rastin tonë, duke marrë parasysh sidomos përbërjen e komplikuar të përzierjes, nuk synuam të studiojmë plotësisht

karakteristikat reologjike të këtyre materialeve, por thjesht të kontrollojmë nëse bashkime të tilla mund të paraqesin veti në shkrirje të cilat mund të ndalojnë përpunueshmërinë me makineri të zakonshme.

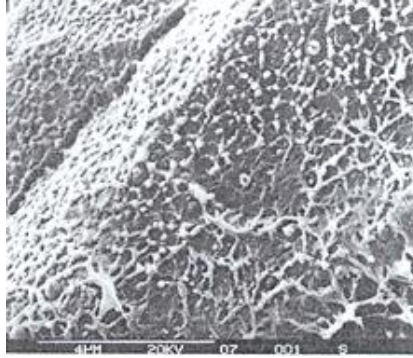


Fig. 2. Mikrografi e përfutur me MSE e sipërfaqes së thyer në të ftohtë në bashkimin HDPE/PS = 60/40

Në tabelën 2 vlerat eksperimentale të indeksit të rrjedhjes së shkrirjes janë krahasuar me vlerat e llogaritura duke përdorur ligjin e shtimit. Vlerat eksperimentale janë më të ulëta se vlerat e llogaritura, çfarë sugjeron se ekzistojnë bashkëveprime të dobëta ndërmjet komponentëve për shkak të një strukture kimike të njëjtë të përbërësve të bashkimit. Kjo na çon në përfundimin se përpunueshmëria e bashkimeve nuk paraqet problem të veçantë.

Densiteti. - Në tabelën 3 janë paraqitur vlerat e densitetit të përzierjes 1, 2 dhe 3, të cilat janë rreth 0.5% më të larta se vlerat e llogaritura bazuar në mesataren e peshave të kontributeve të përbërësve të ndryshëm, duke supozuar se shkalla e kristalizimit të polimereve të kristalizueshme nuk ndikohet nga bashkimi, kështu që mund të arrijmë në përfundimin se bashkimet kanë strukturë kompakte⁵.

Morfologjitë e sipërfaqeve të thyera të përzierjes 1, 2, 3 dhe 4 janë paraqitur në figurat 4, 5 dhe 6. Morfologjia e përzierjes 1, e patreguar këtu, duket si material me fazë të vetme, çfarë do të thotë se dy komponentët janë të padallueshëm në të tillë përbërje.

Përzierja 2 paraqet matricë HDPE me thyerje plastike me papastërti të PS jo lehtësisht të dallueshme. Në rastin e përzierjes 5 u vunë re të njëjtat karakteristika morfologjike nga mbetjet plastike. Morfologjia e përzierjes 3 (figura 6) paraqet qartë domenet e PS të cilët thyhen me sipërfaqe të ashpër globule tipike [9]. Me uljen e sasisë së PS (figura 6) deri në 25% (përzierja 4) ky komponent thuhet të formojë fazë të vazhdueshme në matricën e HDPE; PS është ende e dallueshme në trajtën e pjesëzave sferike të ndara [6].

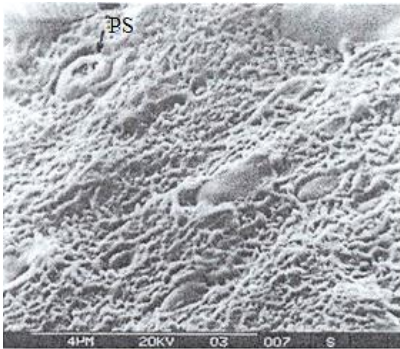


Fig. 3. Mikrografi e përfutur nga MSE sipërfaqes.

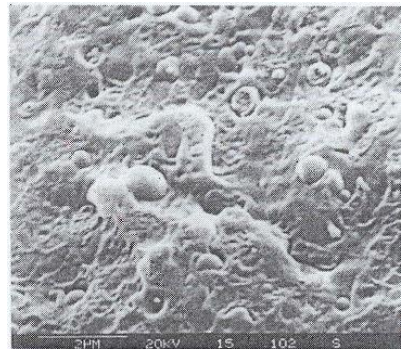


Fig. 4. Mikrografi e përfutur nga MSE e sipërfaqes së thyer në të ftohtë të bashkimit HDPE/PS=70/30 dhe thyer në të ftohtë të bashkimit HDPE/PS = 75/25

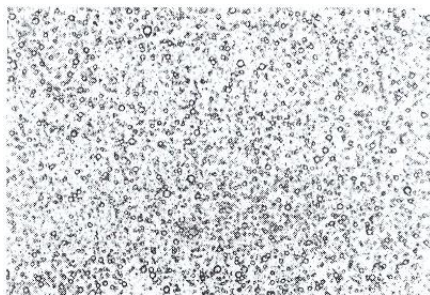


Fig. 5. Mikrografi optike e bashkimit HDPE/PS = 75/25 në 180°C. Zmadhim 200 x.



Fig. 6: Mikrografi optike e bashkimit HDPE/PS = 75/25 në 140 °C. Zmadhim 200 x.

Sjellja kristalizuese. - Përderisa procesi i rikristalizimit është shumë i rëndësishëm në kontrollin e morfologjisë, pra edhe të vetive mekanike, është me interes të diskutohet sjellja e shkrirjes gjatë ftohjes. Në figurat 8 dhe 9 tregohet efekti i shkallës së tejftohjes në temperaturën e rikristalizimit T_c të HDPE dhe PS të pastra dhe të përziera.

Në të kundërt, T_c -ja e HDPE-së në bashkim është pak gradë më e lartë se ajo e përbërësit të vetëm dhe diferenca thellohet me rritjen e shkallës së ftohjes. Kjo sjellje është e padëshirueshme duke konsideruar efektin e favorshëm në HDPE dhe PS tashmë të kristalizuuar në procesin e nukleimit të HDPE-së. Kështu, matrica e HDPE kristalizon gjithmonë kur PS janë solide dhe PS është nën tranzicionin e tij qelqor. Gjatë kristalizimit ndodh reduktim-vëllimi dhe matrica rrudhohet mbi domenet e fazave të shpërndara duke i ngjitur ato bashkë shumë fort. Kjo është arsyeja kryesore e kontaktit të mirë midis matricës dhe domeneve të ndryshme polimerike e vëzhguar në analizën me mikroskop elektronik⁷.

6. Interpretimi dhe diskutimi i rezultateve për vlerësimin e vetive mekanike

Sjellja në tërheqje. - Vlerat e modulit të elasticitetit E , të sforcimit në përkulje σ_y , të qëndrueshmërisë në tërheqje σ_b , të homopolimereve dhe përzierjeve janë paraqitur në tabelën 4. Vlerat e modulit të homopolimereve ndryshojnë me rreth $\pm 5\%$, ndërsa për bashkimet me rreth $\pm 8\%$. Të dhënat e ndryshimit të σ_b dhe σ_y shtrihen nga $\pm 12\%$ për homopolimeret deri në $\pm 18\%$ në rastet e vlerave të bashkimeve; rezultatet e ε_b kanë shkallë ndryshimi më të gjerë që varion nga $\pm 20\%$ deri në $\pm 27\%$.

Reduktimi i sasisë së HDPE-së në një bashkim rrit modulin dhe sforcimin përkulës, ndërsa σ_b praktikisht nuk ndryshon dhe ε_b duket se arrin maksimumin për përzierjen 3, duke pasur 70% PE. Përzierja 5, e përgatitur me fraksionin e lehtë të mbetjeve plastike, tregon praktikisht

të njëjtin modul elasticiteti dhe qëndrueshmërie si homopolimeret e pastër (përzierja 4); gjithsesi, kampionët thyhen para se të arrijnë deformimin e madh të përzierjes 4, ndoshta për shkak të defekteve të krijuara nga papastërtitë, të cilat nuk janë larguar plotësisht gjatë procesit të flotimit. Rritja e modulit E nga reduktimi i përqindjes së HDPE është shumë në parashikimin e rregullit të shtimit, siç tregohet në figurën 10.

Nëse konsiderojmë përzierjet si kompozite me matricë të mbushur, në të cilën matrica është HDPE dhe mbushësi është PS, mund të krahasojmë të dhënat tona mekanike me modelin e Nielsen-it të zhvilluar për sisteme me përforcues polimerik. Duhet thënë se ky përafrim është thujtë i thjeshtëzuar, sepse diferenca ndërmjet modulit të HDPE dhe komponentit PS nuk është aq i madh sa në rastin e një matrice polimerike dhe një mbushësi inorganik. Megjithatë, mendojmë se ky përafrim mund të arrihet duke kryer supozimet e mëposhtme:

Matrica është e përbërë prej HDPE për të gjitha bashkimet dhe moduli i saj i matur në mënyrë eksperimentale është (≈ 151 MPa).

Mbushësi është i përbërë prej PS dhe moduli i tij i matur në mënyrë eksperimentale është (≈ 739 MPa).

Fotot e përfuara nga MSE ofrojnë prova se gjeometria e fazës disperse është komplekse për shkak të pranisë së domeneve me formë eliptike dhe sferike.

Moduli i përdredhjes. - Moduli i përdredhjes dhe qëndrueshmëria ndaj goditjes janë veti shumë të rëndësishme në fushën e aplikimeve të plastikave të rifituara. Tabela 5 paraqet të dhëna eksperimentale mbi vetitë mekanike për përbërësit e vetëm dhe bashkimet. Rritja e modulit të përdredhjes nga shtimi i polimereve më të shtangëta është e dukshme, çfarë konfirmon se transferimi i sforcimit midis fazave është efektiv edhe në mënyrën përdredhëse. Moduli në përdredhje i përzierjes 5 është thujtë i barabartë me modulën në tërheqje të përzierjes 2 nëse marrim në konsideratë pasigurinë e eksperimentit.

Rezistenca ndaj goditjes e paraqitur në tabelën 5 tregon varësi shumë të fortë në heterogjenitetin fazor dhe në praninë e papastërtive të shtangëta në HDPE. Megjithëse vetitë në goditje të bashkimeve zakonisht përmirësohen me rritjen e HDPE, efekti është dramatik në temperaturë të ulët, çfarë kërkon kujdes të veçantë nëse kërkohet aplikim i tillë.⁸ Papastërtitë janë shkak i rezistencës së ulët ndaj goditjes në 30°C (220 J/m) në përzierjen 5 në krahasim me përzierjen 2 e cila nuk thyhet. Kjo sugjeron se nevojiten ndarje dhe stade larje më të sakta para se të përpunojmë bashkimin.

7. Përfundim

Përcaktimi i raportit optimal të bashkimit të HDPE/PS të paspërdorimit dhe krahasimi me materialet e papërpunuara është studiuar për qytetit e Tiranës, me materiale HDPE dhe PS të mbledhura dhe seleksionuara nëpërmjet metodës së flotimit. Falë përvojës dhe eksperimenteve të kryera në laboratorët e Universitetit Shtetëror të New Jersey-it, Rutgers u arrit, të përcaktohet si raporti optimal i përzierjes 75/25 HDPE/PS.

Nga studimi i kampionëve të marra me raport optimal përzierje 75/25 HDPE/PS rezultoi se:

- në sjelljen reologjike të përzierjeve, viskoziteti kundrejt sforcimit shkarës është devijues negativ (PS/HDPE) dhe devijues pozitiv (HDPE/PS);

- densiteti është rreth 0.5% më i lartë se vlerat e llogaritura bazuar në mesataren e peshave të kontributeve të përbërësve të ndryshëm, të cilët kanë strukturë kompakte;

- morfologjia e përzierjes, siç shihet dhe në figurat e mësipërme, tregon se raporti 75/25 ka shpërndarje fazore më të qartë.

Sjellja e materialit të shkrirë gjatë ftohjes, rikristalizimi si proces shumë i rëndësishëm në kontrollin e morfologjisë u studiuar me mikroskop elektronik me skanim. Nga analiza e matricës rezultoi se

HDPE kristalizon gjithmonë kur PS janë solide dhe PS është nën tranzicionin e tij qelqor⁹.

Faktor tjetër i rëndësishëm, ku ne u ndalëm është dhe sjellja mekanike e bashkimit. Bazuar në Nielsen, PS kanë efekt përforcues në matricën HDPE dhe transferimi i sforcimit në deformime të ulëta është i mirë. Rritja e modulit të përdredhjes nga shtimi i polimereve më të shtangëta është i dukshëm, çfarë konfirmon se transferimi i sforcimit midis fazave është efektiv edhe në mënyrën përdredhëse¹⁰.

Bibliografi

- [1] R. E. Robertson dhe D. R. Paul, *J. Appl. Polym. Sci.*, **1998**, *17*, 2579.
- [2] O. Laguna, E. P. Collar, dhe J. Taranco, *J. Polymer Eng.*, **1999**, *7*, 169.
- [3] O. Laguna, O. Castellanos, dhe E. P. Collar, “*Resources, Conservation and Recycling*”, **1998**, *2*, 37.
- [4] O. Laguna, E. P. Collar, dhe J. Taranco, *J. Appl. Polym. Sci.*, **1999**, *38*, 667.
- [5] N. Panariti, M. Kamberi, A. Bako, Instituti i Trajnimit të Administratës Publike, “*Menaxhimi i Mjedisit*”, Tiranë, **2010**.
- [6] A. P. Plochocki, “*Polymer Blends*”, vol. 2, Eds., D. R. Paul dhe S. Newmann, Academic Press, New York, **2007**.
- [7] C. D. Han dhe J. E. Kim, *Trans. Soc. Rheology*, **2005**, *19*, 254.
- [8] N. Alle dhe J. Lyngaae -Jorgensen, *Rheolog. Acta*, **1980**, *19*, 94.
- [9] R. Wycisk, W. M. Trochimczuk, dhe J. Matlys, *Eur. Polym. J.*, **1990**, *26*, 5.
- [10] Brostow W. “*Performance of Plastics*”, chap. 5, Hanser, Munich, **2008**.

MATERIALET KOMPOZITE NË TEKNOLOGJINË E MEMBRANAVE DHE POTENCIALI I TYRE NË TË ARDHMEN

Salih T. Gashi*

Abstrakt

Materialet polimerike të osmozës së kundërt (OK) kanë gjetur përdorim komercial të gjerë qysh kur është instaluar stabilimenti i parë aktiv i OK për shkripëzimin e ujit në përmasa industriale. Falë zhvillimit teknologjik, këto materiale fabrikohen me kosto të ulët dhe kanë performancë, përkatësisht selektivitet dhe permeabilitet të lartë. Osmoza e kundërt është aktualisht teknologjia më e rëndësishme e shkripëzimit të ujit dhe ka treguar rritje sinjifikante. Në këtë punim është diskutuar zhvillimi i membranave të OK, klasifikimi dhe performancat e tyre janë vlerësuar nga aspekti i shkencës së materialeve. Këtu janë përfshirë materialet membranore organike (polimerike), inorganike, hibridet organike-inorganike (nanomaterialet) dhe potenciali i tyre në të ardhmen.

Fjalët çelës: Osmoza e kundërt, materialet membranore organike dhe inorganike, performanca e membranave.

* Akademia e Shkencave dhe e Arteve e Kosovës, Rr. Agim Ramadani 10000, Prishtinë, Republika e Kosovës.
E-mail:salihgashi@ashak.org.

Hyrje

Pastrimi i ujit për nevoja humane, për bujqësi, industri dhe menaxhimi i ekosistemit sot shpërfaqen si prioritet global kryesor. Me rritjen e popullsisë dhe zhvillimit industrial në dekadat e fundit, kërkesa për ujë të pastër është rritur shpejt. Nga rezervat globale të ujit vetëm 2.5% janë ujë i pastër, ndërsa pjesa tjetër është ujë i njelmët. [1] Deri tani materialet polimerike, përkatësisht acetati i celulozës dhe filmat e hollë të membranave kompozite të poliamideve kanë dominuar në industrinë e osmozës së kundërt për shkripëzimin e ujit. [2] Hulumtimet e tilla kanë bërë që performanca e membranës të osmozës së kundërt është ngritur. Megjithatë, avancimi i përzgjedhjes së materialeve membranore në dekadën e fundit ka qenë relativisht i ngadalësuar dhe fenomeni i shtupimit të tyre mbetet edhe më tutje i pazgjidhur. Zhvillimi i fundit i dizajnit të materialeve membranore është përdorimi i materialeve hibride organike - inorganike të cilat nxisin tejkalimin e kufizimeve që lidhen me sistemet polimerike membranore. Futja e pjesëve inorganike në rrjetin e sistemit polimerik, përveç separimit ofron dhe mund të rrisë hidrofilicitetin, fortësinë mekanike, përshkueshmerinë e ujit, vlerën e separimit dhe vetitë antishtupuese. [3] Të dhënat që bazohen në përzierjen e materialeve kompozite (polimer-qymyr) për gatitjen e membranave asimetrike heterogjene kanë treguar performancë të lartë. [4]

Qëllimi i këtij punimi është prezantimi i vetive dhe karakteristikave të materialeve membranore të OK që ndikojnë në shtim të performancës së separimit dhe produktivitetit të ujit si dhe është theksuar potenciali i tyre në të ardhmen.

Membranat dhe klasifikimi i tyre

Në kuptimin më të përgjithshëm, membrana sintetike është një ndërfaqë që ndanë dy faza dhe zvogëlon transportin e grimcave të ndryshme në mënyrë specifike, me fjalë të tjera, membrana është ndërfaqë fizike që mundëson kalimin apo jo të tyre varësisht nga vetitë

e tyre fizike dhe kimike. Prandaj termi "membranë" përfshinë një numër të madh të materialeve dhe strukturave dhe ajo shpesh mund të përshkruhet më mirë në bazë të asaj se çka bën sesa çka është. Të gjitha materialet që funksionojnë si membranë zakonisht kanë një veti karakteristike: Ato e zvogëlojnë kalimin e specieve kimike të ndryshme në mënyrë specifike. [5]

Membrana mund të jetë homogjene, heterogjene, simetrike ose asimetrike: Ajo mund të jetë e ngurtë ose e lëngët dhe mund të jetë neutrale, mund të ketë ngarkesë pozitive, negative ose të dyja. figura 2.

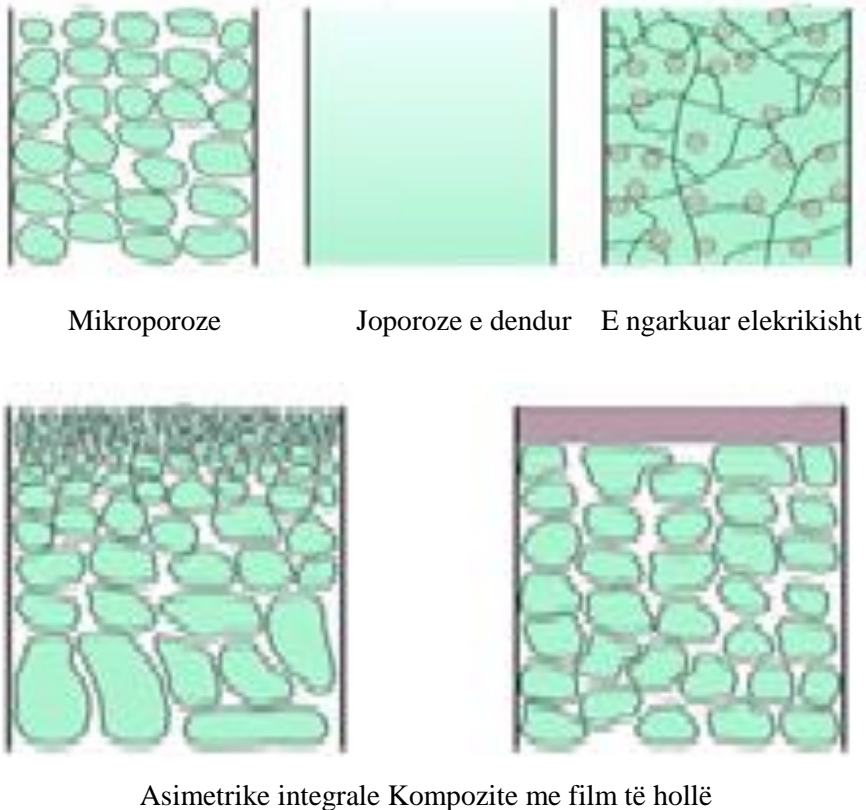


Fig 2. Llojet e membranave: a) membranat simetrike: mikroporoze, joporoze e dendur dhe e ngarkuar elektikisht, si dhe membranat asimetrike: membranat asimetrike integrale dhe kompozite me film të hollë.

Membranat simetrike ndahen në membrana mikroporoze, joporoze dhe të ngarkuara elektrikut, figura 2. Ato formohen nga materialet (polimeret rigjid) me diametër të poreve 0.1 μm . Filmat e dendur kanë pak pore ose ato janë shumë të vogla.

Membranat asimetrike janë jouniforme dhe përbëhen nga shtresa aktive dhe poroze me diametër të poreve përkatësisht 0.2 dhe 200 μm . Membranat asimetrike ndahen në integrale dhe kompozite si dhe heterogjene asimetrike. Membranat integrale përbëhen nga materiali i njëjtë polimerik. Membranat kompozite përbëhen nga shtresa të ndryshme: shtresa ultra e hollë 0.1 μm , shtresa mikroporoze dhe ajo mbështetëse 40 μm .

Membranat asimetrike heterogjene

Lloji tjetër i membranave që gatiten me teknikën e inversionit të fazës janë membranat asimetrike heterogjene. Për këto membrane mund të thuhet se në njëfarë mënyre janë kompozite, sepse përbëhen nga materiale të ndryshme (p. sh. acetat celuloze dhe qymyri), ndërsa shtresat e materialeve nuk janë të veçuara, por kanë përbërje heterogjene. Ato janë në zhvillim e sipër dhe janë premtuese për shkak të selektivitetit dhe permeabilitetit të mirë. [4]

Materialet membranore polimerike

Materialet polimerike në përgjithësi ofrojnë një gamë të gjerë të strukturave dhe vetive.

Acetati dhe nitratet e celulozës [6-8], poliamidet, polisulfonet [9] polietersulfonet [10], poliakrilonitrili [11,12], polivinildien fluoruri [13,14], polipropileni, polivinilalkooli, politetrafluoretileni, poliimidi paraqesin materialet membranore organike (gjenerata e parë) të cilat tani përdoren më së tepërmi [15]. E meta kryesore e shumicës së këtyre membranave polimerike është hidrofiliciteti i përhershëm që rezulton në tendencë të madhe për shtupim, shpesh çon në kosto të lartë të operimit, me jetëgjatësi më të vogël, performancë të pabarabartë dhe interval më të ngushtë të përdorimit. Shtupimi parësisht shkaktohet nga formimi i proteinave,

substancave organike, inorganike, mikroorganizmave dhe pjesëve tjera mikrobiale në sipërfaqen e membranës. [16] Në përgjithësi, asnjë material polimerik membranor i përmendur më lart njëkohësisht nuk tregon stabilitet kimik/termik, oksidim/rezistencë ndaj pH dhe fortësi mekanike. Përpyqje sinjifikante janë bërë në drejtim të rritjes së fluksit, rezistencës ndaj ndotjes, stabilitet të shtypjes së operimit dhe kohëzgjatjës së jetës së membranës.

Membranat kompozite me film të hollë

Tregu aktual i membranave të OK dominohet nga membranat kompozite të poliamidit me film të hollë. Membranat kompozite me film të hollë zakonisht klasifikohen si membrana nanofiltruese dhe të osmozës së kundërt. Të dy llojet formohen nga shtresa e hollë e poliamidit (< 200nm) e depozituar në pjesën e epërme të shtresës poroze të polietersulfonit ose polisulfonit (rreth 50 µm) në pjesën e sipërme të mbështetësit struktural në formë të fletës së pathurur. [17] Madhësia e poreve të membranës është normalisht më e vogël se sa 0.6 nm për të arritur separim të kripës në mënyrë konsistente më të madh se 99%. [18] Konfiguracioni treshresor jep vetitë e kërkuara të separimit të lartë të materialeve të padëshiruara (siç janë kriprat), shpejtësi të lartë të filtrimit dhe fortësi mekanike të mirë. Shtresa e lartë e poliamidit është përgjegjëse për separim të lartë dhe është zgjedhë parësisht për permeabilitetin (përshkueshmërinë) e saj ndaj ujit dhe jopërshkueshmërinë relative të papastërtive, duke përfshirë jonet e kriprave dhe molekulat tjera të vogla të pafiltrueshme.

Membranat e OK me film të hollë shumë të rëndësishme janë gatitur nga polifurani, poleter-polifurani, polisulfonet e sulfonua, poliamidet përmes polietileiminës dhe poliepiaminës polivinilaminës, polipirrolidinës, polipiperazinë-amidit, kryqëzimit të plotë të poliamidit aromatik-1,2,3 dhe aralkil poliamidit të cilat kanë separim dhe rrjedhje shumë të lartë, por janë shumë të ndieshme ndaj sulmeve kimike (klorit) dhe biologjike (19-22).

Materialet membranore sipas strukturës dhe vetive mund të jenë organike ose inorganike. Pothuajse të gjitha membranat organike që janë shfrytëzuar deri tani janë prodhuar nga materialet polimerike. Membranat mund të formohen gjithashtu nga materialet inorganike, siç janë qeramika dhe zeolitët. Materialet inorganike që janë përdorur kryesisht janë oksidet e metaleve (p. sh. Al_2O_3 , TiO_2 , SiO_2 , ZnO , Fe_2O_3), metalet (p. sh. Cu, Ag) dhe materialet me bazë të karbonit [p. sh. grafeni dhe nanotubat (nanogypat) e karbonit.

Membranat e qeramikës

Membranat e qeramikës kryesisht formohen nga alumini, silica, titani, cirkoni dhe çfarëdo përzjerje e këtyre materialeve. Në përgjithësi membranat e qeramikës përbëhen nga mbështetësi makroporoz dhe shtresa aktive meso ose mikroporoze. Membrana zeolite është 2 μm e trashë. Kombinimi Si/Al (në raport 50 : 50) ka gjeneruar përmirësim të jashtëzakonshëm të separimit të joneve të natriumit 92.9% dhe fluks të ujit 1.129 $\text{kg m}^{-2} \text{h}^{-1}$ në 28 bar. [23] Në raportet e reja nga grupi i njëjtë është paraqitur se trashësia e membranës është zvogëluar në 0.7 μm , duke fituar separim të shkëlqyeshëm të materieve organike (> 99 %) dhe të kripërave (97.3 %) si edhe përmirësim të fluksit të ujit për katër herë. [24 25] Tani membranat komerciale të qeramikës përdoren gjerësisht në mikro dhe ultrafiltrim, ndërsa membranat e qeramikës për nanofiltrim janë në hulumtim e sipër. [26] Përdorimi i materialeve inorganike në shkallë të gjerë është i kufizuar për shkak të kostos së lartë të prodhimit dhe brishtësisë mekanike inhereente deri tani. Detajet tjera rreth këtyre membranave dhe proceseve të operimit mund të gjenden në literaturë. [27-31]

Materialet membranore kompozite organike- inorganike

Objektivi kryesor i materialeve të përziera është kombinimi i përfitimit nga secili material, do të thotë dendësi të lartë të paketimit, përshkueshmëri të mirë, veti kimike superiore, stabilitet biologjik dhe termik. [32]

Membranat polimerike/nano grimca

Nano grimcat zeolite gjithashtu janë përdorur për gatitjen e membranave të përziera, figura 3.

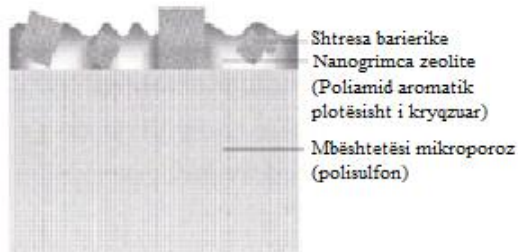


Fig 3. Skema e prerjes së tërthortë të membranave nanokompozite zeolite.

Nanogrimcat zeolite kanë madhësi prej 50-150 nm me raport të Si/Al 1:15. Këto grimca janë shumë hidrofilike (këndi i kontaktit 5° me pore 0.4 nm) me ngarkesë negative të cilat janë shumë refuzuese ndaj anjoneve. Për gatitjen dhe vetitë e tyre lexuesi udhëzohet në literaturë. [3] Këto membrana tregojnë fluks shumë më të madh dhe separim të përmirësuar në krahasim me membranat kompozite me film të hollë pa nanogrimcat zeolite.

Membranat polimerike/ nano-tuba të karbonit

Këto membrana kompozite janë gatitur duke përzier nano tubat e karbonit në tretësirën e trimesoilit e klorureve izoftalike, figura 4.

Edhe pse me këto membrana është arritur separim deri në 97% dhe dyfishim të fluksit në krahasim me membranat tjera të llojit të njëjtë, ato duhet zhvilluar edhe më tutje për t'i përdorur në shkallë industriale. Për më tepër për membranat nanokompozite lexo në literaturë. [33]

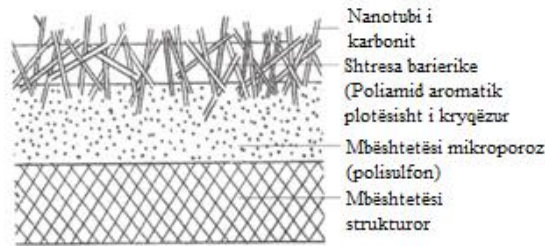


Fig. 4. Skema e prerjes së tërthortë të nano tubave të karbonit të ngulitura (mbërthyer) në shtresën barrierike të membranës kompozite me film të hollë.

Përfundim

Shkripëzimi me osmozë të kundërt (OK) është në përdorim industrial afër gjysmë shekulli. Ajo është teknologjia më efiçente për trajtimin e ujit të ndotur (trajtimin terciar) dhe është një prej teknologjive më të mira për shkripëzimin e ujërave të njelmëta dhe ujin e detit. Fabrikimi i kompozitave çon në rritjen e përdorimit të membranave dhe materialeve të avancuara në trajtimin e ujit. Zhvillimi i materialeve membranore e bëjnë OK më ekonomike, duke rritur performance dhe efikasitetin. Membranat nanofiltruese dhe të OK krijojnë alternative të energjisë së ulët për shkripëzimin e ujit. Megjithëkëtë, studimi i materileve multifunksionale që ofrojnë permeabilitet më të lartë, separim të lartë të joneve dhe ndotësve të tjerë organikë është në zhvillim e sipër dhe paraqet bazë të mirë për rritjen e efikasitetit të këtyre sistemeve.

Bibliografia

1. N. L. Lee, S. P. Nunes, Materials and membrane technologies for water and energy sustainability, *Sustainable Materials and technologies*, **2016**, 7, 1-28.
2. R. W. Baker, Membrane technology and applications, John Wiley & Sons, Ltd., Chichester, 2nd edn, 2004 .3. K.P. Lee, T.C. Arnot and D. Mattia. *Journal of Membrane Science*, **2011**, 370, 1-22.
4. S. Gashi, N. M. Daci, F. Podvorica, T.Selimi and B. Thaçi. Effect of the modification time of coal with aryldiazonium salts on the performance of

- cellulose acetate-coal heterogeneous reverse osmosis membranes, *Desalination*, **2009**, 240, 1-8.
5. H. Strathmann: in *Synthetic Membranes: Science, W Engineering and Applications* (ed. by P.M. Bungay, H.K. Lnsdale, and M.N. de Pinho, D.Reidel. Pub. Comp. Dordrecht. (1986).
 6. M. Hirose, H. Ito, Y. Kamiyama, Effect of Skin Layer Surface Structures on the Flux Behaviour of RO Membranes, *J. Membr. Sci.*, **1996**, 121, 209-215.
 7. B. Mi, O. Coronell, B.J. Mariñas, F. Watanabe, D.G. Cahill, I. Petrov, Physico-Chemical Characterization of NF/RO Membrane Active Layers by Rutherford Backscattering Spectrometry, *J. Membr. Sci.*, **2006**, 282, 71-81.
 8. X. Zhang, D.G. Cahill, O. Coronell, B.J. Marinas, Partitioning of Salt Ions in FT30. Reverse Osmosis Membranes, *Appl. Phys. Lett.*, **2007**, 91, 1819040-181903.
 9. O. Coronell, B.J. Mariñas, X. Zhang, D.G. Cahill, Quantification of Functional Groups and Modeling of Their Ionization Behavior in the Active Layer of Ft30 Reverse Osmosis. Membrane, *Environ. Sci. Technol.*, **2008**, 42, 5260-5266.
 10. O. Coronell, M.I. Gonzalez, B.J. Marin as, D. G. Cahill, Ionization behavior, Stoichiometry of Association, and Accessibility of Functional Groups in the Active Layers of Reverse Osmosis and Nanofiltration Membranes, *Environ. Sci. Technol.*, **2010**, 44, 6808-6814.
 11. C.Y. Tang, Y.N. Kwon, J.O. Leckie, Effect of Membrane Chemistry and Coating Layer on Physiochemical Properties of Thin Film Composite Polyamide RO and NF Membranes: I. FTIR and Xps Characterization of Polyamide and Coating Layer Chemistry, *Desalination*, **2009**, 242, 149-167.
 12. C.Y. Tang, Y.-N. Kwon, J.O. Leckie, Effect of Membrane Chemistry and Coating Layer on Physiochemical Properties of Thin Film Composite Polyamide RO and NF Membranes: Ii Membrane Physiochemical Properties and Their Dependence on Polyamide and Coating Layers, *Desalination*, **2009**, 242, 168-182.
 13. C.Y. Tang, Y.-N. Kwon, J.O. Leckie, Probing the Nano-and Micro-Scales of Reverse Osmosis Membranes--a Comprehensive Characterization of

- Physiochemical Properties of Uncoated and Coated Membranes by Xps, Tem, Atr-Ftir, and Streaming Potential Measurements, *J. Membr. Sci.*, **2007**, 287, 146-156.
14. D. G. Cahill, V. Freger, S.-Y. Kwak, Microscopy and Microanalysis of Reverse-Osmosis and Nanofiltration Membranes, Material Research Society, **2008**, 33, 27-32.
 15. M. Ulbricht, *Polymer*, **2006**, 47, 2217–2262
 16. D. Mukherjee, A. Kulkarni, W.N. Gill, Chemical Treatment for Improved Performance of Reverse Osmosis Membranes, *Desalination*, **1996**, 104, 239-249.
 17. R. JU. Petersen, JE.Cadotte, Thin film Composite Reverse Osmosis membranes, in: M.C.Porter(Ed) Handbook of Industrial Membrane technology, Noyes Publication, New Jersey, **1990**.
 18. J. E. Cadotte, Reverse Osmosis Membranes, Patent Application No.40394440, 1977.
 19. R. J Petersen, Composite Reverse Osmosis and Nanofiltration Membranes, *J. Membr. Sci.* **1993**, 83 81-150.
 20. D. Li, H.Wang, Recent Development in Reverse Osmosis *Desalination Membranes*, *JMCh*, **2010**, 20, 4551-4566.
 21. B. J. A.Tarboush, D. Rana, T. Matsuura, H. A. Arafat, R. M. Narbaitz. Preparation of Thin Film-Composite Polyamide Membranes for Deasalination Using Novel Hydrophilic Surface Modifying Macromolecules, *J. Membr. Sci.*, **2007**, 289, 258-267.
 22. L. Li, S. Zhang, X. Zhang. Poliamide Thin Film Composite Membranes Prepared from 3,4',5-Biphenyl Triacyl Chloride, 3,3',5, 5'-Biphenyl Tetraacyl Chloride and M-Phenylene diamine, *J. Membr.Sci.*, **2007**, 289, 258-267.
 23. L. Li, N. Liu, B. McPherson, R. Lee, Enhanced Water Permeation of Reverse Osmosis through Mfi-Type Zeolite Membranes with High Aluminum Contents, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, **2007**, 46, 1584-1589.
 24. N. Liu, L. Li, B. McPherson, R. Lee, Removal of Organics from Produced Water by Reverse Osmosis Using Mfi-Type Zeolite Membranes, *J. Membr. Sci.*, **2008**, 325, 357-361.

25. J. Lu, N. Liu, L. Li, R. Lee, Organic Fouling and Regeneration of Zeolite Membrane in Wastewater Treatment, *Sep. Purif. Technol.*, **2010**, 72, 203-207.
26. A.K. Pabby, S.S.H. Rizvi, A.M. Sastre, Handbook of Membrane Separations: Chemical, Pharmaceutical Food and Biotechnological Applications, in, CRC Press, Boca Raton, **2009**.
27. M. C. Porter, *Handbook of industrial membrane technology*, **1989**.
28. *Comprehensive Membrane Science and Engineering*, ed. E. Drioli and L. Giorno, Elsevier B.V., 2010.
29. L. Gazagnes, S. Cerneaux, M. Persin, E. Prouzet, A. Larbot, Desalination of Sodium Chloride Solutions and Seawater with Hydrophobic Ceramic Membranes, *Desalination*, **2007**, 217, 260-266.
30. M.C. Duke, S. Mee, J.C.D. da Costa, Performance of Porous Inorganic Membranes in Non-Osmotic Desalination, *Water Res.*, **2007**, 41, 3998-4004.
31. W. Kujawski, S. Krajewska, M. Kujawski, L. Gazagnes, A. Larbot, M. Persin, Pervaporation Properties of Fluoroalkylsilane (Fas) Grafted Ceramic Membranes, *Desalination*, **2007**, 205, 75-86.
32. A.F. Ismail, P.S. Goh, S.M. Sanip, M. Aziz, Transport and Separation Properties of Carbon Nanotube-Mixed Matrix Membrane, *Sep. Purif. Technol.*, **2009**, 70, 12-18.
33. T.V. Ratto, J.K. Holt, A.W. Szmodis, Membranes with Embedded Nanotubes for Selective Permeability, Patent Application No. 20100025330, **2010**.

MATERIALET KOMPOZITE PËR REDUKTIMIN E NDOTJES SË AMBIENTIT NGA TRANSPORTI

Ardian Morina*

Përmbledhje

Transporti është njëri ndër kontribuesit më të mëdhenj të ndotjes së ambientit në botë, si për nga aspekti i gazrave CO₂ që kanë ndikim në nivel global, po ashtu edhe në aspektin e emitimit të mikrogrimcave dhe gazrave tjera toksike në nivel lokal. Në veçanti transporti rrugor është shkaktar përreth 20% të të gjitha llojeve të ndotjes së ajrit në Europë ¹ (COM(2017) 675).

Në këtë punim seminarik shtjellohet efikasiteti i organik/MoS₂ nanokompozitave në reduktimin e humbjeve energjetike në makina motorike dhe si rezultat në ndotjen e ambientit nëpërmjet reduktimit të fërkimit në kontaktet rrëshqitëse. Eksperimentet tregojnë që distribuimi i MoS₂ nanostrukturave në matricën organike është me shumë rëndësi për përfitimin e fërkimit të ulët. Punimi synon të ilustrojë nevojën e studimeve multidisiplinar për qartësimin e mekanizmave sipas të cilëve këto kompozita formohen si pikënisje për optimizimin e përfitimit të tyre.

Fjalët çelës: Molybden DiSulfidi (MoS₂) kompozite, fërkimi, makina motorike, tribologjia.

* University of Leeds School of Mechanical Engineering, Leeds, United Kingdom, LS2 9JT.
a.morina@leeds.ac.uk

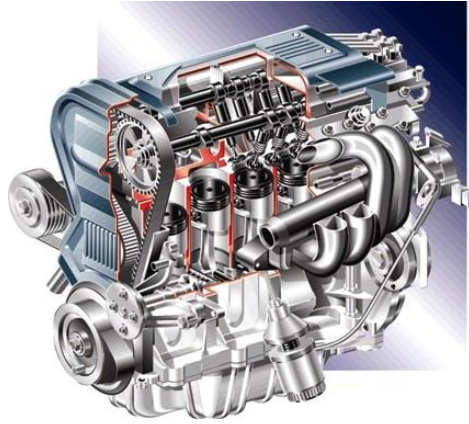
1. Hyrje

Industria e makinave motorike është në presion të vazhdueshëm nga legjislacioni për ofrimin e teknologjive të reja pa ose me ndikim të reduktuar në ambient. Deri në vitin 2021 konsumimi mesatar i lëndëve djegëse për një makinë të re pritet të jetë rreth 4.1 l benzin dhe 3.6 l naftë në 100 km (EC Regulation 443/2009)¹. Një studim i detajuar i humbjeve energjetike në makina motorike, i bërë në Japoni [1], konfirmon që 20% të konsumimit të përgjithshëm të lëndëve djegëse në një makinë tipike motorike është për shkak të fërkimit në sistemet tribologjike në makinë (

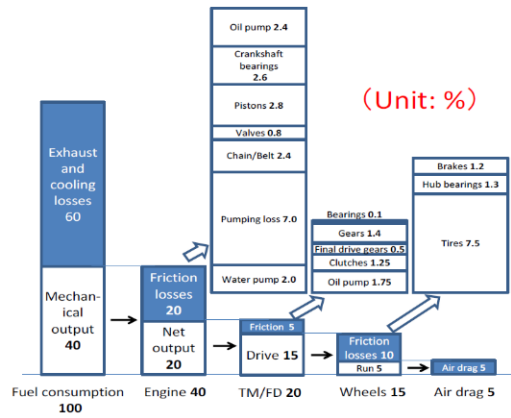
Fig. 1). Reduktimi i fërkimit ndikon në rritjen e efijencies së motorit që pastaj rezulton në reduktimin e gazrave CO₂, mikrogrimcave dhe gazrave NOx. Në këtë drejtim, zvoglimi i fërkimit në sistemet tribologjike në makina motorike është me shumë rëndësi për reduktimin e ndotjes së ambientit nga humbjet energjetike.

Përderisa reduktimi i fërkimit në sistemet tribologjike që operojnë në regjimin hidrodinamik (kushinetat rrëshqitese, pompa) mund të arrihet nëpërmes përdorimit të lubrifikanteve me viskozitet të ulët (Fig. 2a), reduktimi i fërkimit në sistemet që operojnë në regjimin tribologjik kufitar dhe të perzier (valvola dhe pjesërisht në sistemin e pistonëve) arrihet nëpërmjet aditivëve kimikë në lubrifikant (Fig. 2b).

Aditivët lubrifikantë janë molekula kimike që shtohen në lubrifikantë për të përmirësuar performancën e përgjithshme të tyre, e në veçanti reduktimin e fërkimit dhe mbrojtjen e materialeve nga konsumimi i tepërt. Kjo arrihet nëpërmjet reaksioneve tribokimike ndërmjet aditivëve dhe sipërfaqes së komponentëve mekanikë që rezultojnë në formimin e triboshtresave me veti të fërkimit të ulët dhe qëndrueshmëri të lartë [2]. Të një rëndësie të veçantë janë triboshtresat që formohen nga aditivi molybden dialkyldithiocarbamate, i njohur si MoDTC. Në këtë punim është prezantuar natyra kompozite e MoDTC triboshtresave dhe efekti i tyre në reduktimin e fërkimit në kontaktet rrëshqitëse.

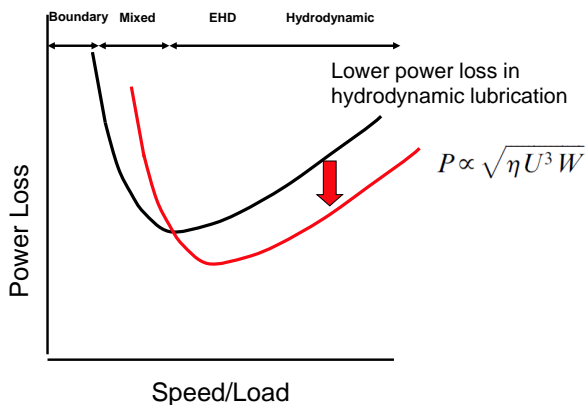


a)

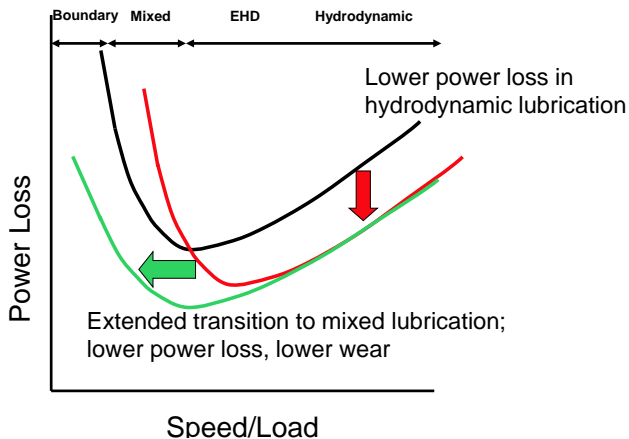


b)

Fig. 1. a) Makina motorike me sistemet tribologjike, b) Humbjet energjetike në makinat motorike Ref [1]



a)



b)

Fig. 2. Reduktimi i humbjeve energjetike në: a) sistemet tribologjike hidrodinamike dhe b) në sistemet që operojnë në regjimin tribologjik kufitar dhe të përzier

2. Performanca tribologjike e MoDTC triboshtresave

Fig. 3 tregon efikasitetin e lubrifikantit që përmban aditivin MoDTC me përqindje prej 0.5ët% në reduktimin e fërkimit [3]. Lubrifikanti pa aditiv (Base Oil) rezultoi në koeficient të fërkimit prej

rreth 0.11 kur është testuar në regjimin kufitar, përderisa lubrifikanti me MoDTC rezultoi në reduktim të fërkimit prej 50% në 0.06.

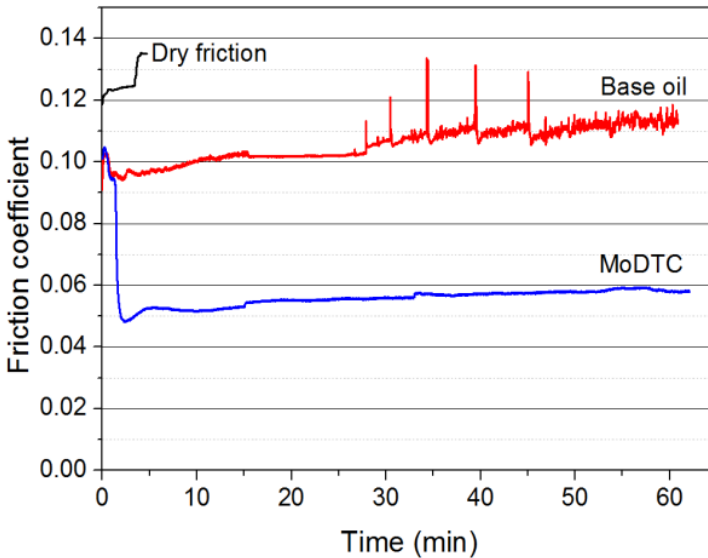


Fig. 3. Efikasiteti i aditivit MoDTC në reduktimin e fërkimit në rrëshqitje. Ref [3]

Studimet e deritanishme [4, 5] me XPS (X-ray Photoelectron Spectroscopy) dhe Raman spectroscopy [6, 7] konfirmojnë që fërkimi reduktohet si rezultat i formimit të Molybden Disulfidit (MoS_2) në sipërfaqen kontaktuese.

Fig. 4a dhe b tregojnë spektrat Raman nga sipërfaqet kontaktuese nga eksperimenti me lubrifikant bazë (Figura 4a) dhe MoDTC (Figura 4b). Spektrat në figurën 4b tregojnë formimin e MoS_2 sinjalet (A1g në 411 cm^{-1} dhe E2g në 381 cm^{-1}) që shfaqen si rezultat i reaksioneve tribomekanike në mes MoDTC dhe oxideve në sipërfaqen e çelikut të testuar.

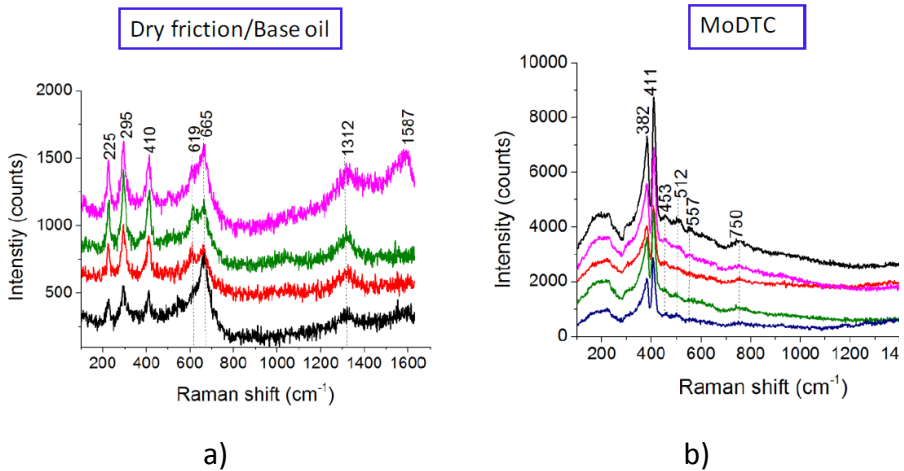


Fig. 4. Spektrat Raman nga sipërfaqet kontaktuese pas eksperimenteve me a) lubrifikant bazë dhe b) lubrifikant MoDTC. Ref [3]

3. Natyra kompozite e triboshtresave MoDTC

Studimet e mëtutjeshme të triboshtresave MoDTC me anë të Transmission Electron Microscope (TEM), figura 5, tregojnë që trashësia e këtyre shtresave në sipërfaqen e çelikut është diku rreth 100 nm (varësisht nga përmbajtja kimike e lubrifikantit) dhe që MoS₂ është i shpërndarë në formë të nanostrukturave (fibra me dimension 2-5 nm) në matricën e triboshtresës. Kjo matricë mund të jetë organike apo inorganike, si për shembull, Zn fosfat që formohet nga aditivët tjerë në lubrifikant.

Një karakteristikë interesante e performancës së lubrifikantit MoDTC në regjimin tribologjik kufitar është se fërkimi bie vetëm pas një kohe të rrëshqitjes me fërkim të lartë, p. sh. në figurën 6 pas rreth 5-7 minutave rreshqitjeje [8]. Analizat komplementare me spektroskopi Raman, figura 6, tregojnë që reduktimi i fërkimit lidhet me pozitën e majave A_{1g} dhe E_{2g} në spektrin Raman. Spektrat Raman japin informata për strukturën kimike (amorfe apo kristaline) dhe fizike (numrin e shtresave të MoS₂).

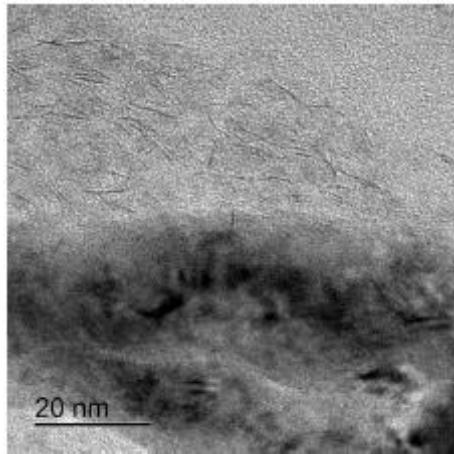


Fig. 5. Struktura e triboshtresës MoDTC e përfituar me TEM

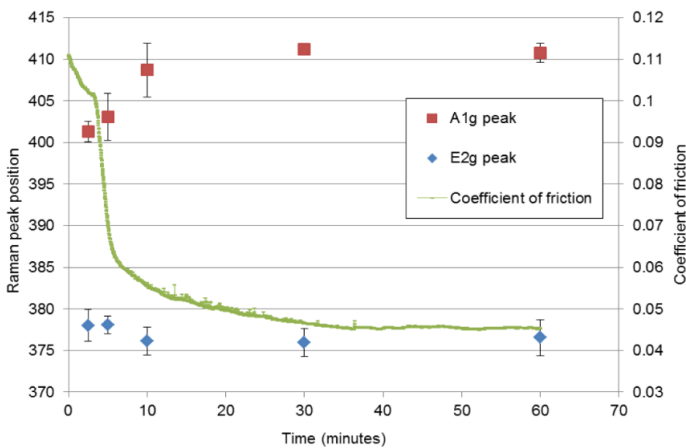


Fig. 6. Varësia e koeficientit të fërkimit nga struktura kimike dhe fizike e triboshtresës MoDTC. Të gjitha detajet lidhur me eksperimentin mund të gjenden në punimin [8]

Analiza e triboshtresës MoDTC, që jep fërkim të ulët me ndihmën e TEM, figura 7, konfirmon hipotezën që vetëm formimi i MoS₂ nanostrukturave në triboshtresë nuk është i mjaftueshëm për reduktimin e fërkimit dhe që renditja e tyre në shtresa është e nevojshme [8].

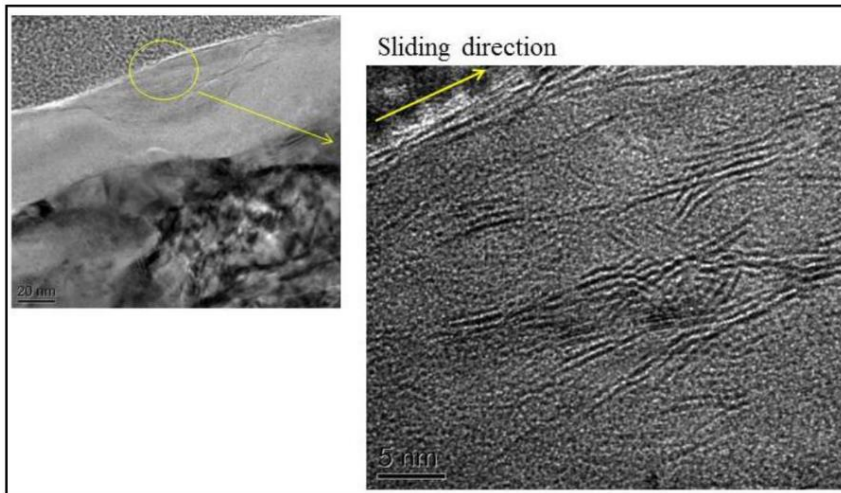


Fig. 7. Kompoziti organik / MoS_2 – Imazhet e fitura me mikroskop me transmission të elektroneve (TEM). Ref [8]

4. Perfundim

Ky punim i shkurtër synon të tregojë rëndësinë e triboshtresave nanokompozite të formuara në komponentët rrëshqitës tribologjikë për reduktimin e fërkimit si dhe nevojën për qasje multidisiplinare për studimin e tyre. Reduktimi i fërkimit në makina motorike ka rëndësi disa dimensionale pasi që mundëson rritjen e efijencës, mbrojtjen e detajeve mekanike nga konsumimi i pakontrolluar, zvogëlimin e shpenzimeve në mirëmbajtje dhe reduktimin e gazrave të emituara. Sfida mbetet për modelimin eksperimental dhe numerik të formimit të këtyre nanokompozitave.

Optimizimi i formimit të nanokompozitave tribologjike do të mundësonte zhvillimin e materialeve të reja (si mbeshjtjellës të sipërfaqes) dhe zhvillimin e molekulave të reja kimike si aditivë në lubrifikantë. Impakti i punës kërkimore në këtë lëmi shtrihet përtej fushës së transportit, si për shembull në pajisje medicinale (implante) dhe në sisteme mikroelektromekanike (MEMS) me rëndësi të veçantë në lëmin e robotikës.

Bibliografia

1. Nakamura, T., Improvement of fuel efficiency of passenger cars by taking advantage of tribology. *Tribology Online*, **2017**. 12(3), 76-81.
2. Morina, A. and A. Neville, Tribofilms: Aspects of formation, stability and removal.. *Journal of Physics D: Applied Physics*, **2007**. 40(18), 5476-5487.
3. Morina, A., Nanoscale interface processes and their effect on macroscale tribological performance. *ASHAK; Research-Kerkime*, 2018, 23, 47-70.
4. Morina, A., et al., ZDDP and MoDTC interactions in boundary lubrication—The effect of temperature and ZDDP/MoDTC ratio. *Tribology International*, **2006**. 39, 1545-1557.
5. Morina, A., et al., ZDDP and MoDTC interactions and their effect on tribological performance - Tribofilm characteristics and its evolution. *Tribology Letters*, **2006**. 24(3), 243-256.
6. Khaemba, D.N., A. Neville, and A. Morina, New insights on the decomposition mechanism of Molybdenum Dialkyldi Thio Carbamate (MoDTC): A Raman spectroscopic study (Article). *RSC Advances*, **2016**. 6(45), 38637-38646.
7. Khaemba, D.N., A. Neville, and A. Morina, A methodology for Raman characterisation of MoDTC tribofilms and its application in investigating the influence of surface chemistry on friction performance of MoDTC lubricants. *Tribology Letters*, **2015**. 59(3), 1-17.
8. Rai, Y., A. Neville, and A. Morina. Transient processes of mos_2 tribofilm formation under boundary lubrication. *Lubrication science*, **2016**. 28(7), 449-471.

ZBATIMI I MATERIALEVE KOMPOZITE NË LËMIN E INXHINIERISË MEKANIKE

Hysni Osmani,^a Rrahim Maksuti^b

Abstrakt

Materialet kompozite, të formuara me bashkimin e dy e më tepër materialeve të ndryshme, të cilat kanë veti mekanike dhe fizike-kimike më të mira se secili veç e veç kanë gjetur zbatim të konsiderueshëm në lëmin e inxhinierisë mekanike. Për shkak të vetive specifike të tyre, materialet kompozite mund të përdoren për detaje dhe konstruksione makinerike që duhet të sigurojnë fortësi të madhe, peshë specifike të vogël, përçueshmëri termike të mirë, rezistencë të madhe ndaj thyeshmërisë në goditje etj. Përdorimi i këtyre materialeve ndikon drejtpërdrejt në afatin e shërbimit të detaleve dhe konstruksioneve, sepse vetitë mekanike të cilat këto i sigurojnë janë bazë për llogaritje dhe dizajnim duke u mbështetur në qëndrueshmërinë statike dhe dinamike të cilat duhet të përballojnë gjatë kohës së eksploatimit. Përparësi e përdorimit të materialeve kompozite në lëmin e inxhinierisë mekanike është edhe mundësia e përzgjedhjes së shumë materialeve gjatë procesit të konstruktimit dhe përdorimit të tyre.

Lloji i matricës (mbushësit) ndikon mjaft në vetitë eksploatuese të këtyre materialeve dhe produkteve të fituara, andaj në varësi të saj duhet të zgjedhet edhe mënyra e përfitimit dhe e përpunimit të detaleve

^a Universiteti i Prishtinës “Hasan Prishtina”, Fakulteti i Inxhinierisë Mekanike, Rr. “Kodra e Diellit”, pa nr. 10000, Prishtinë.
hysni.osmani@uni-pr.edu.

^b Universiteti i Mitrovicës “Isa Boletini”, Fakulteti i Gjeoshkencave, Rr. “Parku Industrial”, pa nr. 40000, Mitrovicë

dhe konstruksioneve inxhinierike. Për këtë qëllim përdoren kompozitat me matricë metalike, qeramike dhe polimere.

Zbatim të veçantë në inxhinieri mekanike kanë kompozitat me fortësi të lartë të cilat përfitohen me metalugjinë e pluhurit dhe përdoren për formësimin e pllakave prerëse për përpunim me prerje me metodën e shpimit, frezimit, tornimit dhe përshkimit. Metalet e forta që përdoren për këto pllaka prerëse përbëhen nga matrica me fortësi të madhe dhe qëndrueshmëri në temperatura të larta, siç janë karbiti i volframit, karbiti i titanit dhe karbiti i niobit, kurse për cilësi të veçanta të sipërfaqes së përpunuar përdoret karbiti i molibdenit, karbiti i kromit dhe karbiti i vanadit. Si material përforcues, përkatësisht lidhës, më së shpeshti përdoret kobalti, por mund të përdoret edhe nikeli dhe hekuri. Këto produkte zakonisht i nënshtrohen edhe procesit të sinterimit.

Fjalët çelës: materialet kompozite, pllaka prerëse, inxhinieri mekanike.

Hyrje

Materialet kompozite kanë gjetur zbatim të konsiderueshëm në lëmin e inxhinierisë mekanike për realizimin e detajeve, konstruksioneve mekanike, veglave dhe instrumenteve metalprerëse, sepse ato sigurojnë: fortësi të madhe, qëndrueshmëri të lartë në tërheqje, në shtypje etj., rezistencë të madhe ndaj thyerjes me goditje, peshë specifike të vogël, përçueshmëri termike të mirë, etj.

Duhet theksuar se për përfitimin e një produkti është shumë vështirë të gjendet ose të zgjedhet një material “i vërtetë” i cili do t’i plotësojë të gjitha kërkesat dhe nevojat e detajit apo konstruksionit, andaj duhet të zgjedhet një material i cili i plotëson më së miri kërkesat. Konstruktori në kohën e sotme ka mundësi të shumta zgjedhjeje, sepse ai ka në disponim shumë lloje materialesh në të cilin grup bëjnë pjesë edhe kompozitat, kështu që para se të zgjedhet materiali i përshtatshëm për realizimin e një detaji ose konstruksioni, duhet të merren parasysh disa faktorë siç janë:

- përpunueshmëria e materialit në formë të duhur,
- arritja e tolerancave - shmangieve të kërkuara,
- ruajtja e formës dhe gjendjes së materialit gjatë përdorimit,
- pandryshueshmëria e vetive gjatë përdorimit,
- pajtueshmëria (kompatibiliteti) ndërmjet materialeve të detajeve të konstruksionit,
- mundësia e riciklimit të lehtë të materialit dhe
- aspekti ekonomik i procesit të përpunimit e eksploatimit të materialit.

Materialet që përdoren në inxhinieri mekanike

Materialet inxhinierike mund të ndahen në tri grupe të mëdha sipas vetive të tyre karakteristike (Fig. 1): **metalike**, **qeramike** dhe **polimere** (ose materialet sintetike). Me bashkimin e tyre fitohen materialet kompozite.

Metalet janë përques të mirë të elektricitetit, e reflektojnë dritën, në temperatura të ulta mund të deformohen në mënyrë plastike dhe në të shumtën e rasteve kimikisht nuk janë aq të qëndrueshme. Mund të jenë me bazë *hekuri-ferrite* dhe me bazë *johekuore-joferrite*.

Materialet qeramike janë përques të dobët elektrik, shpesh të tejdukshme, nuk mund të deformohen në mënyrë plastike dhe shpesh kimikisht janë shumë të qëndrueshëm; ato shkrihen në temperaturë të larta. Në këtë grup bëjnë pjesë *qeramika okside* dhe *qeramika jookside*.

Materialet polimere janë përques të dobët të elektricitetit, të brishtë në temperatura të ulëta, por në temperatura të larta mund të deformohen në mënyrë plastike, kimikisht janë të qëndrueshëm në ajër në temperatura të mjedisit, kanë një dendësi të ulët dhe shkrihen ose zbërthehen në temperatura relativisht të ulëta. Në këtë grup bëjnë pjesë *termoplasti*, *duroplasti* dhe *elastomeri*.

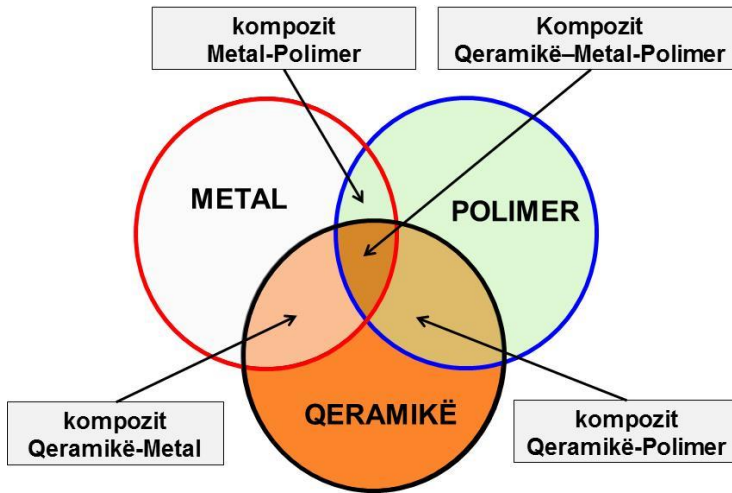


Fig. 1. Ndarja e materialeve inxhinierike

Zgjedhjen e materialeve inxhinierike e bëjmë duke marrë parasysh vetitë e tyre dhe kërkesat që duhet t'i përmbushin ato gjatë procesit të përfitimit, përpunimit dhe eksplotimit.

Në tabelën 1 janë dhënë disa nga vetitë e materialeve dhe krahasimi i tyre me vetitë e kompozitave.

Tabela 1. Vetitë e materialeve inxhinierike dhe kompozite

Materiali	Dendësia	Qëndrueshmëria	Duktiliteti	Stabiliteti në temperaturë të lartë
Metalet	Lartë	Mesatare	Lartë	MIRË
Plastika	Ulët	Ulët	Shumë e Lartë (termoplastet) I ulët (duroplastet)	JO E MIRË
Qeramika	Mesatare	Lartë	Ulët	Shumë i mirë
Kompozitat	Ulët	Lartë	Mesatare	Jo e mirë

Vetitë e materialeve kompozite

Materialet kompozite janë trupa anizotropikë vetitë e të cilëve varen prej drejtimit të provës. Për këtë zhvillimi i kompozitave e ka diktuar edhe zhvillimin e provave në mënyrë që të gjenden të dhëna reale për llogaritje dhe konstruktiv cilësor. Qëndrueshmëria, moduli i elasticitetit dhe moduli i prerjes varen shumë prej orientimit të fijeve. Vetitë mekanike të kompozitit normal në kahun e fijeve janë të barabarta me vetitë mekanike të materialit bazë. Moduli i prerjes arrin maksimumin kur drejtimi i ngarkesës dhe i fijeve ndodhet nën këndin 45° . Vetitë e kompoziteve varen prej llojit të masës plastike dhe të mbushësit aktiv si dhe prej raportit të masës dhe mënyrës së prodhimit. Numri i madh i masave plastike dhe mbushësve me veti të ndryshme bën të mundshëm përfitimin e numrit të madh të kompozitave. Pos vetive mekanike duhet t'i kemi parasysh edhe vetitë fizike. Për shkak të numrit atomik të materialit bazë dhe të fijeve, kompozitat kanë depërtueshmëri të mirë të rrezeve jonizuese. Kompozitat nuk janë magnetike, kanë rezistencë të lartë në lakim. Materialet kompozite e kanë edhe një lëmë të gjerë përdorimi. Për konstruksionet “sanduiç” ato kanë veti të jashtëzakonshme sidomos në të lakuar. Elementet sanduiç alumin–bor–epoksid kanë rezistencë të dyfishtë në lakim ndaj aluminit të pastër, duke e ruajtur mënyrën teknologjike të përpunimit të aluminit. Rëndësi të veçantë si material konstruktues kanë kompozitat me bazë masë plastike të përforcuara me fije që në praktikë njihen me emrin masat plastike të armiruara. Me armirim përmirësohet qëndrueshmëria, moduli i elasticitetit, qëndrueshmëria në tërheqje, qëndrueshmëria ndaj nxehtësisë, etj. Masat plastike që përdoren më së shumti për prodhimin e kompozitave janë: polietileni, polipropileni, polisteroli, poliamidi, etj. Fijet që përdoren për armirimin e masave plastike prodhohen prej qelqi, kuarci, azbesti, pambuku, liri, karboni, etj.

Materialet kompozite mund të kenë rrjetë (matricë) metalike, polimere dhe qeramike. Në figurën 2 janë paraqitur disa shembuj të përdorimit të materialeve kompozite me matricë të ndryshme.

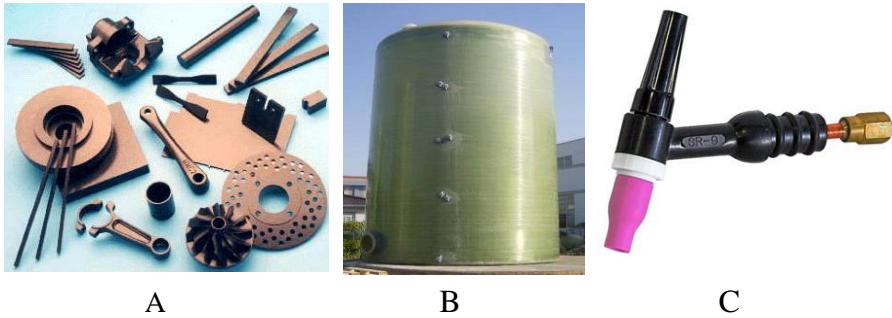


Fig. 2. Detajet e punuara nga materialet kompozite: a) me matricë metalike, b) me matricë polimere, c) me matricë qeramike

Kërkesat që duhet t'i plotësojnë materialet kompozite

Kërkesat që duhet t'i plotësojnë materialet kompozite që përdoren në inxhinieri mekanike mund të definoohen në tri grupe kryesore: kërkesa eksploatauese, kërkesa teknologjike dhe kërkesa ekonomike.

Gjithashtu kërkesat që duhet t'i plotësojnë materialet kompozite mund t'i përkufizojmë edhe në kërkesa që rrjedhin nga: eksploatimi dhe funksionaliteti; teknologjia – përpunueshmëria; disponimi dhe furnizimi; standardizimi dhe normimi; riciklimi dhe ekologjia; kërkesat ekonomike dhe estetika.

Përdorimi i materialeve kompozite në inxhinierinë mekanike

Përdorimi i materialeve kompozite në inxhinieri mekanike është shumë i theksuar dhe atë në procesin e përfitimit të produkteve, në procesin e përpunimit të produkteve dhe në procesin e shfrytëzimit të produkteve. Gjithashtu kanë përdorim të madh edhe në industri të ndryshme si:

- Në industrinë e prodhimit të telave (*matrica kalibruese, nofulla, stampa, etj.*);
- Në industrinë e petëzimit (*stampa për kuposje, stampa kalibruese, rula petëzimi, etj.*);
- Në industrinë e ndërtimit të makinave (*maja konike për makina metalprerëse, bokola drejtuese, kushineta precize,*

kushineta vetlubrifikuese, prizma mbështetëse, forma për derdhje nën shtypje, etj.);

- Në industrinë e prodhimit të instrumenteve matëse dhe kontrolluese (*sfera për matjen e fortësisë sipas Brinellit (HB), piramidat për matjen e fortësisë sipas Vickers-it (HV), shabllonë, kalibra, etj.*) dhe
- Në industrinë e përpunimit me prerje (*instrumente metalprerëse nga lidhjet e forta*).

Në lëmin e përpunimit me prerje përdorim të veçantë kanë në përfitim të lidhjeve të forta nga të cilat përpunohen instrumentet metalprerëse, përkatësisht pllakat prerëse (fig.3.).

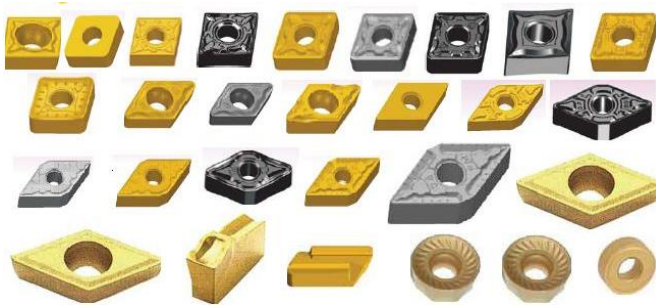


Fig. 3. Pllakat prerëse nga lidhjet e forta

Lidhjet e forta karakterizohen me:

- *Temperaturë të lartë të shkrirjes; afër ose me e lartë se temperatura e shkrirjes së karbonit, volframit;*
- *Fortësi shumë të lartë (9-10 shkallë sipas Mohs-it) dhe*
- *Stabilitet kimik shumë të lartë, etj.*

Prandaj përparësitë e përdorimit të materialeve kompozite për instrumente metalprerëse (IMP) janë:

- i) Saktësia e përpunimit me prerje, ii) Rritja e shpejtësisë së prerjes në makinat metalprerëse, iii) Mundësia e formësimit të pllakave prerëse, iv) Përpunimi i materialeve që formojnë ashkël të gjatë dhe*

shkritore, v)Përdorimi i ashkëlthyesit, vi) Qëndrueshmëria në temperatura të larta dhe vii)Rezistenca e madhe ndaj konsumit.

Për përfitimin e lidhjeve të forta për IMP zakonisht përdoret karbiti i volframit, karbiti i titanit (TiC) dhe karbiti i niobit (NbC), kurse për cilësi të veçanta përdoret karbiti i molibdenit (Mo₂C), karbiti i kromit (Cr₃C₂) dhe karbiti i vanadit (VC).

Si material lidhës i materialeve të forta zakonisht përdoret kobalti për shkak të qëndrueshmërisë së lartë në temperatura të larta, por mund të përdoret edhe nikeli dhe hekuri.

Metalet e forta përfitohen me anë të sinterimit të përzierjes mekanike të karbitit të volframit në trajtë pluhuri të imtë dhe matricës së kobaltit në temperaturë relativisht të lartë 1400°C deri 1600°C (kur matrica metalike shkrihet dhe i lidh kokërrizat e imëta të volframit). Sipas standardit ISO instrumentet metalprerëse klasifikohen sipas llojit të përpunimit dhe atë në tri grupe: P, M dhe K (Tab. 2).

Tabela 2. Klasifikimi i instrumenteve metalprerëse

ISO kodi	Ngjyra	Përdorimi
P	E kaltër	Për përpunimin e materialeve që formojnë ashkël të gjatë; çeliqet karbonike dhe çeliqet e lidhura ulët
M	E verdhë	Për përpunimin e materialeve që formojnë ashkël të gjatë dhe të shkurtër; materialet me bazë hekuri, p. sh. çeliqet që nuk ndryshken dhe materialet johekurore
K	E kuqe	Për përpunimin e materialeve që formojnë ashkël të shkurtër; materialet me bazë hekuri dhe me bazë johekuri, p. sh. giza e hirtë, tunxhi, etj.

Përfundim

Pë shkak të vetive specifike të tyre, materialet kompozite përdoren për detaje, për konstruksione makinerike, për vegla, për instrumente metalprerëse, instrumente matëse dhe kontrolluese, etj.

Duke u mbështetur në hulumtimet e bëra dhe të publikuara në botimet e prezantuara në bibliografi mund të konstatojmë se konsumi i pllakave prerëse nga metalet e forta gjatë përpunimit me prerje të çelikut të lidhur është shumë më i arsyeshëm, sepse me këtë arrihet cilësi shumë e mirë e sipërfaqes së përpunuar si dhe qëndrueshmëri më e lartë e teheve prerëse. Gjithashtu përdorimi i pllakave prerëse mundëson një diapazon më të gjerë të ndryshimit të parametrave të regjimit të përpunimit.

Bibliografia

1. B. Harris, Engineering Composite Materials, The Institute of Materials, London, 1999.
2. J. Y. Sheik-Ahmad, Machining of Polymer Composites, Springer. 2009.
3. V. V. Vasiliev, Evgeny V., Morozov Mechanics and analysis of composite materials, Elsevier.
4. J. Rösler · H. Harders · M. Bäker , Mechanical Behaviour, of Engineering Materials, Metals, Ceramics, Polymers, and Composites, Springer, ISBN 978-3-540-73446-8.
5. Kaw, Autar K., Mechanics of composite materials, 2nd ed. ISBN 0-8493-1343-0.
6. Campbell, Flake C., Manufacturing processes for advanced composites, Elsevier, ISBN 1856174158.
7. Bunjaku A., Bodinakun A., Osmani H., Zeqiri H. *Ndikimi i regjimeve të prerjes në konsumin e pllakave prerëse gjatë përpunimit me tornim të çelikut Ck 60*, Makineria - Reviste shkencore për teori dhe praktikë ne makineri, Viti IV, Nr.1, Prishtinë 2002, f.15-19.
8. Groover, Mikell P., Fundamentals of modern manufacturing : materials, processes, and systems – Sixth edition.

9. K. Jakup, N. Qehaja, A. Bunjaku, M. Bruçi, H. Osmani, Modeling of surface roughness for dry milling Process using HSS cutters, International Conference on Innovative Technologies, IN-TECH 2014, Leiria, Portugal, 2014, Proceedings, pp.305-308.
10. Qehaja N., Bunjaku A., Mehmeti H., Osmani H., *Analiza krahasuese e vetive metalprerëse të pllakëzave prej metali të fortë standard dhe metalit të fortë me dy shtresa mbështjellëse gjatë operacionit të tornimit*, Simpoziumi III i materialeve, 19-21 nëntor 2003, Prishtinë, fq. 51.
11. Qehaja N., Zeqiri H., Osmani H., Kaçani J., Zeqiri F., *Comparativ Analysis of Metal Cutting Tools Reliability During Processing by Turning in Laboratory Conditions and Exploitation*, 14th International Research/Expert Conference “Trend in the Development of Machinery and Associated Technology” TMT 2010, 11-18 September 2010, Mediterranean Cruise, ISSN 1840-4944, p.677-680.
12. N. Qehaja, K. Jakupi, A. Bunjaku, M. Bruçi, H. Osmani, Effect of Machining Parameters and Machining Time on Surface Roughness in Dry Turning Process, Proceedings of the 25th DAAAM International Symposium, DAAAM International, ISBN 978-3-902734-08-2, ISSN 1726-9679, Vienna, Austria, 2014.
13. Salihu A., Zeqiri H., Bunjaku A., Qehaja N., Osmani H., Zeqiri F., Research of the Height Parameters of the machined Surface, The 22thInternational DAAAM SYMPOSIUM “Intelligent Manufacturing & Automation: Power of Knowledge and Creativity” 23-26th October Vienna, Austria, 2011.
14. Zeqiri H., Bunjaku A., Salihu A., Osmani H., *Hulumtimi i konsumit të pllakës prerëse nga metalet e forta gjatë përpunimit me tornim të çelikut X12CrNi18.8*, Buletini i punimeve shkencore i FXM – Mitrovicë, 2003, f.46-49.

COMPOSITE MATERIALS AND APPLICATIONS IN CIVIL ENGINEERING

Naim Syla,^a Naser Kabashi^b and Tahir Arbneshi^a

Abstract

Development of technology and needs for composite materials is actual request in different fields. In general, the Composite Materials are the combinations of the two or more individual materials with different properties. The individual properties of the materials are initial points for improvement the properties during the composition in different directions or different axes. The improvement or increasing the requested parameters is focused in following ratios: Strength-Weight; Strength-Durability; Strengthening –Bearing Capacity, etc.

In our study apply the composite materials will be limited in engineering fields or direct in Civil Engineering.

Materials property, including the physical and mechanical properties will be used in strengthening or increase the bearing capacity of concrete elements, from our point of view: internal and external strengthening. The properties of materials, in our case the properties of Polymer materials will be used in increasing the flexural behavior; increasing the behavior in cracking stage and improvement the behavior the masonry structures under different type of loading.

Our work in this paper is oriented in full filling the requests according the European Standards and main aim is to improve the behavior of the elements of structures or structures in general. Also, the

^a University of Prishtina, Faculty of Natural Sciences and Mathematics.
naim.syla@uni-pr.edu. tahir.arbneshi@uni-pr.edu

^b University of Prishtina, Faculty of Civil Engineering and Architecture.
naser.kabashi@uni-pr.edu.

durability concept will be presented the behavior the structures under several environmental conditions and applications the composite materials such grouts or coatings layer in contact surface.

Also, the facades in contemporary architectural constructions will be part of our analysis, focused on the visual aspect and durability of facades.

The different applications of composite materials are directly in relations of copolymerization process, especially in some typical requested parameters, including the thermal bridge or other efficiency parameters. Contribute of the authors in this paper is a tendency for wider applications of composite materials in different applications interdisciplinary fields.

Keywords: Composite Materials; Tensile strength; FRP; Strengthening the structures; Concrete;

Introduction

A composite is a multiphase material formed from a combination of two or more materials that differ in composition or form, which are bonded together, but retaining their identities and properties. The outcome of this “*composition*” is that the newly formed material has superior properties over the individual components.

Composites are one of the most widely used materials because of their adaptability to different situations and the relative ease of combination with other materials to serve specific purposes and exhibit desirable properties. Composites can benefit Civil Engineering. The two aforementioned disciplines are more and more getting acquainted. If the advantages that Composites offer are combined with the physical limits of Civil Engineering an interesting development can occur. Composites are more often a part of the material forming and basis for Civil Engineering projects. Over the last thirty years Composite materials, plastics, and ceramics have been the dominant emerging materials. The volume and number of applications of Composite

materials has grown steadily, penetrating and conquering new markets relentlessly. Modern Composite materials constitute a significant proportion of the engineered materials market. As the years go by, Civil engineers have realized the benefits of using Composite materials in construction. Composite Engineering is therefore taking a turn in the manner in which it is being applied today. There has been a substantial increase in the amount of structures in building and construction that use Composite materials. In addition, with increased demand on strength, safety and reliability it has become imperative for many industries to use Composite Engineering.

Despite the fact that Composites are generally more expensive in comparison to traditional construction materials, and therefore not as widely used in many constructive and building activities, they have the advantage of being lightweight, more corrosion resistant and stronger. The fibre reinforcements provide good damping characteristics and high resistance to fatigue.

1. Benefits of the Composite Materials in Civil Engineering

Civil engineers should acquire profound knowledge on chemical, physical and mechanical behavior of the different types of polymers as well as their application and possible damages in construction. This will allow them to make suitable decisions for materials for the case on hand as well as to avoid damages during the planning and execution. Civil Engineering today faces challenges that require building reinforced structures that can overcome natural disasters like earthquakes and hurricanes. This requires the creative use of Composite materials in existing structures and structural systems. Composites are now successfully applied in making concrete structures more earthquake resistant around the world. It is expected that Composite Engineering will make more and successful inroads into Civil Engineering and will play a more and vital role in pushing the future of the building and construction process to the limits.

The main focus on this research will be should be on:

Composition of polymer composites; Production and processing of polymers; Strength and deformation behavior; Chemical resistance; Ageing and weather conditions; Special features concerning the application of polymers in the field of new buildings and restoration; Damages in polymers and how to avoid them.

1.1. Composition of polymer composites

In scope of analyzing the Compositions of Polymers and improvement the mechanical properties the basic parameters are to combine the resins and fibers. The materials such are glass, carbon and aramid have the high tensile and compressive strength but in 'solid form' these properties are not readily apparent. This is due to the fact that when stressed, random surface flaws will cause each material to crack and fail well below its theoretical 'breaking point'. To overcome this problem, the material is produced in fibre form, so that, although the same number of random flaws will occur, they will be restricted to a small number of fibers with the remainder exhibiting the material's theoretical strength. The combine a resin system and reinforcing fibers, the properties of the resulting composite material will combine something of the properties of the resin on its own with that of the fibers presented in the Figure 1.



Fig. 1- Mechanical properties of compositions of polymers

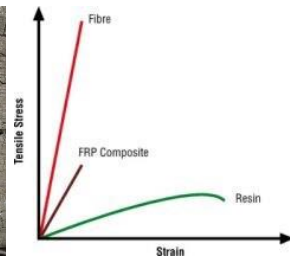


Fig. 2- The composites: clay-straw

The properties of the composite are determined by:

- The properties of the fibre
- The properties of the resin

- The ratio of fibre to resin in the composite (Fibre Volume Fraction)
- The geometry and orientation of the fibers in the composite

An example from previous very old period of the constructions, such comparisons with composite polymers is presented in the Figure 2.

1.2. Strength and deformation behavior

The description of stress-strain behavior is similar to that of metals, but a very important consideration for polymers is that the mechanical properties depend on the strain rate, temperature, and environmental conditions. The stress-strain behavior can be brittle, plastic and highly elastic (elastomeric or rubber-like). Mechanical properties change dramatically with temperature, going from glass-like brittle behavior at low temperatures (like in the liquid-nitrogen demonstration) to a rubber-like behavior at high temperatures. The behavior of different types of polymers under load apply is presented in the Figure 3.

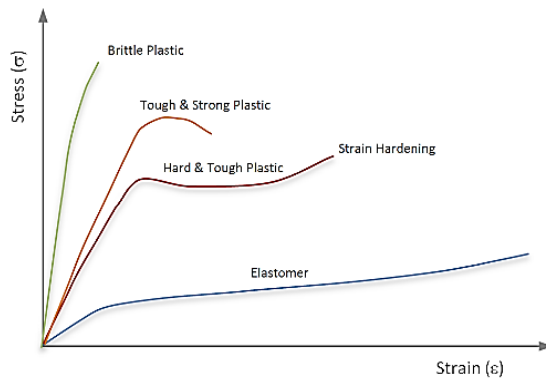


Fig. 3. Stress-Strain behavior the polymer composites

1.3. Environmental Impact of FRP

Evaluation of the environmental impact of FRP composites in infrastructure applications shows direct and indirect benefits that are more competitive than conventional materials. The environmental

impact of FRP composites should be studied in terms of its advantages such as: high tensile strength; corrosion resistance; higher performance; rehabilitation and seismic enhancement application; lightweight: ease of installation; ability to recycle; extended usable life.

2. Applications of the Composite Materials in the Civil Engineering

2.1. Development of Composites Materials in Civil Engineering

A Fiber Reinforced Polymer (FRP) composite is defined as a polymer (plastic) matrix, either thermo set or thermoplastic, that is reinforced (combined) with a fibre or other reinforcing material with a sufficient aspect ratio (length to thickness) to provide a discernable reinforcing function in one or more directions. FRP composites are different from traditional construction materials such as steel or aluminum. FRP composites are anisotropic (properties apparent in the direction of the applied load) whereas steel or aluminum is isotropic (uniform properties in all directions, independent of applied load). Therefore, FRP composite properties are directional, meaning that the best mechanical properties are in the direction of the fiber placement.

1. The FRP Composites are different on the functions of type of fibers, such are: Glass

Fiber (G); Carbon Fibers (C). Aramid Fibers (A) or other types. The typical classification is presented in the Figure 4.

2.2. Development of Civil Engineering has been intimately connected to innovation in structural materials

Development of mud bricks reinforced with straw (Mesopotamia), the Figure 5. Reduction of construction to human scale.

Architecture with partition walls

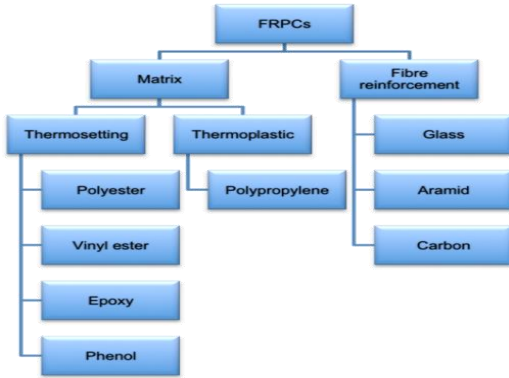


Fig. 4. Classifications of different types of FRP



Fig. 5- Reinforced with straw (Mesopotamia)

The development of FRP is on the functions of the properties, which will be the main parameters on the improving the conventional materials, such are concrete, steel; wood or other, presented in table 1.

Table 1- Properties of FRP different materials.

Property	E - Glass	Carbon	Aramid
Strength [MPa]	2350 - 4600	2600 - 3600	2800 - 4100
Elasticity modulus [GPa]	73 - 88	200 - 400	70 - 190
Strain at failure [%]	2.5 - 4.5	0.6 - 1.5	2.0 - 4.0
Density [g/cm ³]	2.6	1.7 - 1.9	1.4

3. Structural application of frp materials

The advantages of an FRP composites deck are lightweight, high strength and high performance, chemical and corrosion resistant, easy construction and handling, rapid project delivery, and in most cases, high quality shop fabrication. Its lightweight (88-171 kg/meter² without a wearing surface overlay) reduces the overall superstructure weight and foundation requirement. In areas of high seismic zones, a

reduced mass may be highly desirable. Although the composite materials are of high tensile strength, the current deck design is governed by stiffness requirements. The stiffness modulus of glass FRP composites is about one-fifth that of steel.

3.1. FRP Strengthening-Case Study–University of Prishtina-Kosovo

The restoration and preservation masonry buildings, including historic buildings and existing buildings is the need for strengthening and retrofitting of the masonry parts of the structures. In older approach design purposes masonry is considered as homogeneous material but in reality it shows very complex heterogeneous and anisometric characteristics. New method analyses are based on the mathematical models, but they need professional software and hardware for calculations. Research into the use of FRP's in masonry has been reasonably wide ranging, with the same issues in mind as with concrete. From the durability perspective, GRFP's have been examined and propose such a possible strengthening material in wall construction.

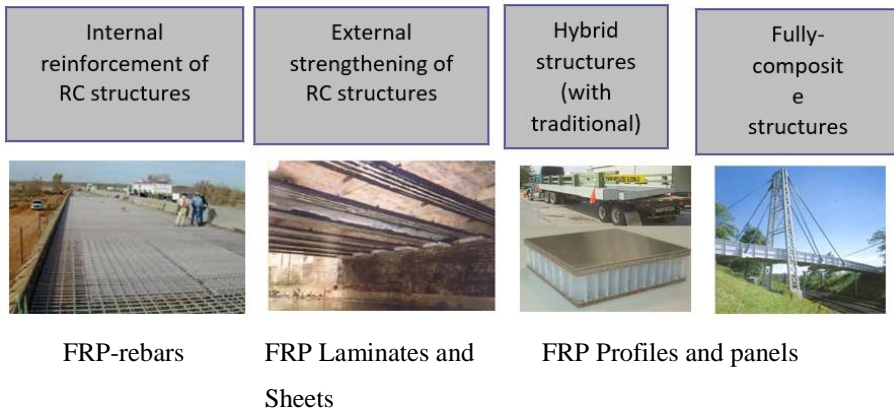


Fig. 6. Applications of FRP in Civil Engineering Structures

Case Study 1- Improvement the behavior and increase the bearing Capacity of Masonry Wall Structures

Case 1.1- with dimensions 100 x 100 x 12 cm, and to create the uniformity is just “closed” with steel frame profile U 140. The typical

sample is presented in fig. 7a; and 7b, such common sample without strengthening.

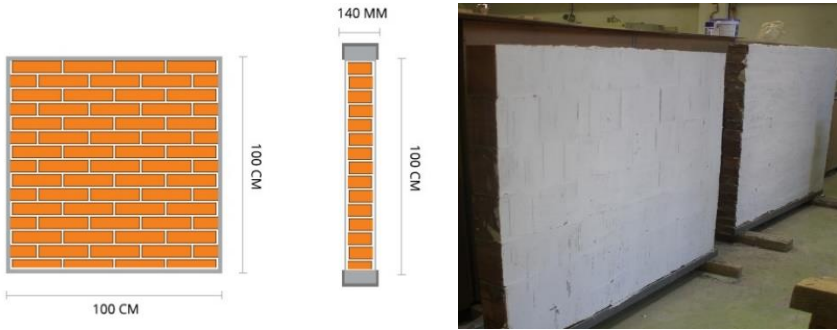


Fig.7a- Geometry of preparing wall for examinations **Fig.7b-** Prepared walls for testing

Case Study 1.1-wall strengthening with GFRP in diagonals is presented in the Figure 8.

Case Study 1.2-wall strengthening with mortar layer, is presented in the Figure 9.

In the Case Study 1.2 and Case Study 1.3, we apply the strengthening using the FRP in different domains, such as: FRP Glass Fibers and Polymer Mortar.



Fig. 8- Strengthening wall with GFRP



Fig. 9- Strengthening wall with layer of mortar

3.1.1 Experimental Setup and Procedure

Examinations and behavior the masonry wall are presented in the Figure 10 and 11.



Fig.10-Failure mode and delamination of GFRP

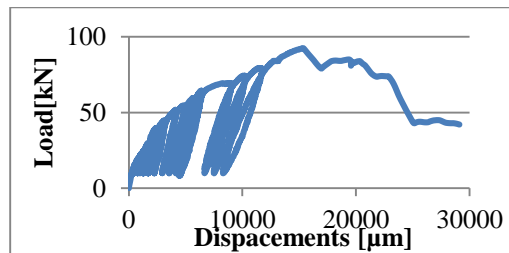


Fig. 11. Bearing capacity under Cyclic Loads

- **Study Case 2- Comparison the Concrete Beams behavior Reinforced with GFRP and Conventional steel bars**

Concrete beams reinforced with glass fiber-reinforced polymer (GFRP) bars exhibit large deflections and crack widths compared to concrete members reinforced with conventional steel. Current design methods for predicting deflections under the loading and crack widths developed for concrete structures reinforced with steel may not be used for concrete structures reinforced with GFRP, except some parameters. GFRP rebar, as alternative material, are used to reinforcement of the beams with different diameter. In our case the diameter of GFRP was $\text{Ø}6$ mm and $\text{Ø}10$ mm, always in comparison with conventional steel bars, $\text{Ø}10$ mm. In scope of detail behavior of GFRP, the samples are

examined and the properties of materials are presented in Table 2 and in Figure12.

Table 2. *Properties of examined samples*

Sample	Type	Nominal diameter(mm)	Modulus of Elasticity (GPA)	Tensile Strength (N/mm ²)
“1” Ø6 mm	GFRP	6.05	47.55	1022.1
“2” Ø10 mm	GFRP	10.05	38.45	1194.3
“3” Ø10mm	Conventional	10.00	200	585.5

Case Study 3- Reinforcement Concrete Beams with Polypropylene fibers and effects in Flexural Behavior

Benefits from using the fibers in concrete are multidimensional and we are focused in some of improving parameters in concrete: flexural behavior; serviceability, crack control. The amount of fibers added, and plays a great role for durability. As of today, there exist no generally accepted design and analysis procedures, and if the technique with fibers is to move forward, there is a need for development of such methods.

The effect of using the fibers is judged by the flexural toughness obtained by load-deflection curves. The flexural toughness of concrete depends on different types of fibers in use. Its toughness will be represented in the behavior of RC members at failure. Sometimes, it is difficult to use the flexural toughness to judge the behavior of concrete structures under service load.

Three sets or night beams are prepared with dimensions 150x150x600 mm, were each of set presented the different constituent:

Set “1”- Without reinforced or without fibers-such etalon set

Set “2” using the Polypropylenes fibers in percent of 0.5 %, and

Set “3” using the Steel Fibers in percent 0.5 %
 In all cases the loading was static or repeated



Fig. 12. Examinations of mechanical properties of GFRP bars

Comparison the structural behavior for serviceability (such as maximum deflections and accelerations) shall be chosen with due regard to the intended function of the structure. Serviceability shall be evaluated using appropriate load combinations for the serviceability limit states identified and used the different types of fibers, presented in Figure 13.

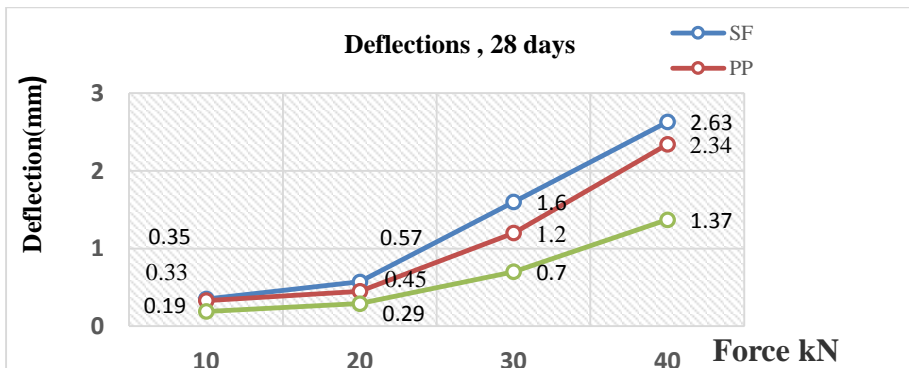


Fig. 13. Deflections behavior for three sets, examined in 28 da

4. Conclusions

The development of Civil Engineering has been intimately connected to the innovation in structural materials. FRP composites are promising materials, presenting several advantages over traditional materials for both new construction and rehabilitation: strength, lightness, ease of application, durability under aggressive environments and low maintenance. CFRP strengthening systems are an already well-established “standard” solution for RC strengthening, with several advantages over alternative techniques. The limitations of other FRP materials are the motivation for seeking “material adapted” structural solutions, the main goal of the ongoing research projects at IST.

References

- [1] Lawrence C. Bank: Composites for Constructions-Structural Design with FRP Materials; John Willey&Sons, 2006,USA.
- [2] L. C. Bank: Properties of FRP reinforcement for concrete- In fiber-reinforced-plastic (FRP) reinforcement for concrete structures: Properties and applications. Developments in civil engineering, ed. A. Nanni, 42, 59–86. Amsterdam: Elsevier ,1993.
- [3] S. Kocaoz,V.A. Samaranayake,A. Nanni: Tensile characterization of glass FRP bars; Composites Part B: Engineering; 2005, 36, 127-134.
- [4] Crisafulli.F.J. (1997) “Seismic Behavior of Reinforced Concrete Structures with Masonry Infill”, PhD Thesis. University of Canterbury, New Zealand.
- [5] C. Krasniqi. (2016) “Behavior the Masonry Structures under Seismic Loads”, PhD Thesis. Polytechnic University Tirana, Albania.
- [6] ACI Committee 440. Report on fiber-reinforced polymer (FRP) reinforcement for concrete structures. ACI 440R -07, American Concrete Institute, Farmington Hills, MI ,2007.
- [7] Arduini,M.,Nanni,A., Parametric study of beams with bonded FRP reinforcement; ACI Structures,1997, 94, 493-501.
- [8] Anshul Jain, Abhishek Kumar Singh, Deependra Singh, A. Sanjay Jain. Effects of glass fiber and Polypropylene fiber on the properties of concrete. International Journal of Advanced Scientific and Technical Research, 2013, 2, 594-604.
- [9] N. Kabashi; Materialet polimere dhe bituminoze, Course Lecture, UP, 2006.

- [10] N. Kabashi, A. Dautaj, C. Krasniqi; Behavior the Concrete Columns strengthening with the Carbon Polymer Fibers under Centric Loads; Journal of Civil Engineering and Constructions, 2015, 4, 65-73.
- [11] Kabashi N., Krasniqi C., Nushi V. Analysis and Behavior the Concrete Columns Strengthening with the Carbon Polymer Fibers, Journal of Civil Engineering and Architecture. 2014, 2, 317-322.
- [12] Kabashi N, Krasniqi C, Muriqi A., Flexure behavior of Concrete Beams Reinforcement with Polymer Materials, Advance Materials Research, 2013, 687, 472-479.

GARA E NANOVELTURAVE – NJË STUDIM TEORIK PËR NANOVELTURËN NIMSMANA

Avni Berisha*

1. Hyrje

Për të vënë në pah arritjet e mëdha në kiminë organike-sintetike, eksperimentimin në nanoshkallë si dhe për ta bërë më të qasshme e për të nxitur bashkëpunimin shkencor në këtë fushë u zhvilluan nanogara. Kjo garë e parë e llojit të vet – konstruktimi dhe manipulimi / garimi i veturave në nanoshkallë nxitu kureshtjen jo vetëm të shkencëtarëve nga kjo fushë, por edhe të publikut të gjerë, duke u bërë pikë fokusi i mediave të ndryshme. Në këtë garë, e cila u zhvillua në qytetin Tulus të Francës në vitin 2017, morën pjesë 6 grupe të ndryshme të garuesve nga vende të ndryshme të botës [1]. Pjesëmarrësit e garës kanë pasur si cak të sintetizojnë një nanoveturë dhe ta vozisin atë mbi sipërfaqen e metalit (ari me orientim kristalografik 111) në temperaturën 5K, duke përdorur majën e mikroskopit me skanim efekti tunelor (STM - Scanning Tunnelling Microscope) në një shteg me gjatësi 100 nm. Vënia në lëvizje e nanoveturës ishte realizuar përmes gradientit të fushës elektrike të induktuar nga maja e STM apo rrymat e tunelimit elektronik joelastik [1]–[3]. Secili grup konstruktui makinën e tyre duke përdorur strategji të ndryshme sintetike nga ato më të thjeshtat deri te reaksionet komplekse të cilat deri në sintezën e nanoveturës shpesh marrin kohë rreth 6 muaj. Dinamika molekulare paraqet një metodë të simulimit atomistik e cila, përveç qëllimeve tjera, përdoret edhe për të marrë informata që mundësojnë sjelljen strukturale-dinamike për një numër të gjerë fenomenesh në cilat ndodhin në materialet nanoskopike (nga metalet e deri te biomolekulat) [4], [5]. Kjo metodë shpreh forcat ndërvepruese ndërmjet atomeve duke përdorur potencialet ndëratomike

* Universiteti i Prishtinës “Hasan Prishtina”, Fakulteti i Shkencave Matematike-Natyrore, Departamenti i Kimisë, 10000 Prishtinë, Republika e Kosovës.
E-mail: avni.berisha@uni-pr.edu.

e duke përcjellur trajektoren e atyre atomeve kur ata lëvizin ndaj atomeve fqinjë përmes aplikimit të Ligjit të dytë të Njutnit [6] [7]. Ndër veturat për të cilën kemi shfaqur interesim në punën tonë është vetura e grupit NIMSMana (National Institute for Materials Science dhe International Center for Materials Nanoarchitectonic) - e sponsorizuar nga TOYOTA. Në fakt vetura e tillë është një dimer binaftilik. Komponentet naftilike janë të ndërtuara nga dy cikle aromatike, ku secila nga këto cikle në fakt paraqesin pedalet e nanoveturës NIMSMana. Edhe pse janë të limituara dhe nuk janë tërësisht fleksibile, rrafshet e unazave naftile mund të fluktuojnë rreth lidhjes kimike duke shpirë në lëvizje e cila gjason me atë të shumëkëmbëshit [2] .

Sinteza e kësaj veture ishte realizuar në mënyrë relativisht të lehtë. Përzierjes së (R)-(+)-1,1'-bi(2-naftolit) (1.00 g, 3.49 mmol) në aceton të tharë (100 mL) i është shtuar 1,2,4,5-tetrakis(bromometil)benzeni (715 mg, 1.59 mmol) dhe ajo është refluktuar 24h. Përzierja është ekstraktuar me diklormetan (2 x 200 ml) dhe është përqendruar nën vakum. Materiali më tej është purifikuar përmes kromatografisë në kolonë me silikat gel (eluenti: CH₂Cl₂/heksan), duke dhënë dimerin e pastër binaftil (410 mg, 37%). Komponenti i tillë më tej është pastruar përmes sublimimit (< 300 °C) [1], [2], [8].

2.1 Analiza konformacionale

Gjetja e modelit molekular me energji më të ulët i kësaj nanoveture është realizuar përmes modulit Conformer në Material Studio 7.0. (Figura 1). Llogaritjet marrin parasysh rrotullimin e këndeve (torzionale) në vlera të ndryshme dhe llogaritjen e energjisë së sistemit në çdo hap të tillë të ndryshimit. Metoda e kërkimit të konformereve ka përfshirë Metodën e mostrimit të rastësishëm (Random Sampling), duke përdorur fushën e forcave Dreidding [6] .

Dinamika molekulare është realizuar duke përdorur bashkësinë kanonike NVT (temperaturë konstante, vëllim konstant) në temperaturën 5 K (temperaturë e përdorur në nanogarë), me përdorim të fushës së forcave COMPASS II [7]. Llogaritjet janë realizuar në hapin 1fs me kohëzgjatje totale të simulimit 300 ps (300000 hapa).

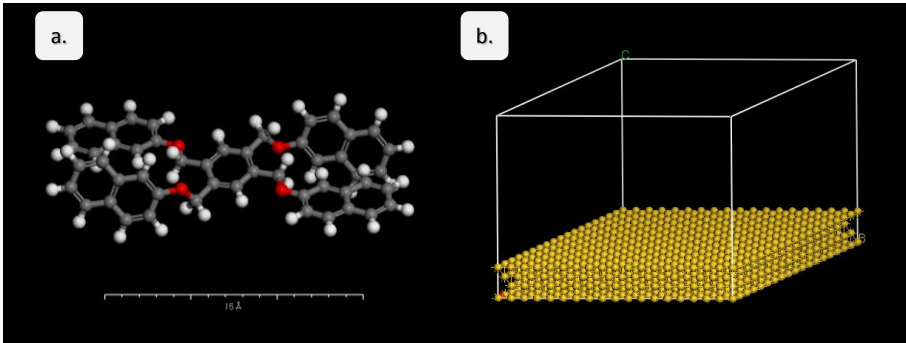


Fig. 2. Modelet e optimizuara (fusha e forcave COMPASS II, llogaritje të mekanikës molekulare): (a.) modeli i nanoveturës NIMSMana [dimenzionet: 9.459 x 20.691 Å, $C_{50}H_{38}O_4$] dhe (b.) model i kubit të Au (111), Au_{1296} . Ngjyrë hiri: atomet e C, ngjyrë të bardhë: atomet e H, ngjyrë të kuqe: atomet O dhe ngjyrë të verdhë atomet e Au.

Temperatura e sistemit gjatë llogaritjeve është mbajtur konstante me anë të termostatit Berendsen.

2.4. Funkzioni i shpërndarjes radiale

Funksioni i shpërndarjes radiale (Radial Distribution Function - RDF) [7], [9] jep probabilitetin e gjetjes së molekulës në një distancë r nga atomet e sipërfaqes së modelit përkatës. Llogaritet përmes ekuacionit:

$$g(r) = \frac{(n(r))}{2\pi r \Delta r \rho} \quad (1)$$

ku r (Å) paraqet distancën nga sipërfaqja e modelit, $n(r)$ numri i normalizuar në kohë i atomeve në sipërfaqen $r \pm \Delta r$, ρ paraqet numrin e densitetit në sistem.

3. Rezultatet

Pas gjenerimit të konformerit me energji më të ulët (Figura 1), fillimisht janë realizuar simulimet e llojit Monte Carlo në sipërfaqen e Au (111) (Figura 2b) të cilat jo vetëm që japin gjeometrinë finale të energjisë më të ulët të nanoveturës mbi sipërfaqen e Au, por ato mundësojnë edhe të shikohet shpërndarja e energjive dhe e pozitave më të favorshme të adsorbimit të kësaj nanoveture mbi sipërfaqen e tillë, gjë që paraqet interesat e veçantaë në përzgjedhjen e mundshme paraprake të: a) dizajnit të nanovetures dhe b) përzgjedhjes së sipërfaqes metalike për garim.

Nga figura 3, shohim se interaksioni me sipërfaqen i kësaj molekule shpie në një rang relativisht të gjërë të vlerave të energjive (nga -212 deri -270 kcal/mol), por shpërndarja me probabilitet më të shprehur është në -258 kcal/mol, vlerë e energjisë e cila paraqet absorbimin e nanoveturës NIMSMana mbi sipërfaqen Au(111) në temperaturën 5K.

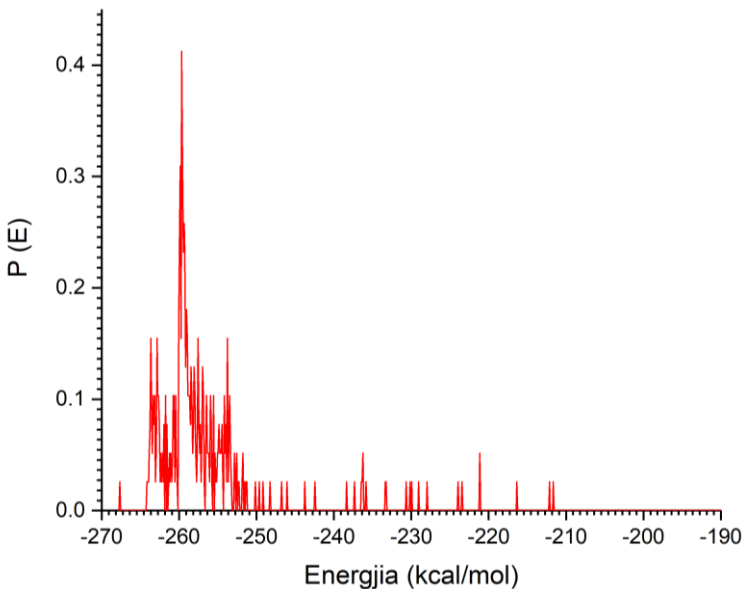


Fig. 3. Shpërndarja e probabilitetit të energjive të adsorbimit gjatë interaksionit të NIMSMana me sipërfaqen Au(111) e fituar nga llogaritjet MC (fusha forcave COMPASS II, 5K).

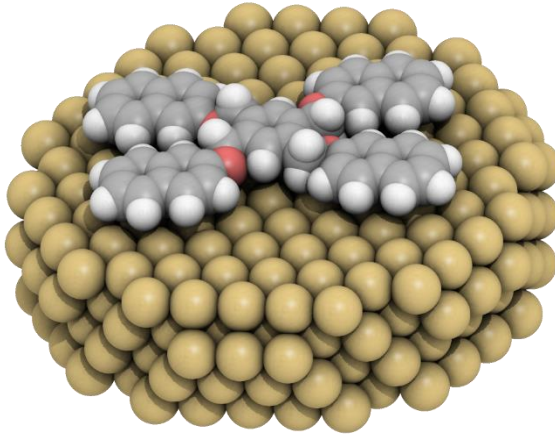


Fig. 4. Pozita me energji më të ulët e NIMSMa e fituar përmes llogaritjeve MC (T=5K, fusha e forcave COMPASS II, termostati Berendsen)

Dallimi i vetëm ndërmjet gjeometrive të NIMSMa nga llogaritjet MC dhe MD mbi sipërfaqen e Au(111) është pozicionimi i grupi $-O-CH_2-$, grup i cili mundëson fluktuacionet e kësaj molekule mbi sipërfaqen në fjalë. Nga rezultate e konformacionit me energji më të ulët të marrë nga llogaritjet MD, shohim se nanovetura mbi sipërfaqen e Au (111) (Figura 5) është e adsorbuar në mënyrë planare, gjë që është interesante kur marrim parasysh faktin që ky nuk paraqet konfiguracionin me energji minimale të kësaj molekule në rastin kur ajo gjendet e lirë në vakum (shikoni figurën 1 për krahasim, planet naftile nuk janë në rrafsh me planin e unazës benzile).

Mundësia që të kemi rastin e tillë rrjedh nga kompensimi i energjisë totale si pasojë e energjisë së lartë të absorbimit të saj mbi këtë substrat (e konfirmuar nga llogaritjet MM e po ashtu edhe nga llogaritjet MC, figura 3). Në figurën 6 kemi paraqitur analizën RDF të atomeve të ndryshme të NIMSMa nga plani i sipërfaqes së Au përgjatë gjithë kohëzgjatje së simulimit 300 ps.

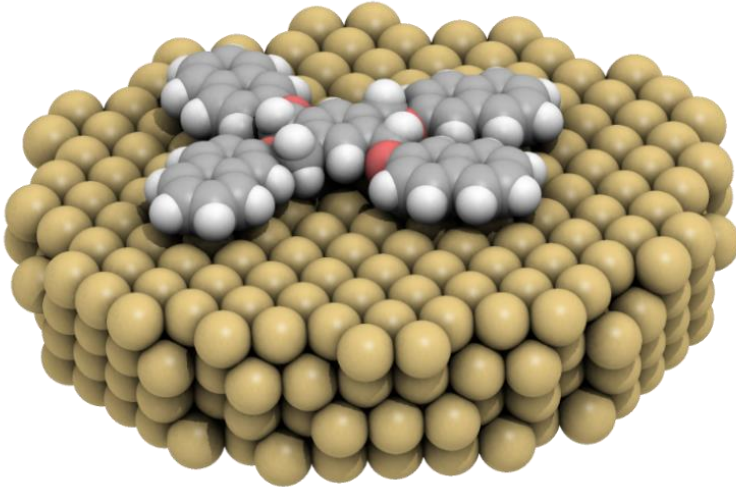


Fig. 5. Pozita me energji më të ulët e NIMSMana e fituar përmes llogaritjeve MD ($t=300\text{ps}$, $T=5\text{K}$, fusha e forcave COMPASS II, termostati Berendsen).

Nga vlerat RDF shihet që gjatë kohës së simulimit MD atomet e C nga unaza benzile në të shumtën e kohës gjenden në distancën më larg se ato naftile, prania e një densiteti të vogël të tyre në distancën rreth 2 \AA sigurisht lidhet me fluktacionin e unazës gjatë kërkimit të energjisë minimale mbi sipërfaqen Au(111). Atomi i oksigjenit nuk prek fare sipërfaqen e arit pasi që distanca e tij nga sipërfaqja është relativisht e madhe, rreth 2.6 \AA , krahasuar me atomet C të unazave benzile apo naftile. Kontakti i atomeve të hidrogjeneve (shkaku i rradisit më të vogël van der Walsian 120 pm , në krahasim me atomin e karbonit 170 pm) ndodh në distance më të largët se sa ai me atomet e karbonit. Nga të dhënat e tilla, marrë parasysh edhe gjeometrinë e adsorbimit të NIMSMaana (Figura 5 dhe 6) arrijmë në konkluzion se për interaksionin sorbtiv me sipërfaqen e Au(111) përgjegjës në shkallën më të madhe janë atomet e karbonit.

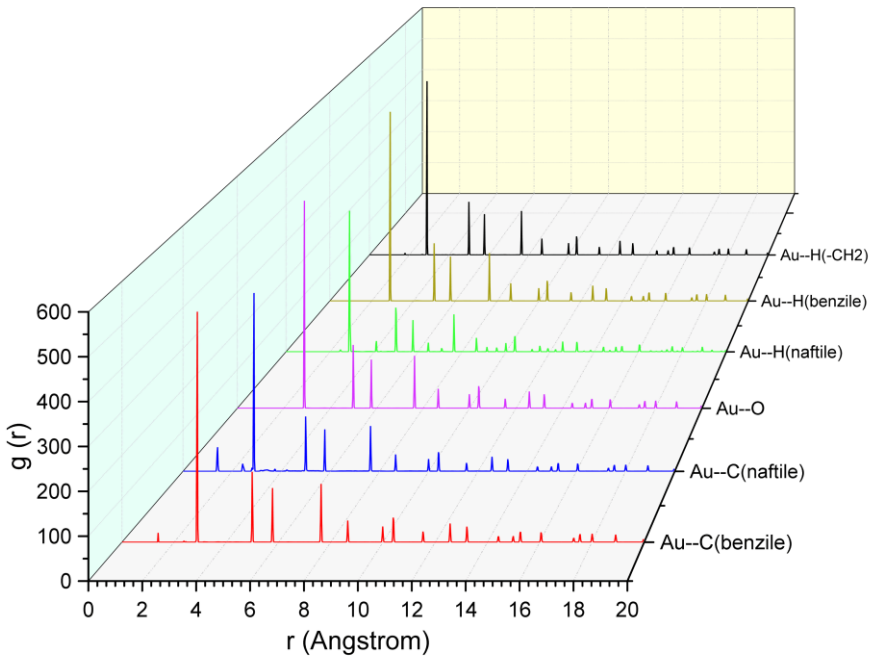


Fig. 6. Largësia e atomeve të ndryshme të NIMSMana nga sipërfaqja e Au(111) e analizuar përmes funksionit të shpërndarjes radiale për të gjitha pozat e trajektores MD ($t=300\text{ps}$, $T=5\text{K}$, fusha forcave COMPASS II, termostati Berendsen).

4. Përfundimi

Interaksioni i nanoveturës NIMSMana mbi sipërfaqen e arit është studiuar përmes simulimeve Monte Carlo dhe dinamikës molekulare. Rezultatet e fituara tregojnë se në temperaturën 5K energjia e adsorbimit të nanoveturës është 258 kcal/mol (vlerë e cila tregon se kemi kemisorbim). Nga simulimet MD kemi kuptuar që kontribut kryesor në vlerën e tillë të energjisë së adsorbimit kanë atomet e karbonit në cilat gjenden të vendosura në plan mbi sipërfaqen e Au(111). Shpërndarja e energjive të adsorbimit tregon se shkak i fleksibilitetit të lidhjet njëfishme të cilat urëzojnë unazën benzilike me ato naftalike, në fakt është e mundur lëvizja e kësaj strukture mbi sipërfaqe, sepse kjo ia jep mundësinë e fluktuimit. Studimi i këtillë

është me interes të veçantë pasi mundëson predizajnimin e molekulave para garimit të tyre.

Falënderim: Autori falënderon Ministrinë e Arsimit, Shkencës dhe Teknologjisë (MASHT) në mbështetjen e tyre për projektin nr.2-5069, nga ku është mundësuar qasja në stacionin e punës me performancë të lartë me të cilin janë realizuar llogaritjet në këtë hulumtim.

Bibliografia

- [1] H.-P. Jacquot de Rouville, C. Kammerer, and G. Rapenne, “From the Synthesis of Nanovehicles to Participation in the First Nanocar Race—View from the French Team,” *Molecules*, **2018**, 23, 612.
- [2] G. J. Simpson, V. García-López, P. Petermeier, L. Grill, and J. M. Tour, “How to build and race a fast nanocar,” *Nat. Nanotechnol.*, **2017**, 12, 604–606.
- [3] F. Eisenhut, C. Durand, F. Moresco, ... J. L.-T. E. P., and undefined **2016**, “Training for the 1st international nano-car race: the Dresden molecule-vehicle,” *epjap.org*.
- [4] A. Hospital, J. R. Goñi, M. Orozco, and J. L. Gelpí, “Molecular dynamics simulations: advances and applications.,” *Adv. Appl. Bioinform. Chem.*, **2015**, 8, 37–47.
- [5] E. Paquet and H. L. Viktor, “Molecular Dynamics, Monte Carlo Simulations, and Langevin Dynamics: A Computational Review,” *Biomed Res. Int.*, vol. 2015, 1–18.
- [6] S. L. Mayo, B. D. Olafson, and W. A. Goddard, “DREIDING: a generic force field for molecular simulations,” *J. Phys. Chem.*, 1990, 94, 8897–8909.
- [7] H. Sun, Z. Jin, C. Yang, R. L. C. Akkermans, S. H. Robertson, N. A. Spenley, S. Miller, and S. M. Todd, “COMPASS II: extended coverage for polymer and drug-like molecule databases,” *J. Mol. Model.*, **2016**, 22, 47.
- [8] D. Ishikawa, T. Mori, Y. Yonamine, W. Nakanishi, D. L. Cheung, J. P. Hill, and K. Ariga, “Mechanochemical Tuning of the Binaphthyl Conformation at the Air-Water Interface,” *Angew. Chemie Int. Ed.*, 2015, 54, 8988–8991.

- [9] M. D. Hanwell, D. E. Curtis, D. C. Lonie, T. Vandermeersch, E. Zurek, and G. R. Hutchison, "Avogadro: an advanced semantic chemical editor, visualization, and analysis platform," *J. Cheminform.*, **2012**, 4, 17.

APPLICATION OF Ti/IRO₂-RUO₂ AND BDD FOR THE DEGRADATION OF ORGANIC POLLUTANTS IN WATER MEDIA

Flamur Sopaj;^a Fetah Podvorica^a and Mehmet Oturan^b

Abstract

Electrochemical methods for polluted water treatment are being studied widely as they offer a clean and effective way for organic chemicals destruction. Electrochemical degradation of organic pollutants is brought about in two main ways; direct oxidation of molecules on the anode surface (mostly by hydroxyl radicals created on it), and indirect oxidation by hydroxyl radicals produced from Fenton's reagent ($\text{H}_2\text{O}_2 + \text{Fe}^{2+}$) which is generated in situ. The second way is called the electro-Fenton process. In both cases the process is performed in an electrolytic cell which is equipped with given electrodes. Since an electrolytic process is in consideration, it is obvious that the material of electrodes plays a crucial role. In this work only the anode material will be discussed, namely composite materials Ti/IrO₂-RuO₂ DSA (dimensionally stable anode) and Ti/BDD (boron doped diamond) anodes.

DSA anodes are a group of anodes which are resistant to material loss during long time electrolysis at high current intensity. They are mixed metal oxides deposited on proper pure metal substrates such as titanium Ti. One method of preparation can be thermal decomposition of metal salts (Lyons and Floquet et al, 2011). Unlike carbon anodes

^a Chemistry Department of Natural Sciences Faculty, University of Prishtina, rr. "Nena Tereze" nr. 5, 10 000 Prishtina, Kosovo.

^b Université Paris-Est, Laboratoire Géomatériaux et Environnement (EA 4508), UPEM, 5 Bd Descartes, 77454 Marne-la-Vallée, Cedex 2, France. flamursopaj@gmail.com

that are destroyed during electrolysis the DSA anodes preserve their geometrical form and physical chemical properties. The DSA anode has been developed to catalyze chlorine production but it is used also in environmental electrochemistry (Sopaj et al, 2016) for the degradation of various water pollutants such as medicaments pesticides etc. BDD is a high overpotential oxygen evolution anode with outstanding oxidation power towards organic pollutants (Sopaj et al, 2016). It can be prepared by hot filament chemical vapor deposition method (HFCVD) (Perret et al, 1999).

It will be shown that Ti/IrO₂-RuO₂ DSA can be used for degradation of medicament pollutants in direct anodic oxidation as well as in electro-Fenton process, while BDD is the most successful material currently used for water pollutants removal in either electrochemical polluted water treatments.

Key words: Materials, anodes, preparation, pollutant, degradation.

Introduction

Among the methods newly developed for polluted water treatment, electrochemical advanced oxidation methods are being intensively studied, because of their high oxidation power towards organics and environmentally compatible character. There are two electrochemical methods for organic pollutants removal from water; anodic oxidation [1-4] and electro-Fenton [5-7]. Both techniques are performed in an electrolytic cell equipped with the given pair of electrodes. The solution containing the pollutant is put in the electrolytic cell, supporting electrolyte is added and finally an electrical current intensity is applied. The applied current generates the oxidants which oxidize organic matter in the solution.

Anodic oxidation [1] consists on direct organic pollutant oxidation on the surface of the anode by electron transfer, or by hydroxyl radicals $\cdot\text{OH}$ formed on its surface. Depending on the

supporting electrolyte added on the solution, mediated oxidation can also occur by species such as $S_2O_8^{2-}$ created by the oxidation of SO_4^{2-} , when Na_2SO_4 is used as supporting electrolyte.

Electro-Fenton [8] is also brought about in an electrolytic cell at pH 3, but in this case the cathode is of particular importance and also Fe^{2+} is added in the solution as a catalyst. Oxygen is reduced on the cathode to hydrogen peroxide H_2O_2 , then it reacts with Fe^{2+} and gives hydroxyl radicals $\cdot OH$ according to the reaction (1):



Hydroxyl radicals being highly oxidizing species, immediately react with organics transforming them in fragments (degrading them) and finally to CO_2 and H_2O (mineralizing them). Fe^{2+} is consumed in the reaction with H_2O_2 , but it regenerates on the cathode, reaction (3):



The regenerated Fe^{2+} enters again in the reaction with hydrogen peroxide to form hydroxyl radicals, and the process is repeated continuously during electrolysis.

The electrodes material obviously is one of the most important parameters in these processes. In this work two of them will be discussed, the composite materials DSA (dimensionally stable anode) Ti/IrO_2-RuO_2 and Ti/BDD (boron doped diamond) anode. Ti/IrO_2-RuO_2 is prepared by thermal decomposition of metals' salts [9], whereas BDD by hot filament chemical vapor deposition technique [10]. In this paper the efficiency of amoxicillin oxidation by anodic oxidation technique and sulfamethazine oxidation by electro-Fenton technique will be studied.

Materials and methods

Chemicals. Sulfamethazine (SMT) was a sigma Aldrich product $\geq 99\%$ purity and amoxicillin (AMX) ($\geq 97\%$ purity) was provided from Fluka. Methanol and phosphoric acid used in preparation of HPLC eluents, and Na_2SO_4 ($> 99\%$ purity) as supporting electrolyte were Sigma- Aldrich and Acros products.

Electrolytic system and analytical methods. Electro-Fenton and anodic oxidation processes were carried out in an electrolytic cell containing a carbon felt cathode of dimensions 23 x 6 x 0.5 cm and the corresponding anode of 2 x 24 cm². The electrolysis of the SMT and AMX solutions were performed with a Hameg HM8040 triple power supply at constant current, in a cylindrical glass cell of 300 mL for electro-Fenton and 250 mL for anodic oxidation, with magnetic stirring.

Oxidation of SMT was carried out at room temperature at pH = 3 for the case of electro-Fenton. The experiments were performed under current-controlled electrolysis conditions, at various constant current intensities. The analysis of SMT and AMX during electrolysis were performed with HPLC, and the total organic carbon removal with a TOC-V_{CSH}.

Results and discussion

In the Figure 1 is presented the degradation of amoxicillin (AMX) by anodic oxidation under different current intensities, using Ti/IrO₂-RuO₂ – Cf (carbon felt) couple of electrodes. The increase of current intensity has resulted in quicker AMX degradation. This is because at higher current intensities more hydroxyl radical are generated on the anode surface and also more S₂O₈²⁻ is produced from SO₄²⁻ oxidation. Similarly, the increase in current intensity results in higher removal of total organic carbon (TOC), only here longer electrolysis process is performed. During TOC removal the organic substance is transformed to CO₂, H₂O and inorganic ions which emerge from molecule destruction when it contains heteroatoms. Thus, the

mineralization process is longer and more complicated than degradation, as it goes through intermediate generation and their subsequent oxidation until mineralization is reached. Anyhow, neither degradation nor mineralization amount of AMX are very high (40% degradation and 25% mineralization). This is because Ti/IrO₂-RuO₂ is low oxygen evolution overpotential material [11], which means that the oxidation of the organic substance takes place in competition with oxygen evolution.

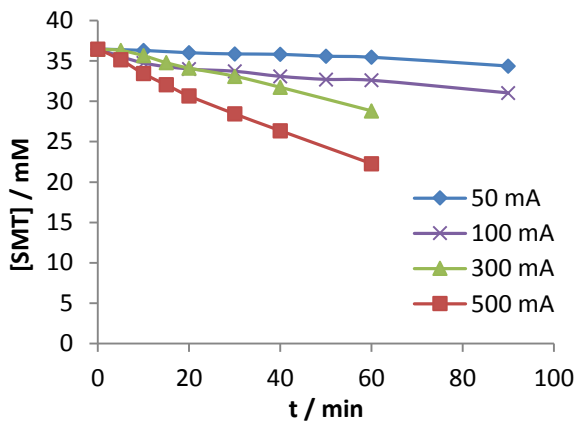


Fig. 1. Effect of current intensity on the degradation of AMX in the electrolytic cell Ti/IrO₂-RuO₂ - Cf. [AMX] = 0.1 mM, [Na₂SO₄] = 50 mM.

In contrast with anodic oxidation the organic substance degradation is very efficient when electro-Fenton is performed. Sulfamethazine (SMT) concentration falls to zero in 30 min when 400 mA is applied. Complete degradation is reached owing to the additional hydroxyl radicals generated in Fenton’s reaction, which are the main oxidizing species in these experimental conditions.

Similarly, the TOC removal is enhanced as a result of the high concentration of hydroxyl radicals produced by Fenton’s reaction.

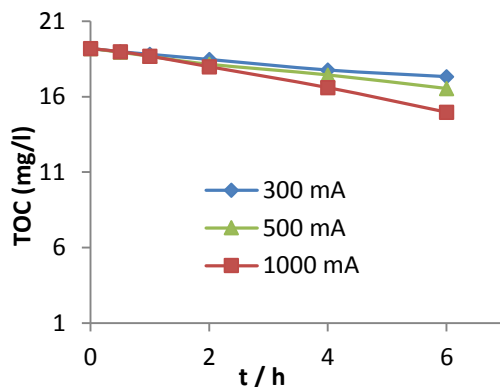


Fig. 2. Effect of current intensity on the mineralization of AMX in the electrolytic cell Ti/IrO₂-RuO₂ - Cf. [AMX] = 0.1 mM, [Na₂SO₄] = 50 mM.

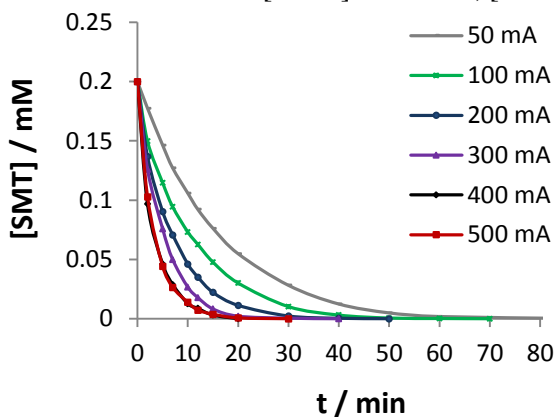


Fig. 3. Effect of current intensity on the degradation of SMT in the electrolytic cell Ti/IrO₂-RuO₂ - Cf. [SMT] = 0.2 mM, [Fe²⁺] = 0.2 mM, [Na₂SO₄] = 50 mM, pH = 3.

Figure 4 shows that total organic carbon is eliminated up to 93% under 500 mA. Further increase of current intensity caused the mineralization degree to lower because it favored the oxygen evolution reaction. Anodic oxidation of AMX with BDD anode was very much faster than that with Ti/IrO₂-RuO₂. It can be seen that complete degradation of AMX can be reached at 30 and 40 min at 500 and 300 mA, and even at 100 and 50 mA the degradation extent is almost quantitative.

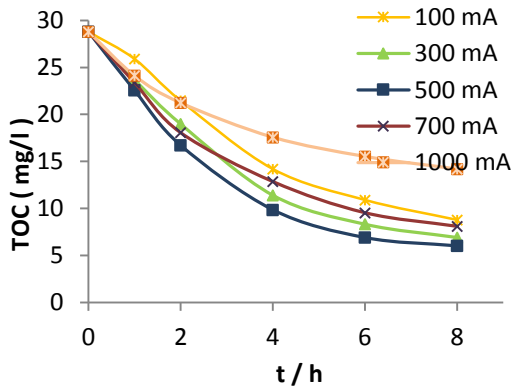


Fig. 4. Effect of current intensity on the mineralization of SMT in the electrolytic cell Ti/IrO₂-RuO₂ - Cf. [SMT] = 0.2 mM, [Fe²⁺] = 0.2 mM, [Na₂SO₄] = 50 mM, pH = 3.

Complete degradation can be achieved with BDD anode due to the higher amount of hydroxyl radicals generated on its surface, see Figure 5. This is possible due to high oxygen evolution overpotential on BDD, which is 2.5 V and also hydroxyl radicals are only physically adsorbed on its surface, thus free to react with organic matter.

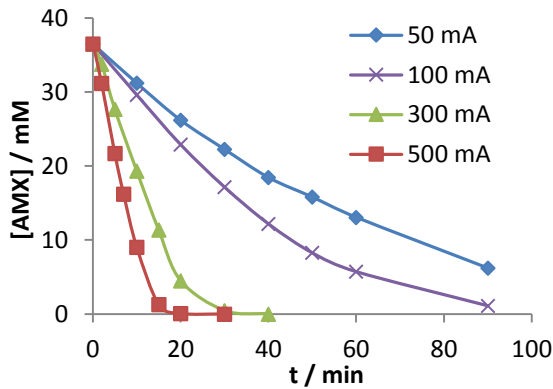


Fig. 5. Effect of current intensity on the degradation of SMT in the electrolytic cell BDD - Cf. [AMX] = 0.1 mM, [Na₂SO₄] = 50 mM.

The TOC elimination also is very effective with BDD, only the time required to attain complete removal is longer as shown in Figure 6.

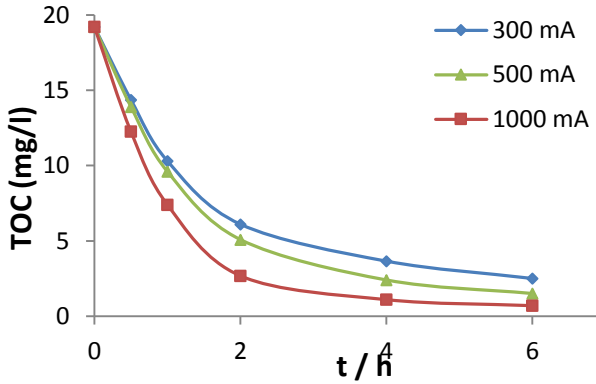


Fig. 6. Effect of current intensity on the mineralization of AMX in the electrolytic cell BDD - Cf. [AMX] = 0.1 mM, [Na₂SO₄] = 50 mM.

During the degradation of SMT with the electro-Fenton process using the BDD anode a similar trend was observed for different current intensities, Figure 7. The concentration of SMT decreased exponentially and the complete depletion of SMT for optimal current intensity was reached at about 30 minutes.

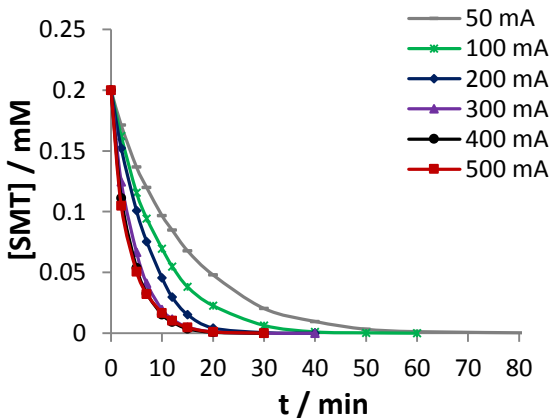


Fig. 7. Effect of current intensity on the degradation of SMT in the electrolytic cell Ti/IrO₂-RuO₂ - Cf. [SMT] = 0.2 mM, [Fe²⁺] = 0.2 mM, [Na₂SO₄] = 50 mM, pH = 3.

It is observed almost the same trend as with Ti/IrO₂-RuO₂, because the hydroxyl radicals created in the bulk solution prevail the whole degradation process, see Figure 8. So being the quantity of bulk hydroxyl radicals similar in both electrolytic systems, the degradation trend is also similar too.

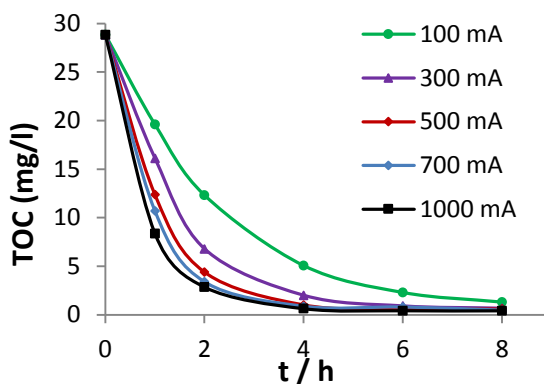


Fig. 8. Effect of current intensity on the degradation of SMT in the electrolytic cell Ti/IrO₂-RuO₂ - Cf. [SMT] = 0.2 mM, [Fe²⁺] = 0.2 mM, [Na₂SO₄] = 50 mM, pH = 3.

The mineralization of SMT with BDD is outstanding, almost all the TOC content of the solution is removed in 4 hours at 1000, 700, 500, and 300 mA. Unlike with Ti/IrO₂-RuO₂, even at 1000 mA the extent of TOC removal has not been lowered. Because of the high oxygen evolution overpotential, the oxygen evolution has not become significant enough to compete as much as to decrease the TOC removal. However, from 700 mA no significant TOC removal increase is observed, which means that oxygen evolution begins to be more intensive.

Conclusion

The experiments on the degradation and mineralization of AMX by anodic oxidation, have shown that Ti/IrO₂-RuO₂ anode is not very effective in organic pollutant oxidation. On the contrary, BDD showed great degradation and mineralization of AMX due to the high amount of hydroxyl radicals generated on its surface which oxidized the organic molecule. When electro-Fenton process was applied to degrade and mineralize the organic molecules, even in the case of Ti/IrO₂-RuO₂ the oxidation was very effective. In fact, this improvement of the oxidation efficiency occurs thanks to hydroxyl radicals generated from the Fenton's process. And obviously the BDD still was outstanding and could remove almost all the organic matter from the solution. Thus, both materials can be successfully used as anodes to degrade organic pollutants in water.

References

- [1] M. Panizza, G. Cerisola, Direct and mediated anodic oxidation of organic pollutants, *Chemical Reviews*, **2009**, 109, 6541-6569.
- [2] Anissa Dhaouadi, Lotfi Monser, Nafaâ Adhoum, Anodic oxidation and electro-Fenton treatment of rotenone, *Electrochimica Acta* **2009**, 54, 4473-4480.
- [3] C. Bock, B. MacDougall, The influence of metal oxide properties on the oxidation of organics, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, **2000**, 491, 48-54.
- [4] O. Simond, V. Schaller and Ch. Comninellis, Theoretical model for the anodic oxidation of organics on metal oxide electrodes, *Electrochimica Acta*, **1997**, 42, 2009-2012.
- [5] Flamur Sopaj, Nihal Oturan, Jean Pinson, Fetah Podvorica, Mehmet A. Oturan, Effect of the anode materials on the efficiency of the electro-Fenton process for the mineralization of the antibiotic sulfamethazine, *Applied Catalysis B: Environmental*, **2016**, 199, 331-341.
- [6] Beytul Balcia, Nihal Oturana, Richard Cherrierb, Mehmet A. Oturan, Degradation of atrazine in aqueous medium by electrocatalytically generated

- hydroxyl radicals. A kinetic and mechanistic study, *Water Research*, **2009**, 43, 1924 -1934.
- [7] Nihal Oturan, Morched Hamza, Salah Ammarb, Ridha Abdelhédi, Mehmet A. Oturan, Oxidation/mineralization of 2-Nitrophenol in aqueous medium by electrochemical advanced oxidation processes using Pt/carbon-felt and BDD/carbon-felt cells, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, **2011**, 661, 66–71.
- [8] Enric Brillas, Ignasi Sirés, Mehmet A. Oturan, Electro-Fenton process and related electrochemical technologies based on Fenton's reaction chemistry, *Chemical Reviews*, **2009**, 109, 6570-6631.
- [9] Michael E. G. Lyons and Stephane Floquet, Mechanism of oxygen reactions at porous oxide electrodes. Part 2—Oxygen evolution at RuO₂, IrO₂ and Ir_xRu_{1-x}O₂ electrodes in aqueous acid and alkaline solution, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2011**, 13, 5314–5335.
- [10] A. Perret, W. Haenni, N. Skinner, X.-M. Tang, D. Gandini, C. Comninellis, B. Correa, G. Foti, Electrochemical behavior of synthetic diamond thin film electrodes, *Diamond and Related Materials*, **1999**, 8, 820–823.
- [11] J. Xu. M. Wang, G. Liu, J. Li, X. Wang, The physical-chemical properties and electrocatalytic performance of iridium oxide in oxygen evolution, *Electrochimica Acta* **2011**, 56, 10223-10230.

FORMIMI I SHITESAVE ALKILE NË POLIMER PËR APLIKIME BIOMJEKËSORE

Dardan Hetemi;^{a,b} Fetah I. Podvorica;^b Frédéric Kanoufi;^a
Catherine Combellas^a and Jean Pinson^a

Abstrakt

Ky punim ka për qëllim përshkrimin e procedurës së vendosjes së molekulave organike në sipërfaqe të polimerëve. Strategjia mbështetet në devijimin e reaktivitetit të radikaleve arile (të fituara nga kripërat diazonium) dhe formimin e radikaleve alkile gjatë bashkëveprimit të këtyre radikaleve me alkil bromuret. Për këtë gjë përdoret kripa e 2,6-dimetil benzendiazoniumit, e cila për dallim prej kripërave tjera diazonium ka sjellje të veçantë falë pengesës sterike në pozitën orto të grupit diazonium dhe gjatë reduktimit elektorkimik të saj radikali 2,6-dimetilfenil edhe pse formohet për shkak të kësaj karakteristike nuk mund të lidhet në sipërfaqe. Këtu janë paraqitur edhe shembuj të aplikimit biomjekësor të filmave të veshur me anë të kësaj metode.

Fjalët çelës: Kripa e 2,6-dimetil benzen diazoniumit, alkil bromuret, devijimi i reaktivitetit të radikalit, polietileni dhe polimetilmetakrilati.

^a Univ Paris Diderot, Sorbonne Paris Cité, ITODYS, UMR 7086 CNRS, 15 rue J-A de Baïf, 75205 Paris Cedex 13, France.

^b Departamenti i Farmacisë, Fakulteti i Mjekësisë, Universiteti i Prishtinës “Hasan Prishtina”, Rr. “Dëshmorët e Kombit” p.n., 10000 Prishtina, Kosovë.
dardan.hetemi@uni-pr.edu.

Hyrje

Një prej arsyeve për modifikimin e sipërfaqeve të polimereve është ndryshimi i karakteristikave fiziko-kimike të tyre dhe kjo arrihet duke vendosur molekula (biomolekula/barna) të ndryshme në sipërfaqe të tyre me ç' rast u jep atyre karakteristika të veçanta si dhe përdorim të caktuar në organizmat e gjallë. Ekzistojnë metoda të ndryshme për modifikimin e sipërfaqeve të polimerive, ku ndër të tjera përmendim metodat e modifikimit direkt dhe më të njohurat janë ato me rrezatim me plazmë [1], si dhe modifikimi i polimerëve i ashtuquajtur "postpolimerizim" [2]. Kripërat diazonium janë po ashtu shumë të përdorura për modifikimin e sipërfaqeve të polimereve, si shembull konkret mund të përmendet modifikimi i sipërfaqes së polimetilmetakrilatit (PMMA) me radikale arile [3] të krijuara nga kripërat diazoniume dhe në këtë mënyrë mund të krijohen sipërfaqe hidrophile ose hidrofobe.

Në këtë punim ne e paraqesim një metodë të re të modifikimit të sipërfaqeve të polimereve me anë të grupeve alkile të krijuar nga kripërat diazoniume. Kjo strategji e veçantë përdoret për herë të parë në modifikimin e sipërfaqeve të ndryshme, duke shfrytëzuar shkëputjen e atomit të H [4]. Polimeret e përdorura janë polietileni (PE) dhe polimetilmetakrilati (PMMA). Kjo njëherit është një metodë elegante e modifikimit të këtyre dy lloje të polimereve me grupe të ndryshme organike, e cila para dy vitesh është publikuar në një revistë me recension ndërkombëtar.⁵

Pjesa eksperimentale

Si substrate janë përdorur polietileni dhe polimetilmetakrilati, të cilat paraprakisht janë pastruar në etanol për 480 s.

2,6-dimetilanilina (50 mM) është përzier me acidin 6-bromoheksanoik (100 mM) në isopentil nitritin e pastër me ç' rast formohet kripa e 2,6-dimetilbenzen diazoniumit. Kjo përzierje është vendosur në sipërfaqen e polimereve që janë ngrohur në temperaturë 60°C për 30 minuta. Pas modifikimit të sipërfaqeve të polimereve është bërë pastrimi i tyre në etanol, ujë dhe acetone në ultratingull për 480 s

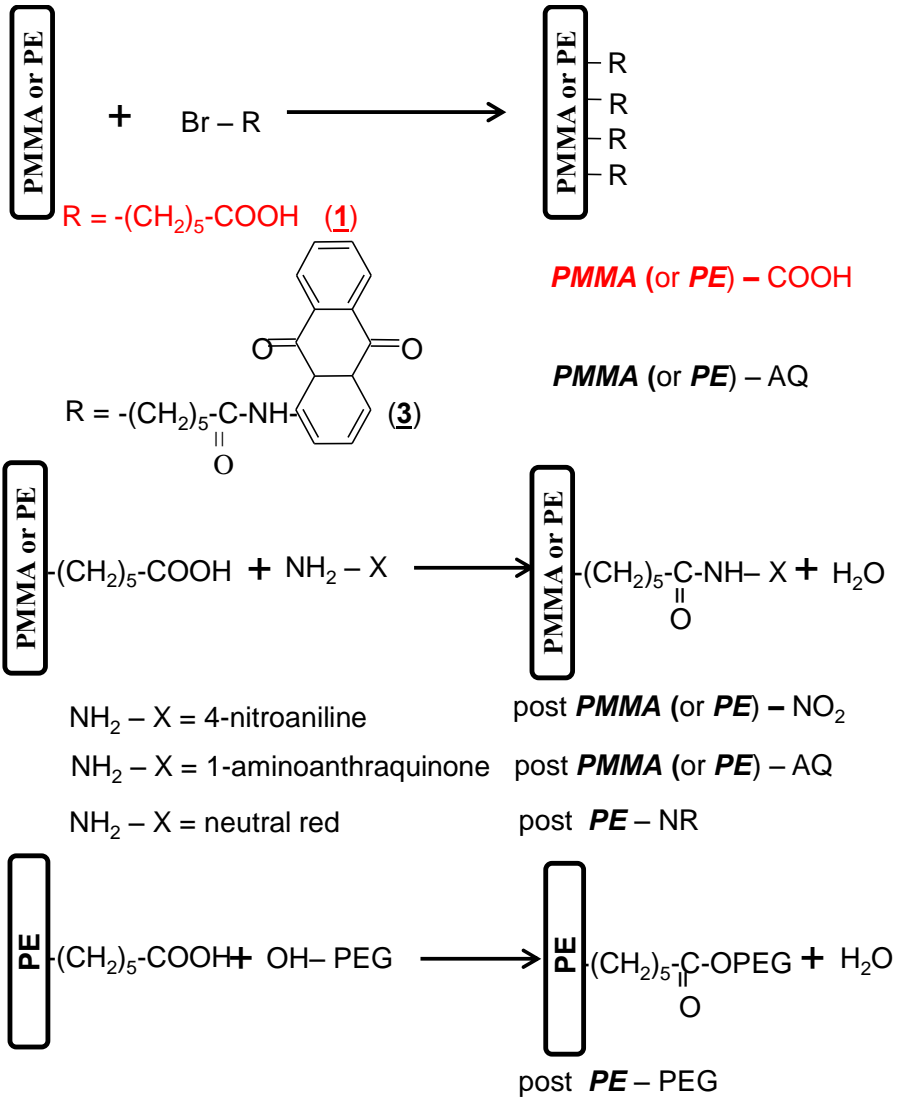
dhe pastaj është analizuar sipërfaqja e trajtuar për të provuar praninë e grupeve alkile në të.

Rezultatet dhe diskutimet

Sinteza e kripës së 2,6-dimetilbenzen diazoniumit nga përzierja e anilinës dhe isopentil nitritit mundëson gjenerimin e kripës dhe përdorimimin e saj aty për aty (in situ) për krijim të radikaleve 2,6-dimetilfenil pas ngrohjes në temperaturë 60°C. Detajet rreth këtij reaksioni mund të gjenden në artikullin e publikuar në Langmuir. [5] Këto radikale për shkak të pamundësisë për t'u lidhur me sipërfaqe të polimerit e për shkak të pengesave sterike reagojnë me acidin 6-bromoheksanoik, me ç'rast këtij komponimi ia shkëputin atomin e bromit dhe e krijojnë radikalën e acidit heksanoik i cili lidhet për sipërfaqe të polimerit dhe krijon shtresa të këtij acidi karboksilik të lidhura me anë të karbonit të 6-të të vargut të drejtë të acidit heksanoik. [5] Shtresa e tillë i ka grupet karboksilike (COOH) të lira dhe në këtë mënyrë pas aktivizimit të këtij grupi ka mundësi që të lidhë molekulat e ndryshme të cilat kanë grupe amine përmes krijimit të lidhjeve amide. Në mënyrë skematike i tërë reaksioni që zhvillohet duke përdoruar molekula të ndryshme si nitroanilinë, aminoatrakinon etj., mund të shihet në vazhdim në **Skemën 1**, ku molekula e acidit heksanoik, e cila lidhet për sipërfaqe $-\text{CH}_2(\text{CH}_2)_4\text{COOH}$ është shkruar me R. [5] Në këtë skemë shihet përveç modifikimit të sipërfaqeve të polimereve edhe postmodifikimi i tyre, duke krijuar lidhjen amide në mes të grupit karboksilik dhe amineve të lartpërmendura. Për të vertetuar praninë e këtyre platformave të materialeve kompozite, shtresa e krijuar është karakterizuar me metoda të ndryshme si me spektroskopinë Infra të kuqe (IR), spektroskopinë e rrezeve X (XPS) por dhe me matjen e këndit të pikës së ujit për të treguar ndryshimin e vetive hidrofobe të polimerit pas modifikimit. [5]

Në këtë punim jemi fokusuar në aplikimet e mundëshme që ka kjo metodë në përgjithësi dhe në veçanti në fushën e biomjekësisë. Ky përdorim konsiston në dy veçori të kësaj metode: i) vendosja e grupeve/biomolekulave të ndryshme në sipërfaqe dhe përdorimi

specifik i grupeve/biomolekulave të cilat kanë veprim të caktuar bakterostatik/baktericid apo në ndryshimin e hidrofilitetit të sipërfaqës.



Skema 1. Paraqitja skematike e tërë reaksioneve të mundshme që mund të ndodhin. [5]

Në vazhdim paraqesim efektin baktericid të nanogrimcave të argjendit. Në momentin kur ato vendosen në sipërfaqe e shfaqin këtë efekt, i cili mund të vërehet në figurën 1. Pllaka e Petrit që nuk është e modifikuar me grimca të argjendit lejon rritjen e bakteve përderisa pllaka e modifikuar me këto grimca shfaq efekt të lartë baktericid. Ideja e përdorimit të metodës sonë është që fillimisht të vendoset shtresa me grupe alkile dhe më pas në grupet funksionale të bëhet lidhja me grimca të argjendit. Vendosja paraprake e grupeve alkile mundëson fleksibilitet më të mirë për grimcat e argjendit.

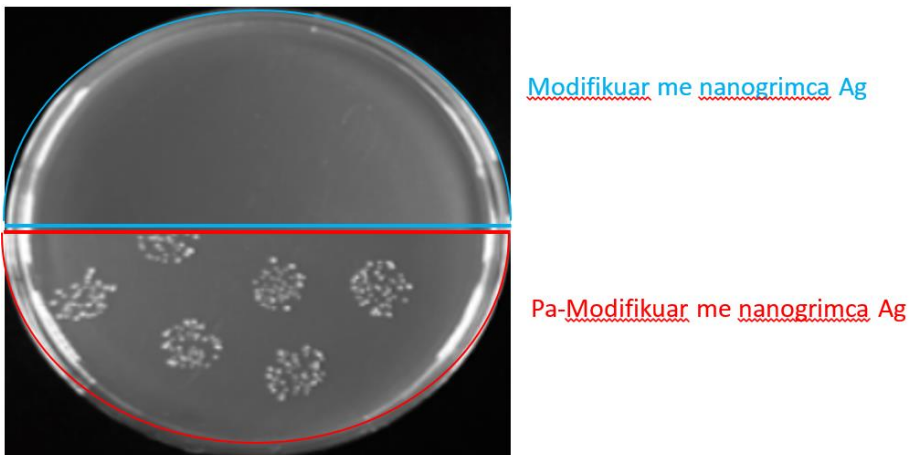


Figure 1. Paraqitje e pllakës së Petrit të modifikuara dhe të pamodifikuar me nanogrimca të argjendit. Kjo paraqitje mund të konsiderohet skematike vetëm për ta krijuar idenë se si duket pllaka e Petrit kur modifikohet me nanogrimca të argjendit të cilat posedojnë veprim baktericid.

Ne do të provojmë që të gjejmë mënyrën që nanogrimcat e argjendit t'i lidhim për sipërfaqe të cilat përbajnë grupe alkile dhe pastaj të testojmë veprimin baktericid të tyre. Një koncept i tillë mund të përdoret edhe për rastet tjera, si “Lab on Chip” p. sh. kur bëhet lidhja e polietilenglikolit në sipërfaqe të polimerit dhe kur sistemi i tillë përdoret in vivo që e pengon ngjitjen e proteinave në sipërfaqe, pra shfaq efektin “antibiofouling”. Në mënyrë të njëjtë do të tentojmë të bëjmë vendosjen e barnave të ndryshme në sipërfaqe të polimereve.

Përmbledhje

Ky punim paraqet procedurën e vendosjes së molekulave organike në sipërfaqen e dy polimereve më të përdorura PE dhe PMMA. Strategjia mbështetet në devijimin e reaktivitetit të radikaleve arile prej kripës së 2,6-benzendiazoniumit dhe pas reaksionit të tyre me alkil bromuret, me ç'rast formohen radikale të cilat lidhen për sipërfaqe të polimerit. Radikalet 2,6-dimetilfenile mund të shkëpusin atomin e halogjenit edhe prej alkil jodureve [6], duke gjeneruar radikal in alkil R^{\bullet} që është i aftë të ngjitet në sipërfaqe të karbonit. Shtresa alkile është e lidhur kimikisht me sipërfaqe. Besojmë që me këtë metodë mund të lidhen barna të ndryshme [7] dhe në këtë mënyrë të mundësohet aplikimi në mjekësi, përkatësisht në farmaci.

Bibliografia

1. Yoshida, S.; Hagiwara, K.; Hasebe, T.; Hotta, A. *Surf. Coat. Technol.* **2013**, 233, 99-107.
2. Guo, W.; Reese, C. M.; Xiong, L.; Logan, Ph. K.; Thompson, B. J.; Stafford, Ch. M.; Ievlev, A. V.; Lokitz, B. S.; Ovchinnikova, O. S.; Patton, D. L. *Macromol.* **2017**, 50, 8670-8677.
3. Chehimi, M. M.; Lamouri, A.; Picot, M.; Pinson, J. *J. Mater. Chem. C*, **2014**, 2, 356-363.
4. Berisha, A.; Combellas, C.; Kanoufi, F.; Pinson, J.; Ustaze, S.; Podvorica, F. I. *Chem. Mater.* **2010**, 22, 2962-2969.
5. Hetemi, D.; Medard, J.; Kanoufi, F.; Combellas, C.; Pinson, J.; Podvorica, F. I. *Langmuir*, **2016**, 32, 512-518.
6. Li, C. Halogen and chalcogen transfer chemistry in encyclopedia of radicals in chemistry, Biology and materials Vol. 2 (Eds.: C. Chatgililoglu, A. Studer), John Wiley and Sons, New York, **2012**, pp. 943-964.
7. Karnik, R., Gu, F., Basto, P., Cannizzaro, C., Dean, L., Kyei-Manu, W., Langer, R. and Farokhzad, O.C. *Nano Lett.*, **2008**, 8, 2906-2912.

MATERIALET KOMPOZITE

Tryezë shkencore

(6 prill 2018)

2019

Botues:

AKADEMIA E SHKENCAVE DHE E ARTEVE E KOSOVËS

Lektor:

Shfqet Riza

Redaktor teknik:

ASHAK

Realizimi kompjuterik:

ASHAK

Madhësia: 7.5 tabakë shtypi

Tirazhi: 200 copë

Formati: 16x24 cm

Shtypi:

Focus Print

Shkup

Katalogimi në botim – (CIP)

Biblioteka Kombëtare e Kosovës “Pjetër Bogdani”

541

Materialet kompozite : tryezë shkencore (6 prill 2018) =
Composite materials : scientific roundtable (6 April 2018) /
redaktor Fetah Podvorica. - Prishtinë : Akademia e Shkencave dhe
e Arteve e Kosovës : Seksioni i Shkencave të Natyrës, 2019. - 117
f. ; 24 cm.

1.Podvorica, Fetah

ISBN 978-9951-26-008-4