

Reološka i toplinska svojstva PEG/nano-SiO₂ kompozita

Kuvek, Korina

Master's thesis / Diplomski rad

2024

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **University of Zagreb, Faculty of Chemical Engineering and Technology / Sveučilište u Zagrebu, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije**

Permanent link / Trajna poveznica: <https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:149:310578>

Rights / Prava: [In copyright](#)/[Zaštićeno autorskim pravom.](#)

Download date / Datum preuzimanja: **2025-02-20**



Repository / Repozitorij:

[Repository of Faculty of Chemical Engineering and Technology University of Zagreb](#)



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE
SVEUČILIŠNI DIPLOMSKI STUDIJ

Korina Kuvak

DIPLOMSKI RAD

Zagreb, 2024.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE
POVJERENSTVO ZA DIPLOMSKE ISPITE

Kandidatkinja **Korina Kuvek**

Predala je izrađen diplomski rad dana: 24. rujna 2024.

Povjerenstvo u sastavu:

Prof. dr. sc. Mirela Leskovic, Sveučilište u Zagrebu Fakultet
kemijskog inženjerstva i tehnologije

Prof. dr. sc. Emi Govorčin Bajsić, Sveučilište u Zagrebu
Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije

Izv. prof. dr. sc. Ljerka Kratofil Krehula, Sveučilište u
Zagrebu Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije

Izv. prof. dr. sc. Zvonimir Katančić, Sveučilište u Zagrebu
Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije (zamjena)

povoljno je ocijenilo diplomski rad i odobrilo obranu diplomskog
rada pred povjerenstvom u istom sastavu.

Diplomski ispit održat će se dana: 27. rujna 2024.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE
SVEUČILIŠNI DIPLOMSKI STUDIJ

Korina Kuvek

REOLOŠKA I TOPLINSKA SVOJSTVA PEG/NANO-SiO₂ KOMPOZITA
RHEOLOGICAL AND THERMAL PROPERTIES OF PEG/NANO-SiO₂ COMPOSITES

DIPLOMSKI RAD

Mentor: Prof. dr.sc. Mirela Leskovic

Članovi ispitnog povjerenstva: 1.) Prof. dr. sc. Mirela Leskovic

2.) Prof. dr. sc. Emi Govorčin Bajsić

3.) Prof. dr. sc. Ljerka Kratofil Krehula

Zagreb, 2024.

Prije svega, želim zahvaliti svojim roditeljima i obitelji na bezuvjetnoj ljubavi i razumijevanju. Njihova podrška i vjera u mene bili su mi neiscrpan izvor snage i motivacije kroz ovo razdoblje života.

Posebne zahvaljujem svojoj mentorici, prof. dr. sc. Mireli Leskovic, na ukazanom povjerenju i strpljenju te na svom prenesenom znanju tijekom izrade ovog diplomskog rada.

Na kraju, hvala svim mojim prijateljima i kolegama na podršci i predivnim uspomenama koje ću zauvijek nositi sa sobom kroz život.

SAŽETAK

Polimerni materijali imaju ključnu ulogu u modernom društvu, s primjenom koja je duboko ukorijenjena u različite grane industrije. Kako se društvo razvija tako raste i potreba za unaprijeđenjem svojstava ovih materijala. U posljednjih nekoliko desetljeća, naglasak je stavljen na primjenu nanočestica kao punila u polimernim matricama, tvoreći tako polimerne nanokompozite. Kod ovakvih materijala, vrlo male količine punila uzrokuju značajna poboljšanja svojstava dok se procesi proizvodnje i obrade održavaju na visokom nivou. Ipak, razvoj polimernih nanokompozita sa sobom nosi i brojne izazove. Međutim, zbog velikog interesa znanstvenika i inženjera u ovom području, zagaraniran je ubrzani napredak u godinama koje slijede.

U ovom radu pripremljeni su polimerni nanokompoziti PEG/nano-SiO₂ različitog sastava, zamješavanjem PEG400 i PEG12000 s 0,1; 0,3; 0,5 i 1,0% nano-SiO₂ na magnetskoj miješalici. Cilj je bio utvrditi utjecaj dodatka nanočestica SiO₂ na reološka i toplinska svojstva PEG-a te na međupovršinske interakcije polimerne matrice i nanopunila. U tu svrhu provedena su reološka ispitivanja pripremljenih nanokompozita, diferencijalna pretražna kalorimetrija (DSC), termogravimetrijska analiza (TGA) te mjerenje kontaktnog kuta. Svojstva međupovršine polimerne matrice i nanopunila određena su preko izračunatih parametara adhezije.

Ključne riječi: polimerni nanokompoziti, PEG, nano-SiO₂, reološka svojstva, DSC, TGA, kontaktni kut, parametri adhezije

ABSTRACT

Polymeric materials play a vital role in modern society, with applications deeply embedded in various industries. As society evolves, so does the need to enhance the properties of these materials. In recent decades, the focus has shifted towards the use of nanoparticles as fillers in polymer matrices, leading to the development of polymer nanocomposites. In these materials, even small amounts of fillers result in significant improvements in properties, while maintaining high standards of production and processing. However, the development of polymer nanocomposites presents numerous challenges. Nonetheless, the strong interest from scientists and engineers in this field ensures accelerated progress in the years to come.

In this study, polymer nanocomposites of PEG/nano-SiO₂ with varying compositions were prepared by mixing PEG400 and PEG12000 with 0,1; 0,3; 0,5 and 1,0% nano-SiO₂ using a magnetic stirrer. The goal was to examine how adding SiO₂ nanoparticles affects the rheological and thermal properties of PEG, and to assess the interfacial interactions between the polymer matrix and the nanoparticles. To achieve this, rheological testing, differential scanning calorimetry (DSC), thermogravimetric analysis (TGA), and contact angle measurements were performed. The properties of the interphase between the polymer matrix and the nanoparticles were determined through calculated adhesion parameters.

Key words: polymer nanocomposites, PEG, nano-SiO₂, rheological properties, DSC, TGA, contact angle, adhesion parameters

SADRŽAJ

1. UVOD	1
2. TEORIJSKI DIO	2
2.1. Polimerni nanokompoziti	2
2.1.1. Priprava polimernih nanokompozita	3
2.1.2. Nanopunila	5
2.2. Polietilen-glikol (PEG)	6
2.3. Pirogena silika (nano-SiO ₂)	7
2.4. Reologija	9
2.4.1. Newtonovi i ne-Newtonovi fluidi	11
2.4.2. Reometar	13
2.5. Površinski fenomeni i parametri adhezije	14
2.5.1. Slobodna površinska i međupovršinska energija	14
2.5.2. Termodinamički rad adhezije	17
2.5.3. Koeficijent razlijevanja	18
2.6. Toplinska svojstva	18
2.6.1. Diferencijalna pretražna kalorimetrija (DSC)	18
2.6.2. Termogravimetrijska analiza (TGA)	20
3. EKSPERIMENTALNI DIO	22
3.1. Materijali	22
3.2. Priprava PEG/nano-SiO ₂ kompozita	22
3.3. Karakterizacija	23
3.3.1. Određivanje reoloških svojstava	23
3.3.2. Određivanje slobodne površinske energije	24
3.3.3. Diferencijalna pretražna kalorimetrija (DSC)	25
3.3.4. Termogravimetrijska analiza (TGA)	25
4. REZULTATI I RASPRAVA	27
4.1. Rezultati diferencijalne pretražne kalorimetrije	27
4.2. Rezultati termogravimetrijske analize	33
PEG400 i PEG12000	33
4.3. Rezultati mjerenja kontaktnog kuta	39
4.4. Rezultati reoloških mjerenja	42
5. ZAKLJUČAK	48
6. LITERATURA	50

1.UVOD

Polimerni materijali imaju ključnu ulogu u modernom društvu, s primjenom koja je duboko ukorijenjena u različitim industrijama kao što su automobilska, ambalažna, tekstilna itd. Osim toga, široko su korišteni i u medicini. Kako se društvo razvija, potrebe za ovim materijalima postaju sve raznovrsnije i zahtjevnije. Da bi se udovoljilo tim zahtjevima i poboljšala svojstva polimernih materijala, razvijeni su polimerni kompoziti. Ovi materijali uključuju ojačavajuće agense, odnosno punila, koja unapređuju njihove performanse i omogućavaju prilagodbu različitim potrebama [1].

U posljednjih nekoliko desetljeća, posebna pažnja posvećena je razvoju polimernih kompozita s nanočesticama kao punilom, poznatih kao polimerni nanokompoziti. Za razliku od tradicionalnih polimernih kompozita koji koriste visoke udjele mikrometarskih čestica, polimerni nanokompoziti koriste vrlo male količine nanočestica (manje od 5 vol.%). Unatoč malim količinama punila, postižu se značajna poboljšanja u svojstvima materijala, dok se fleksibilnost proizvodnje i obrade polimera održava na visokom nivou. Međutim, razvoj polimernih nanokompozita za složene tehnološke primjene ima i svoje izazove. Naime, teško je predvidjeti svojstva dobivenih nanokompozita zbog nemogućnosti kvantifikacije utjecaja nanočestica na morfologiju, svojstva te strukturu polimerne matrice [2,3].

Polimerni nanokompoziti danas čine globalnu industriju vrijednu milijarde dolara, s procijenjenom vrijednošću od oko 10,7 milijardi američkih dolara u 2023. godini. S obzirom na veliki interes znanstvenika i inženjera u razumijevanju i razvoju polimernih nanokompozita, očekuje se da će se vrijednost ove industrije povećati za 17,8% između 2024. i 2032. godine [4].

2. TEORIJSKI DIO

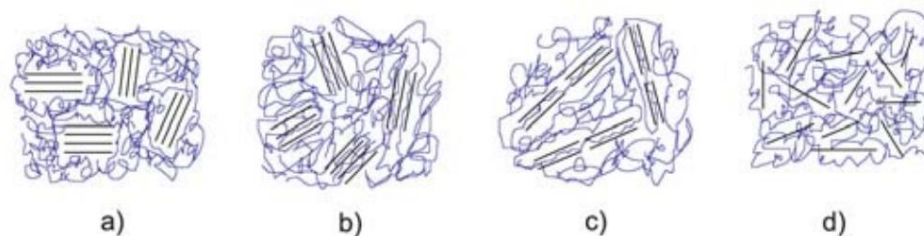
2.1. Polimerni nanokompoziti

Prva prava istraživanja polimernih nanokompozita započela su 90-ih godina prošlog stoljeća kada je Toyota razvila novi materijal nazvan Nylon 6, dobiven dodatkom raslojenih listova sintetičke gline, nanometarske veličine, između slojeva najlonske polimerne matrice. Uspoređujući svoj nanokompozit sa čistim najlonom, otkrili su da ima veću vlačnu čvrstoću i otpornost na toplinsku distorziju [5]. Nakon Toyotina otkrića, provedena su opsežna istraživanja polimernih nanokompozita i njihove primjene globalno. Danas imaju široku primjenu u elektronici, pohrani energije, automobilske i zrakoplovnoj industriji itd. [6]

Po definiciji, polimerni nanokompoziti su tvorevine sačinjene od polimerne matrice unutar koje su raspršene čestice punila nanometarskih veličina [7]. Važan faktor u dobivanju polimernih nanokompozita optimalnih svojstava jest homogena i termodinamički stabilna disperzija nanopunila u matrici. Međutim, zbog sklonosti nanomaterijala aglomeraciji uslijed djelovanja van der Waalsovih sila između čestica, to je znatno otežano. Sada je dobro utvrđeno da se za bolju disperziju nanomaterijala u polimernim matricama nanomaterijali mogu površinski modificirati i funkcionalizirati. Time se poboljšavaju međupovršinske interakcije i kompatibilnost između polimerne matrice i punila, što rezultira boljom disperzijom i razvojem nanokompozita visokih performansi za napredne primjene [8].

Ovisno o jačini međupovršinskih interakcija, mogu se formirati sljedeće vrste nanokompozita: interkalirani, flokulirani i raslojeni. Interkalirani nanokompoziti nastaju umetanjem jednog ili više polimernih lanaca između pravilno razmaknutih paralelnih slojeva nanopunila. Kod flokuliranih nanokompozita, interkalirani slojeviti silikati privlače se međusobno zahvaljujući privlačnim silama između njihovih bridova sa hidroksilnim grupama. Raslojeni nanokompoziti imaju potpuno razdvojene slojeve silikata u kontinuiranoj polimernoj matrici. Iako je sadržaj punila u raslojenim nanokompozitima značajno manji u odnosu na interkalirane, smatraju se najpoželjnijom morfologijom jer imaju najveću dodirnu površinu između punila i polimerne matrice.

Ukoliko se među slojevima silikata ne poveća udaljenost, neće doći do umetanja polimera između njih i nastat će kompozit s dvije zasebne faze (klasični mikrokompozit). Na slici 1. nalazi se shematski prikaz ovih različitih vrsta kompozita [7].

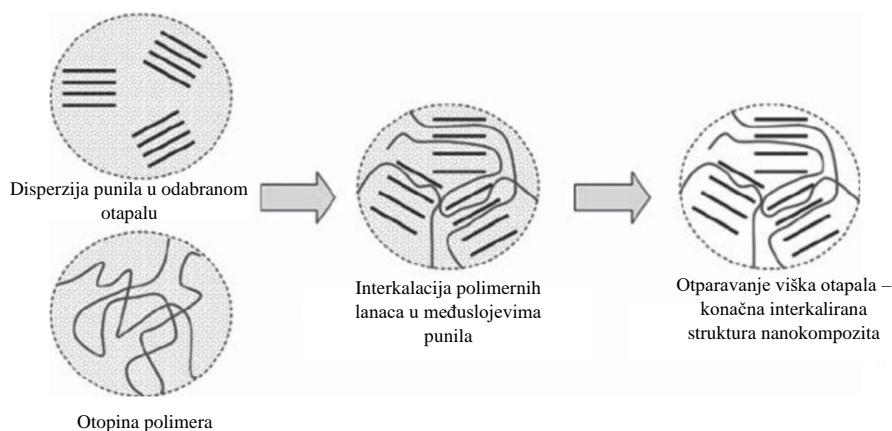


Slika 1. Shematski prikaz različitih vrsta kompozita: a) klasični mikrokompozit; b) interkalirani nanokompozit; c) interkalirani i flokulirani nanokompozit; d) raslojeni nanokompozit [7]

2.1.1. Priprava polimernih nanokompozita

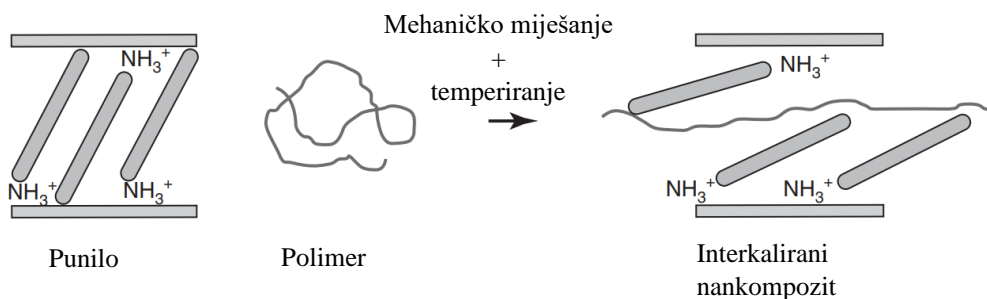
Tri su glavna principa pripreve polimernih nanokompozita: interkalacija polimera ili prepolimera iz otopine, interkalacija polimera ili prepolimera iz taline te *in situ* polimerizacija.

Interkalacija polimera ili prepolimera iz otopina se temelji na korištenju otapala u kojem je polimer ili prepolimer topljiv. Punilo nabubri i dispergira u odabranom otapalu nakon čega se miješa s otopinom polimera. Pritom dolazi do interkalacije polimernih lanaca te istiskivanja otapala iz međuslojeva punila. Višak otapala se otpari nakon čega ostaje interkalirana struktura nanokompozita. Shematski prikaz postupka prikazan je na slici 3. Ovaj pristup se uglavnom koristi za proizvodnju interkaliranih nanokompozita na bazi slabo polarnih ili nepolarnih polimera kao što su poli (vinil alkohol), poli (etilen oksid), poli (vinil piroolidon) ili poli (akrilna kiselina). Međutim, zbog korištenja velikih količina otapala, sa ekološkog i ekonomskog aspekta ovaj pristup nije pogodan za industrijsku primjenu. Također, postupak otparavanja koji se primjenjuje za uklanjanje viška otapala iziskuje puno vremena i energije [9].



Slika 3. Shematski prikaz interkalacije polimera ili predpolimera iz otopine [9]

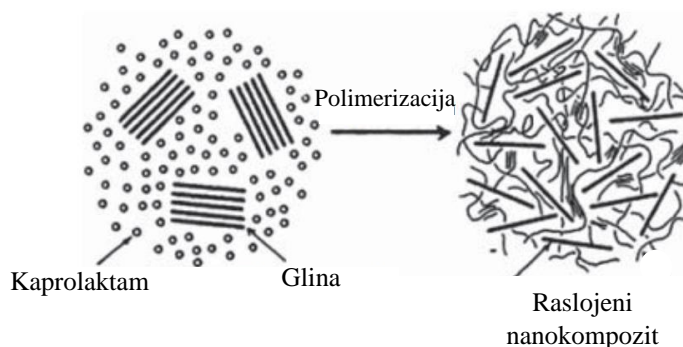
Interkalacija polimera ili predpolimera iz taline je standardni pristup za sintezu termoplastičnih polimernih nanokompozita. Postupak se provodi mehaničkim miješanjem polimera s odgovarajućim modificiranim punilom. Nakon toga slijedi temperiranje sustava (eng. *annealing*) u statičkim uvjetima ili uz mehaničko naprezanje (npr. u gnjetilici ili ekstruderu) na temperaturi koja je viša od temperature mekšanja. Shematski prikaz postupka prikazan je na slici 4. Prednost ovog pristupa je nedostatak otapala što ga čini ekološki prihvatljivijim u odnosu na interkalaciju iz otopine. Osim toga, kompatibilan je sa postojećim industrijskim postupcima obrade polimera (ekstrudiranje, gnjetenje, injekcijsko prešanje) što ga čini praktičnijim za korištenje i ekonomičnijim [7, 9].



Slika 4. Shematski prikaz interkalacije polimera ili predpolimera iz taline [9]

In situ polimerizacija provodi se bubrenjem punila u kapljevitom monomeru ili otopini monomera zbog prodiranja monomera u njegove međuslojeve. Monomeri se zatim polimeriziraju

između slojeva punila formirajući tako interkalirane ili raslojene nanokompozite. Polimerizacija monomera se inicira toplinom, radijacijom ili inicijatorima. Postupak zahtijeva da je punilo u početku dobro raspršeno u monomeru što se najčešće postiže primjenom ultrazvuka. Na slici 5. prikazan je primjer sinteze nanokompozita najlon-6/glina *in situ* polimerizacijom u kojoj se glina dispergira u monomeru kaprolaktama, a polimerizacijom nastaje raslojeni nanokompozit. [7, 9]



Slika 5. Shematski prikaz *in situ* polimerizacije najlon-6/glina nanokompozita [9]

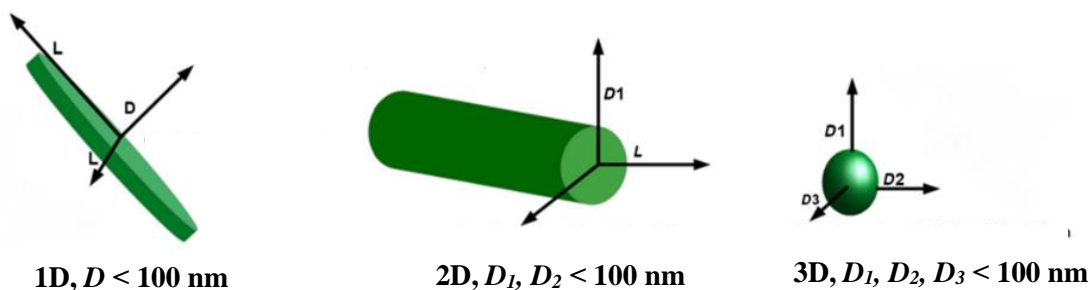
2.1.2. Nanopunila

Nanopunila za dobivanje polimernih nanokompozita se prema svojim dimenzijama mogu klasificirati na jednodimenzionalna (1D), dvodimenzionalna (2D) i trodimenzionalna (3D) nanopunila. 1D nanopunila imaju jednu od svojih dimenzija manju od 100 nm. Obično su u obliku listova debljine nekoliko nanometara, a duljine nekoliko stotina tisuća nanometara. Montmorilonitna glina, nanografenske ploče i slojeviti silikati uobičajeni su primjeri 1D nanopunila. Imaju široku primjenu u biosenzorima, senzorima, premazima itd.

2D nanopunila sadrže dvije dimenzije manje od 100 nm. Uglavnom su u obliku cjevčica, vlakana ili niti. Najčešći primjer 2D nanopunila su ugljikove nanocjevčice. Imaju široku primjenu u energetici, senzorima, fotokatalizatorima, nanorekatorima itd.

Kod 3D nanopunila sve tri dimenzije su na nano-skali. Uglavnom su sfernog ili kubičnog oblika, a poznati su još i pod nazivom nanočestice ili nanokristali. Neke od ovih nanočestica (npr. TiO_2 , Ag, SiO_2 , Fe_3O_4 i ZnO) posjeduju dobru stabilnost, visok indeks loma, hidrofilnost, otpornost na ultraljubičasto (UV) zračenje, prozirnost za vidljivo svjetlo, netoksičnost te visoku fotokatalitičku

aktivnost što ih čini vrlo važnim faktorom u formuliranju polimernih nanokompozita. Na slici 2. nalazi se shematski prikaz spomenutih vrsta nanopunila [6].

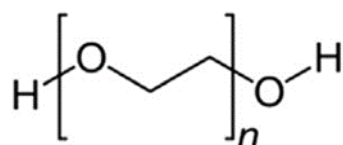


Slika 2. Shematski prikaz klasifikacije nanopunila [6]

2.2. Polietilen-glikol (PEG)

Polietilen-glikoli (PEG) su vrsta linearnih polimera koji nastaju bazno kataliziranom reakcijom kondenzacije, pri čemu se ponavljajuće jedinice etilen-oksida dodaju etilenu. Opća formula polietilen-glikola je $H(OCH_2CH_2)_n OH$ dok mu je kemijska struktura prikazana na slici 6. Svaki PEG ima odgovarajući broj, npr. PEG 3350, koji se odnosi na njegovu prosječnu molekulsku masu. Drugi naziv za PEG je polietilen-oksid (PEO). Naime, makromolekule etilen-oksida molekulskih masa manjih od 20 000 g/mol nazivaju se PEG, dok se one s vrijednostima molekulskih masa većih od 20 000 g/mol nazivaju PEO [10, 11].

Molekulska masa određuje i njihovo agregatno stanje. Tako su polietilen-glikoli molekulske mase od 100 do 700 pri sobnoj temperaturi tekućine, oni s molekulskim masama između 1000 i 2000 su mekane čvrste tvari, a oni s molekulskim masama većim od 2000 su tvrde kristalne krutine s temperaturom taljenja od oko $63^\circ C$ [12].



Slika 6. Kemijska struktura PEG-a [11]

PEG odlikuje visoka fleksibilnost strukture, biokompatibilnost te amfifilnost. Općenito su nehlapivi, bez okusa i mirisa te zadržavaju električnu neutralnost pri svim pH vrijednostima. Vrlo su polarni što im povećava hidrofilnost, a time i topljivost u vodi. Osim u vodi, topljivi su i u alkoholima, esterima, ketonima, aromatskim otapalima i kloriranim ugljikovodicima, ali zato nisu topljivi u alkanima, parafinima, voskovima i eterima. [10,12]

Imaju široku primjenu u farmaceutskoj industriji i kozmetici. Farmaceutska primjena uključuje prevlake i veziva za tablete, nosače u lijekovima za injekcije te baze za supozitorije i masti. U kozmetici se koriste kao surfaktanti (površinski aktivne tvari), emulgatori, sredstva za čišćenje, humektansi i regeneratori kože. Osim toga, intenzivno se koristi i u proizvodima poput deterdženata, sapuna, toaletnih potrepština, ljepila, tekstila itd. [10]

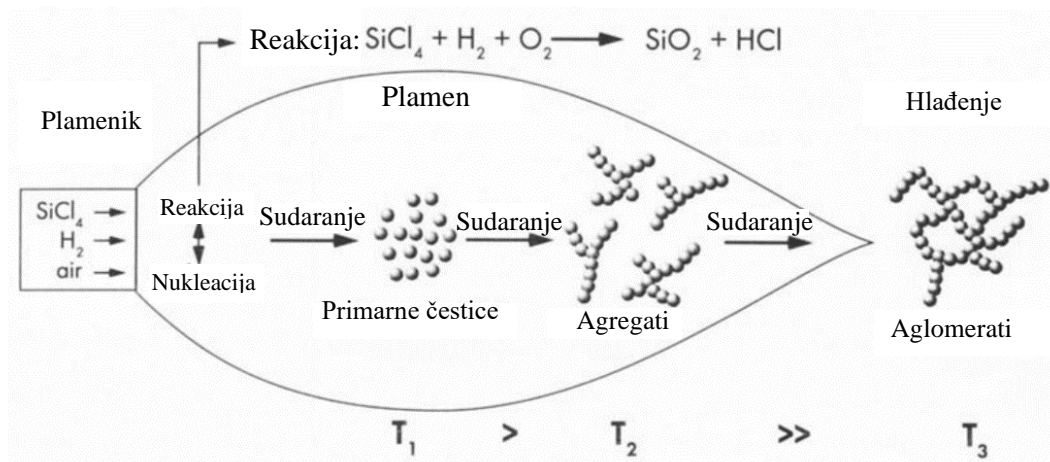
2.3. Pirogena silika (nano-SiO₂)

Pirogena silika je amorfni praškasti oblik silicijeva dioksida, čestica nanometarske veličine. Nastala je kao zamjena za čađu u Njemačkoj tijekom Drugog svjetskog rata. U tom kontekstu, prema svom srodniku nazvana je "bijela čađa".

Iz makroskopske perspektive, izgleda kao izuzetno lagan pahuljasti prah. Na mikroskopskoj razini struktura joj se sastoji od nakupina malih čestica. Takve male čestice nazivaju se primarnim česticama, a veličine im se kreću između 5 i 20 nm. S druge strane, nakupine primarnih čestica, čija veličina može varirati od 150 do 300 nm, poznate su kao agregati koji često imaju nepravilne lančane strukture. Pirogena silika ima vrlo visoku čistoću (> 99,8 %), a odlikuje se i velikom specifičnom površinom (100 - 200 m²/g). [13]

Proces dobivanja pirogene silike uključuje hidrolizu silicijevih spojeva u plamenu visoke temperaturi kako bi se proizvele nanostrukturirane čestice silicijevog dioksida. Za početak, potrebno je pripremiti sirovinu koja ulazi u proces, a to su najčešće silicijev tetraklorid (SiCl₄) ili silicijevi alkoksidi dobiveni iz materijala poput kvarca ili silicijskog metala. Sirovina se zatim uvodi u plamen vodika i kisika vrlo visoke temperature (>1500°C). Spojevi silicija prolaze kroz kemijsku reakciju hidrolize pri čemu reagiraju s vodenom parom iz plamena i stvaraju protočestice silicijeva dioksida (SiO₂). Nadalje, u plamenu dolazi do nukleacije protočestica SiO₂ čime nastaju male primarne čestice. Međusobnim sudaranjem primarnih čestica te djelovanjem

van der Waalsovih sila, stvaraju se nakupine primarnih čestica, odnosno agregati s poroznom mrežnom strukturom. Na kraju, ohlađene čestice pirogene silike se skupljaju pomoću filtracijskog sustava. To obično uključuje propuštanje čestica kroz niz filtera ili ciklona, gdje se veći agregati (aglomerati) odvajaju od struje plina i skupljaju kao prah [14]. Shematski prikaz ovog procesa vidljiv je na slici 7.



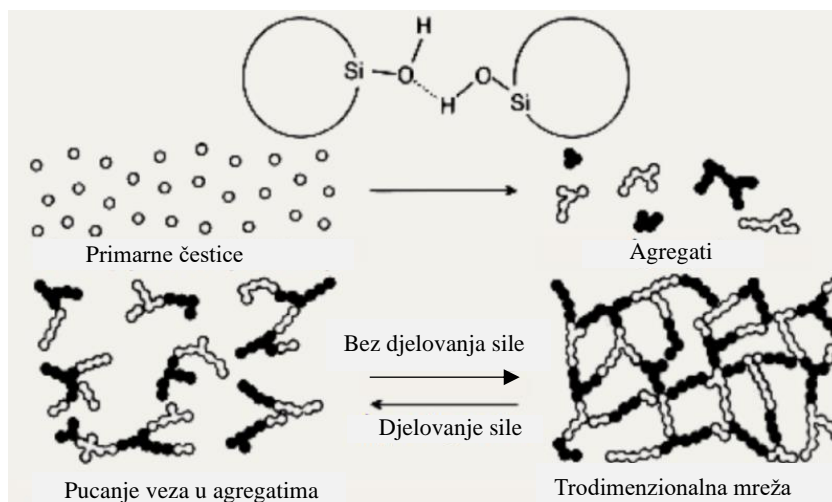
Slika 7. Shematski prikaz procesa dobivanja pirogene silike [15]

Pirogena silika ima nekoliko zanimljivih svojstava koji ju čine prikladnim punilom u različitim primjenama. Kao rezultat brzog hlađenja u procesu proizvodnje, amorfne je strukture. Ovo je važna prednost jer sprječava nastajanje silikoze, bolesti pluća uzrokovane udisanjem kristalne silikatne prašine, čime nije opasna za ljude. Nadalje, pirogena silika je izuzeto hidrofilna zbog velikog broja hidroksilnih skupina na površini koje na sebe navlače vodu. U tekućinama, to joj omogućuje formiranje vodikovih veza sa susjednim agregatima silike i vodom, čime nastaju pravilne mreže. Ove mreže vodikovih veza povećavaju otpor protoku tekućine, odnosno povećavaju njenu viskoznost [16, 17].

Međutim, neke primjene pirogene silike zahtijevaju njezinu hidrofobnost. U tom slučaju, ona se tretira različitim modificirajućim agensima, organosilanima, koji zamjenjuju hidroksilne skupine na površini čineći je tako hidrofobnom [17].

Pirogena silika je vrlo dobar tiksotropni agens u tekućinama. To znači da primjenom mehaničkog naprezanja, neke od vodikovih veza u agregatima pucaju čime dolazi do smanjenja viskoznosti tekućine. Što duže djeluje vanjska sila, to se više veza kida i materijal postaje "fluidniji". Kada

djelovanje sile prestane, trodimenzionalni agregati se ponovno formiraju i materijal ponovno postaje viskozozan [18]. Shematski prikaz ovog efekta prikazan je na slici 8.



Slika 8. Shematski prikaz tiksotropnog efekta pirogene silike [19]

S obzirom na svoja svojstva, pirogena silika ima široku primjenu kao modifikator reologije i agens za zgušnjavnje u raznim industrijama, uključujući boje, premaze, ljepila i brtvila. Kontrolira im viskoznost, povećava stabilnost te otpornost na slabljenje.

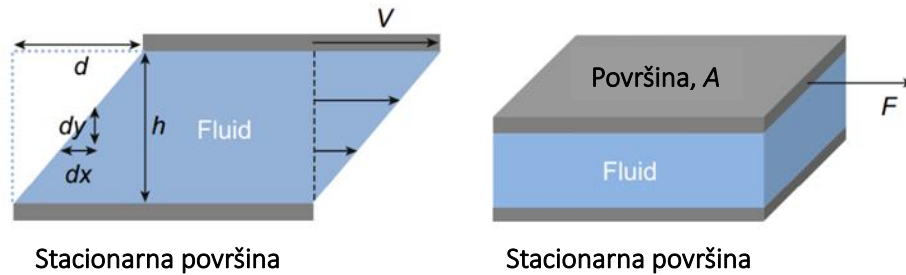
Zbog velike specifične površine i poroznosti, koristi se kao punilo u gumama i elastomerima, poboljšavajući im mehanička svojstva kao što su vlačna čvrstoća, otpornost na trganje i otpornost na habanje. U farmaceutskoj industriji se koristi kao ekscipijens u tabletama i kapsulama. Poboljšava protok praha, kompresivnost i brzinu otapanja aktivnih farmaceutskih tvari [14].

2.4. Reologija

Reologija je znanost koja se bavi proučavanjem tečenja te deformacije materijala djelovanjem vanjske sile. Koncept reologije prvi je predložio američki fizičar E. C. Bingham 1920. godine. To je znanost koja se isprepliće s fizikom, kemijom, biologijom, medicinom te inženjerskom tehnologijom. Danas ima široku primjenu u kemijskoj industriji, industriji nafte, zaštiti voda, biološkom inženjerstvu, industriji hrane, materijala itd. [20]

Tečenje materijala pod djelovanjem vanjske sile opisuje se reološkim parametrima poput smičnog naprezanja, brzine smicanja te viskoznosti. Kako bi se ovi parametri definirali, primjenjuje se model dvije ploče [21]. Između dviju ravnih ploča površine A razmaknutih na udaljenosti h ,

nalazi se fluid. Donja ploča je stacionarna dok je gornja mobilna. Primjenom smičnog napreznja, gornja ploča se pomiče paralelno s donjom pločom, u smjeru djelovanja sile, konstantnom brzinom, V [22]. Model dvije ploče prikazan je na slici 9.



Slika 9. Shematski prikaz modela dvije ploče [23]

Smično naprezanje, τ , opisuje se kao djelovanje sile, F , na površinu, A :

$$\tau = \frac{F}{A} [Pa] \quad (1)$$

Kao posljedica djelovanja smičnog napreznja, nastaje smična deformacija, γ , koja se na makroskopskoj skali definira kao omjer pomaka gornje ploče, d , i udaljenosti između dviju ploča, h [23]:

$$\gamma = \frac{d}{h} \quad (2)$$

Stoga se lokalna smična deformacija iskazuje kao [23]:

$$\gamma = \frac{dx}{dy} = \tan \alpha \quad (3)$$

Deformacija će nastaviti rasti tijekom razdoblja primjene napreznja. Tako se stvara gradijent brzine poznat kao brzina smicanja ili brzina deformacije, $\dot{\gamma}$, koja se definira kao omjer brzine pomicanja gornje ploče, V , i udaljenosti između ploča, h , odnosno kao promjena deformacije, γ , s vremenom, t [22,23]:

$$\dot{\gamma} = \frac{V}{h} = \frac{d\gamma}{dt} [s^{-1}] \quad (4)$$

Iz omjera smičnog napreznja i brzine deformacije određuje se dinamička viskoznost, η [21]:

$$\eta = \frac{\tau}{\dot{\gamma}} [Pa \cdot s] \quad (5)$$

Kako bi korištenje modela s dvije ploče bilo moguće, potrebno je zadovoljiti neke uvjete [23]:

1. Na međupovršini fluid/krutina nema klizanja (fluid prijanja za obje ploče)
2. Uspostavlja se laminarni tok fluida (nema turbulencija)
3. Brzina deformacije je konstantna

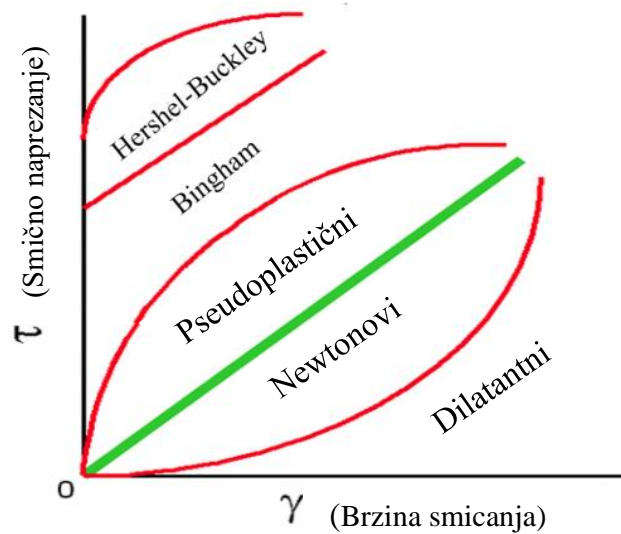
2.4.1. Newtonovi i ne-Newtonovi fluidi

S obzirom na odnos smičnog naprežanja i brzine deformacije, razlikuju se Newtonovi i ne-Newtonovi fluidi. Kod Newtonovih fluida, odnos između naprežanja i brzine deformacije jest linearan te za njih vrijedi Newtonov zakon:

$$\tau = \dot{\gamma} \cdot \eta \text{ [Pa]} \quad (6)$$

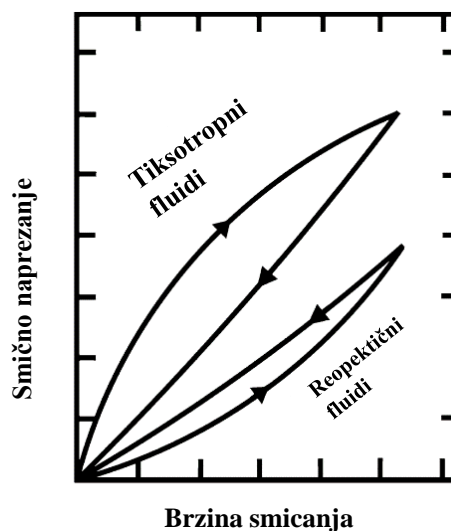
Ovakvi materijali su još poznati i kao idealno viskozni materijali, a dinamička viskoznost im je konstantna tijekom naprežanja. Primjeri nekih Newtonovih fluida su voda, ulje, etanol, dušik, ugljikov dioksid, mlijeko itd. [24]

Kod ne-Newtonovih fluida, odnos između naprežanja i brzine deformacije nije linearan. Također, njihova viskoznost nije konstantna već ovisi o naprežanju. U ne-Newtonove fluide se ubrajaju polimerne otopine i taline, različite pjene, emulzije, suspenzije i disperzije [24]. Općenito se dijele na pseudoplastične, dilatantne, viskoplastične, tiksotropne i reopektične fluide. Kod pseudoplastičnih fluida, povećanjem brzine deformacije doći će do smanjenja viskoznosti. Kod dilatantnih fluida, povećanjem brzine deformacije viskoznost će se također povećati. Viskoznost ovih ne-Newtonovih fluida ne ovise o vremenu, odnosno trajanju naprežanja. Tu se još ubrajaju i viskoplastični fluidi koji se dijele na Binghamove i Herschel-Bulkleyeve fluide. Ovakvi materijali se pri malom naprežanju ponašaju kao krutine, ali kada naprežanjem dosegnu granicu tečenja, počinju se ponašati kao fluidi. Binghamovi fluidi će se nakon dosegnute granice tečenja ponašati kao Newtonovi fluidi, odnosno naprežanje i brzina deformacije će biti u linearnom odnosu. S druge strane Herschel-Bulkleyevi fluidi će se nakon dosegnute granice tečenja ponašati kao pseudoplastični fluidi [24,25]. Grafički prikaz odnosa naprežanja i brzine deformacije ovih ne-Newtonovih fluida u odnosu na Newtonove fluide prikazan je na slici 12.



Slika 10. Prikaz odnosa naprezanja i brzine deformacije kod ne-Newtonovih i Newtonovih fluida [26]

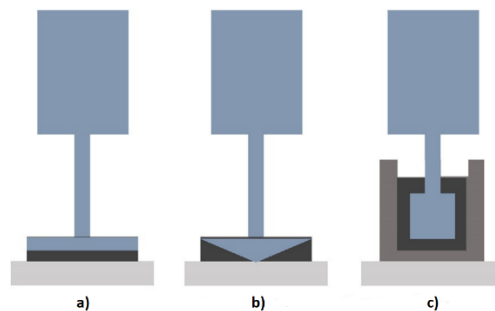
Kod tiksotropnih i reopektičnih fluida viskoznost ovisi o vremenu. Tako se kod tiksotropnih fluida viskoznost smanjuje s vremenom pri konstantnoj brzini deformacije dok se kod reopektičnih viskoznost pri tim uvjetima povećava. Međutim, kada se djelovanje sile ukloni, viskoznost im se vraća na početnu vrijednost [25]. Grafički prikaz odnosa naprezanja i brzine deformacije ovih ne-Newtonovih materijala prikazan je na slici 11.



Slika 11. Prikaz odnosa naprezanja i brzine deformacije kod tiksotropnih i reopektičnih ne-Newtonovih materijala [24]

2.4.2. Reometar

Reometar je instrument koji se koristi za određivanje reoloških svojstava materijala. Postoje različite vrste reometara od kojih se najčešće koristi rotacijski reometar. On se sastoji od motora, optičkog dekodera, zračnog ležaja te ispitnog uređaja [27]. Motor pokreće ispitni uređaj koji može biti različite geometrije ovisno o viskoznosti uzorka. Pritom se razlikuju geometrija „ploča-ploča“, „stožac-ploča“ ili „koncentrični cilindri“. Shematski prikaz različitih geometrija ispitnog uređaja prikazane su na slici 12. Geometrija „koncentričnih cilindara“ se uglavnom koristi za tekućine manje viskoznosti, „stožac-ploča“ se koristi za tekućine i disperzije veličine čestica manjih od $5\mu\text{m}$, a geometrija „ploča-ploča“ se primjenjuje za gelove, paste, mekane krutine te polimerne taline [28].



Slika 12. Prikaz različitih geometrija ispitnog uređaja reometra: a) „ploča-ploča“, b) „stožac-ploča“, c) „koncentrični cilindar“ [27]

Svaka od ovih geometrija dolazi i u različitim dimenzijama, također ovisno o viskoznosti uzorka. Tako se geometrije većih promjera (40 do 60 mm) koriste za materijale niske viskoznosti, dok se one manjih promjera (10 do 20 mm) koriste za vrlo viskozne materijale. Osim toga, izrađuju se od različitih materijala kao što su nehrđajući čelik, aluminij ili akril, a najoptimalniji se pokazao nehrđajući čelik zbog niskog koeficijenta termalne ekspanzije [28].

U ovom radu korišten je rotacijski reometar s geometrijom „koncentričnih cilindara“. Shema uređaja prikazana je na slici 13. Uzorak se stavlja u mjernu posudu cilindričnog oblika te se u nju uranja mjerno vreteno. Motor reometra proizvodi okretni moment koji pokreće rotaciju vretena dok je mjerna posuda u stacionarnom stanju. Kako se uronjeno mjerno vreteno rotira, uspostavlja se stabilni laminarni protok uzorka te se mjere kutna brzinu rotacije, Ω , okretni moment, M , i

kutni položaj mjernog vretena. Softver za analizu kontinuirano prikuplja ove podatke te pomoću njih računa reološke parametre poput viskoznosti, smičnog naprezanja i smične brzine [27, 29].



Slika 13. Prikaz rotacijskog reometra s geometrijom „koncentričnih cilindara“

2.5. Površinski fenomeni i parametri adhezije

Kompozitni materijali sadrže međufazne površine koje imaju veliki utjecaj na svojstva samog kompozita. Piggot i suradnici naglašavaju međufaznu površinu kao srce kompozita zbog svoje uloge u prijenosu naprezanja između polimernog matrice i punila. Ove površine nastaju interakcijom polimera s finim česticama punila, stvarajući područja s bitno promijenjenim svojstvima zbog ograničene pokretljivosti polimernih lanaca uzrokovane snažnim interakcijama s nanopunilima. Morfologija punila, površinska energija punila te kemijska svojstva i sastav polimerne matrice su ključni faktori koji oblikuju svojstva međufazne površine.

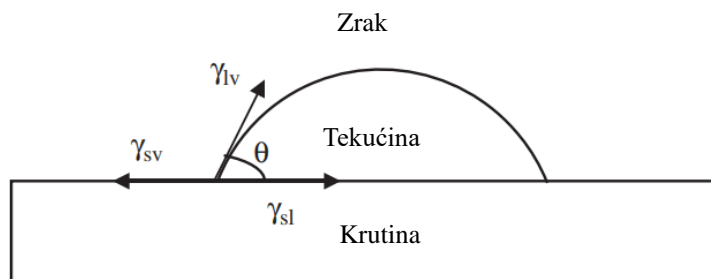
Adhezija, koja se javlja između faza, razlog je formiranja kompozita. Ona se definira kao međumolekulska interakcija dviju površina u njihovom međufaznom području. Važni parametri adhezije koja se javlja u međufaznom području polimerne matrice i punila su termodinamički rad adhezije, slobodna površinska energija te koeficijent razlijevanja [30, 31].

2.5.1. Slobodna površinska i međupovršinska energija

Postoji značajna razlika između međumolekulskih sila koje djeluju u masi neke tvari te međumolekulskih sila koje djeluju na površini tvari. Sile koje djeluju u masi tvari su međusobno

uravnotežene dok sile koje djeluju na površini nisu. Ova neuravnoteženost međumolekulskih sila na površini rezultira stvaranjem viška energije poznate kao slobodna površinska energija (γ). Ona se definira kao energija potrebna za formiranje nove površine, odnosno energija potrebna za pomicanje molekula iz mase tvari na njezinu površinu [32].

Različitim eksperimentalnim metodama moguće je izmjeriti slobodnu površinsku energiju kapljevine. Međutim, kod krutina to nije moguće. Kao najpraktičnija metoda pri procjeni slobodne površinske energije krutina smatra se metoda mjerenja kontaktnog kuta. Kontaktni kut se definira kao kut između čvrste površine i tangente povučene na površinu kapljice koja se nalazi na čvrstoj površini. Shematski prikaz kontaktnog kuta prikazan je na slici 13. [33]



Slika 14. Shematski prikaz kontaktnog kuta [34]

Ova metoda prati Youngovu jednadžbu koja opisuje odnos slobodnih površinskih energija prikazanih na slici :

$$\gamma_L \cos \theta = \gamma_S - \gamma_{SL} \quad (7)$$

gdje je: γ_L – slobodna površinska energija kapljevine, γ_S – slobodna površinska energija krutine, γ_{SL} – slobodna međupovršinska energija međupovršine krutina-kapjevina, θ – kontaktni kut.

Kao što je već rečeno, slobodna površinska energija kapljevine kao i kontaktni kut, mogu se eksperimentalno izmjeriti. Stoga u Youngovoj jednadžbi ostaju dvije nepoznanice, γ_S i γ_{SL} . Kako bi se odredile ove nepoznanice primjenjuju se različiti modeli [32, 33, 34].

Zismanov model

Veliki korak u istraživanju kontaktnog kuta napravio je W.A. Zisman. On je mjerio kontaktne kutove raznih homolognih serija kapljevine na mnogo različitih čvrstih površina malih slobodnih

površinskih energija. Rezultate je prikazao grafički pri čemu se na y-osi nalazi kosinus kontaktnog kuta, θ , a na x-osi se nalazi slobodna površinska energija kapljevina, γ_L . Ako su vrijednosti eksperimentalno dobivenih rezultata slobodnih površinskih energija referentnih kapljevina linearne, kroz njih se povlači pravac. Jednadžba ovog pravca glasi:

$$\cos \theta = 1 - b(\gamma_L - \gamma_S) \quad (8)$$

gdje je b nagib pravca. Zatim se pravac ekstrapolira dok kosinus kontaktnog kuta ne dosegne vrijednost 1 što zapravo odgovara kontaktnom kutu od 0° . Točka pri kojoj je vrijednost kontaktnog kuta 0° naziva se kritična površinska energija, γ_C . Ona se definira se kao površinska energija referentne kapljevine koja potpuno vlaži čvrstu površinu ($\gamma_L = \gamma_C$) [33].

Fowkesov model

Fowkesov model se zasniva na pretpostavci aditivnosti komponenata slobodne površinske energije, odnosno da se slobodna površinska energija neke čiste tvari, γ , može izraziti kao suma doprinosa niza komponenata slobodne površinske energije. Pritom je komponente slobodne površinske energije podijelio na disperzijske, γ^d , i polarne komponente, γ^p . Pod disperzijske komponente ubrajaju se sve Londonove sile kao što su disperzijske (London-van der Waals), orijentacijske (Keeson-van der Waals), indukcijske (Debye-van der Waals) te Lifshitz-van der Waalsove sile. Polarne komponente predstavljaju sve nedisperzijske sile kratkog dometa kao što su vodikove i kovalentne veze. Stoga Fowkesova jednadžba za slobodnu površinsku energiju glasi:

$$\gamma = \gamma^d + \gamma^p \quad (9)$$

Kako bi se odredila slobodna međupovršinska energija na međupovršinama kao što su krutina-kapljevina ili kapljevina-kapljevina, Fowkesova jednadžba se primjenom geometrijske sredine može zapisati kao:

$$\gamma_{SL} = \gamma_S + \gamma_L - 2(\gamma_S^d \gamma_L^d)^{1/2} \quad (10)$$

Iz ove jednadžbe je vidljivo kako se Fowkes uglavnom fokusirao na disperzijske komponente slobodne površinske energije te je smatrao kako korištenje geometrijske sredine za polarne komponente nije ispravno [32, 34].

Owens-Wendtov model

Owens-Wendtov model polazi od Fowkesove pretpostavke aditivnosti komponenata slobodne površinske energije. Međutim, s obzirom na Fowkesov fokus uglavnom na disperzijske komponente, Owens-Wendtov model proširuje njegove ideje te predlaže jednadžbu prema kojoj je slobodna međupovršinska energija međupovršine krutina-kapljevina, γ_{SL} , jednaka geometrijskoj sredini slobodnih površinskih energija pojedinih faza koje su u kontaktu (γ_L i γ_S), uzimajući pritom u obzir i disperzijsku i polarnu komponentu slobodne površinske energije [32, 34]:

$$\gamma_{SL} = \gamma_S + \gamma_L - 2 \left[(\gamma_S^d \gamma_L^d)^{1/2} + (\gamma_S^p \gamma_L^p)^{1/2} \right] \quad (11)$$

Wuov model

Wuov model, kao i Owens-Wendtov model, polazi od pretpostavke aditivnosti komponenata slobodne površinske energije. Međutim, za razliku od Owens-Wendtovog modela koji koristi geometrijsku sredinu, Wuov model primjenjuje harmonijsku sredinu. Pritom je slobodna međupovršinska energija, γ_{SL} , jednaka harmonijskoj sredini slobodnih površinskih energija pojedinih faza koje su u kontaktu (γ_L i γ_S), također uzimajući u obzir disperzijsku i polarnu komponentu slobodne površinske energije [33]:

$$\gamma_{SL} = \gamma_S + \gamma_L - \frac{4\gamma_S^d \gamma_L^d}{\gamma_S^d + \gamma_L^d} - \frac{4\gamma_S^p \gamma_L^p}{\gamma_S^p + \gamma_L^p} \quad (12)$$

2.5.2. Termodinamički rad adhezije

Termodinamički rad adhezije definira se kao minimalni rad potreban za razdvajanje dviju faza na međupovršini. Povezan je sa slobodnom površinskom energijom preko Dupreovog izraza, koji za sustav krutina-kapljevina glasi:

$$W_A = \gamma_L + \gamma_S - \gamma_{SL} \quad (13)$$

pri čemu je: W_A – termodinamički rad adhezije, γ_L – slobodna površinska energija kapljevine, γ_S – slobodna površinska energija krutine, γ_{SL} – slobodna međupovršinska energija međupovršine

krutina-kapljevina. Veće privlačenje na međupovršini dviju faza rezultira povećanjem termodinamičkog rada adhezije [35, 36].

2.5.3. Koeficijent razlijevanja

Vlaženje se može opisati ponašanjem kapljice tekućine, koja je u ravnoteži s okolnim zrakom, kada se stavi na čvrstu podlogu. Kap će ili zadržati svoj oblik dajući kontaktni kut, θ , koji ne nestaje i ne širi se po podlozi, ili će se potpuno razliti po površini s kontaktnim kutom od 0° . U prvom slučaju je riječ o djelomičnom vlaženju te će tada vrijediti Youngova jednadžba za kontaktni kut. Drugi slučaj se odnosi na potpuno vlaženje površine za koje, prema Youngovoj jednadžbi, vrijedi:

$$\gamma_S = \gamma_{SL} + \gamma_L \quad (14)$$

Kako bi došlo do spontanog razlijevanja kapljevine po površini, mora vrijediti kriterij:

$$\gamma_S \geq \gamma_{SL} + \gamma_L \quad (15)$$

To znači da će do spontanog razlijevanja doći samo ako je slobodna površinska energija čvrste podloge veća od slobodne površinske energije kapljevine koja se na nju nanosi. Kriterij spontanog razlijevanja se kvantitativno definira ravnotežnim koeficijentom razlijevanja, S :

$$S = \gamma_S - \gamma_{SL} - \gamma_L \quad (16)$$

Kada je $S \geq 0$, doći će do spontanog i potpunog razlijevanja kapljevine po čvrstoj površini [32, 37].

2.6. Toplinska svojstva

2.6.1. Diferencijalna pretražna kalorimetrija (DSC)

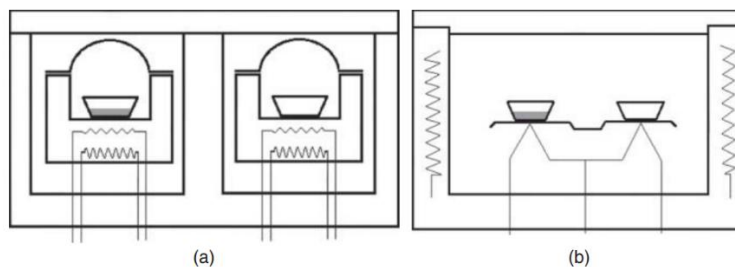
Diferencijalna pretražna kalorimetrija, DSC, jedna je od najraširenijih tehnika za toplinsku analizu materijala. Ima široku primjenu u analizi polimera, hrane, lijekova, stakla i keramike, proteina itd.

Ova metoda na kvantitativan način određuje količinu topline koju uzorak apsorbira ili razvija u usporedbi sa referentnim uzorkom tijekom specifičnog toplinskog prijelaza ili kemijske reakcije, pružajući tako uvid u toplinsko ponašanje materijala. Promjene toplinskih svojstava uzorka mogu se određivati kao funkcija vremena ili kao funkcija temperature.

Razlikuju se dvije osnovne izvedbe DSC uređaja: DSC uređaj s toplinskim tokom (eng. *heat flux DSC*) i DSC uređaj s kompenzacijom snage (eng. *power-compensating DSC*). Obje izvedbe zahtijevaju stavljanje male količine uzorka (do 10 mg) u aluminijsku posudicu, dok se kao referentni materijal najčešće koristi prazna aluminijska posudica.

Kod DSC uređaja s toplinskim tokom, koji je korišten i u ovom radu, posudica s uzorkom te referentna posudica postavljaju se u istu peć unutar uređaja te se zagrijavaju ili hlade istom konstantnom brzinom. Razlika u temperaturi između posudica tijekom toplinskog prijelaza, proporcionalna je toplini koju uzorak primi ili otpusti.

Kod DSC uređaja s kompenzacijom snage, posudica s uzorkom i referentna posudica se postavljaju u odvojene peći unutar uređaja pri čemu se obje peći istovremeno zagrijavaju. Ovdje sistem aktivno kompenzira snagu kako bi razlika u temperaturi između uzorka i referentne posudice uvijek bila nula. Mjeri se kompenzirana snaga koja je direktno proporcionalna s toplinom koju uzorak prima ili otpušta. Shematski prikaz ovih izvedbi DSC uređaja prikazan je na slici 16.

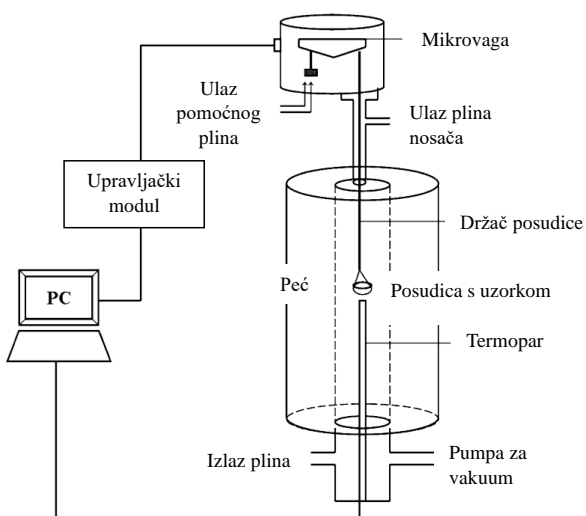


Slika 16. Shematski prikaz dviju osnovnih izvedbi DSC uređaja: a) DSC uređaj s kompenzacijom snage, b) DSC uređaj s toplinskim tokom [38]

Primjenom diferencijalne pretražne kalorimetrije moguće je utvrditi različita fizikalna svojstva materijala poput staklišta (T_g), kristališta (T_c), temperature taljenja (T_m), entalpije prijelaza (ΔH), toplinskog kapaciteta (C_p), stupanja kristalnosti (X_c) itd. [38, 39]

2.6.2. Termogravimetrijska analiza (TGA)

Termogravimetrijska analiza, TGA, je tehnika koja prati promjenu mase uzorka u ovisnosti o temperaturi ili vremenu, u kontroliranoj atmosferi [40]. Uređaj za termogravimetrijsku analizu poznat je i kao termovaga. Sastoji od vrlo precizne mikrovage povezane sa držačem posudice s uzorkom koja kontinuirano mjeri masu uzorka tijekom mjerenja. Posudica s uzorkom se uvlači u peć s kontroliranim zagrijavanjem ili hlađenjem. Termopar u blizini posudice s uzorkom konstantno prati temperaturu samog uzorka. Kako bi se osigurala preciznost mjerenja, posudica s uzorkom izolirana je od grijaćih elemenata zaštitnom cijevi. Atmosfera unutar peći se kontrolira propuštanjem različitih plinova. Propuštanje inertnih plinova poput dušika, argona ili helija, primjenjuje se kod praćenja termičke stabilnosti i razgradnje materijala bez oksidacije. Propuštanje kisika ili zraka primjenjuje se kod praćenja oksidacije metala ili organskih spojeva. Redukcijske reakcije se proučavaju propuštanjem vodika u mješavini s nekim inertnim plinom, najčešće dušikom. Shematski prikaz termovage prikazan je na slici 17. [41, 42]



Slika 17. Shematski prikaz termovage [43]

Termovage imaju visoku preciznost, a granica detekcije im je niža od 0,1 mg. Tipični komercijalni TGA instrumenti mogu zagrijavati uzorke na temperature do oko 1000°C ili više. Na rezultate mjerenja mogu utjecati atmosfera, oblik posudice za uzorak, oblik i masa uzorka te uzgon i konvekcijsko strujanje atmosfere.

Termogravimetrijska analiza se primjenjuje kod istraživanja svih reakcija kod kojih dolazi do promjene mase. Tako se koristi kod ispitivanja raspona toplinske postojanosti organskih tvari (lijekovi, polimeri), uvjeta degradacije polimera i oksidacije metala. Može se koristiti za određivanje sadržaja vlage te svih hlapivih komponenata u uzorku [41, 42].

3.EKSPERIMENTALNI DIO

3.1. Materijali

Materijali korišteni za pripremu PEG/nano-SiO₂ kompozita:

Polimeri

- Poli(etilen-glikol) 400 (PEG400), CAS broj: 25322-68-3, $M_n = 400$ g/mol, $T_t = 4-8^\circ\text{C}$, $T_v > 200^\circ\text{C}$, $\rho = 1,04 - 1,29$ g/cm³, proizvođač: *VWR Chemicals*, Francuska
- Poli(etilen-glikol) 12000 (PEG12000), CAS broj: 25322-68-3, prosječna molekulska masa 12000 g/mol, $T_t = 64-65^\circ\text{C}$, proizvođač: *Sigma-Aldrich*, Njemačka

Nanopunilo

- Pirogena silika (nano-SiO₂), komercijalni naziv: Aerosil[®] 200, amorfna, hidrofilna, površinski neobrađena pirogena silika, fizikalna svojstva prikazana u tablici 1., proizvođač: *Evonik*, Njemačka

Tablica 1. Fizikalna svojstva Aerosil[®] 200

Punilo	Specifična površina (BET) [m ² /g]	Gubitak pri sušenju [%]	pH 4% disperzije	Srednja veličina čestica \bar{x} [nm]	Sadržaj SiO ₂ [%]
Aerosil [®] 200	200±25	≤ 1,5	3,7- 4,7	12	≥ 99,8

3.2. Priprava PEG/nano-SiO₂ kompozita

Pripravljen je PEG/nano-SiO₂ kompozit različitog sastava, zamješavanjem PEG400 i PEG12000 s 0,1, 0,3, 0,5 i 1,0 % nano-SiO₂ (ukupna masa uzorka 24 g) na magnetskoj miješalici. Za pripremu kompozita sa PEG400 koji je u tekućem stanju, odvagana pirogena silika se postepeno dodaje polimeru nakon čega se smjesa miješa do postizanja homogenosti.

PEG12000 je u krutom stanju stoga je bilo potrebno rastaliti ga pri temperaturi od oko 80°C. Nakon što se rastali, dodaje se odvagana pirogena silika. Kako je talina PEG12000 vrlo viskozna,

pirogena silika se umješava ručno staklenim štapićem, uz konstantno zagrijavanje, do postizanja homogenosti. Sastav pripremljenih PEG/nano-SiO₂ kompozita prikazan je u tablici 2.

Tablica 2. Sastav PEG/nano-SiO₂ kompozita

Kompozit	<i>m</i>(PEG), g	<i>m</i>(nano-SiO₂), g
PEG/ 0,1% nano-SiO ₂	23,976	0,024
PEG/ 0,3% nano-SiO ₂	23,928	0,072
PEG/ 0,5% nano-SiO ₂	23,880	0,120
PEG/ 1,0% nano-SiO ₂	23,760	0,240

3.3.Karakterizacija

3.3.1.Određivanje reoloških svojstava

Reološka svojstva dobivenih PEG/nano-SiO₂ kompozita određivala se rotacijskim reometrom *RheolabQC* (slika 18.), proizvođača Anton Paar, Austrija.



Slika 18. Rotacijski reometar *RheolabQC*

Pratila se ovisnost smičnog napreznja i viskoznosti o promjeni smične brzine pri različitim temperaturama mjerenja. Mjerenje za PEG400/nano-SiO₂ kompozit provodilo se pri temperaturama od 25°C i 65° C dok se mjerenje za PEG12000/nano-SiO₂ kompozit provodilo pri 80°C zbog velike viskoznosti. Za mjerenje je korišteno CC27 vreteno.

Prvi korak je bio izvođenje „*Pre-Shear*“ procesa, odnosno procesa smicanja uzorka prije samog reološkog mjerenja. Ovaj korak se provodi kako bi se uzorak stabilizirao i dodatno homogenizirao osiguravajući tako konzistentnost i ponovljivost mjerenja. „*Pre-Shear*“ se provodio pri stalnoj brzini smicanja od 5 s^{-1} .

Nakon „*Pre-Shear*“ procesa, započelo je reološko mjerenje podijeljeno u nekoliko faza uz konstantnu zadanu temperaturu. U prvoj fazi mjerilo se viskoznost uzorka bez primjene smicanje ($\dot{\gamma} = 0 \text{ s}^{-1}$). U drugoj fazi mjerilo se smično naprezanje i viskoznost sa postupnim povećanjem smične brzine od 1 s^{-1} do 200 s^{-1} . U posljednjoj fazi se pratila promjena smičnog naprezanja i viskoznosti postupnim smanjenjem smične brzine od 200 s^{-1} do 1 s^{-1} .

3.3.2. Određivanje slobodne površinske energije

U svrhu određivanja slobodne površinske energije pojedinih komponenti PEG/nano-SiO₂ kompozita, izmjeren je kontaktni kut na prethodno napravljenoj pločici PEG-a te na pastilama pirogene silike pomoću goniometra *DataPhysics OCA 20* (slika 19.), proizvođača GmbH, Njemačka. Mjerenje je provedeno pri sobnoj temperaturi od 23°C, relativne vlažnosti 60%. Korištene su dvije testne kapljevine, glicerol i dijodometan, veličine kapi 1 μL .



Slika 19. Goniometar *DataPhysics OCA 20*

Dobivene vrijednosti kontaktnih kutova korištene su u izračunu slobodne površinske energije pojedine komponente PEG/nano-SiO₂ kompozita, a izračunate vrijednosti površinskih energija poslužile su pri izračunu ostalih termodinamičkih parametara adhezije.

3.3.3. Diferencijalna pretražna kalorimetrija (DSC)

Toplinska svojstva PEG/nano-SiO₂ kompozita različitog sastava te čistog PEG-a (PEG400 i PEG12000) određivala su se diferencijalnom pretražnom kalorimetrijom (DSC) na uređaju *MetlerToledo DSC 823e* (slika 20). Uzorci mase ~10 mg pripremljeni su u zatvorenim aluminijskim posudicama s probušenim poklopcem. Mjerenje je provedeno u inertnoj struji dušika (60 cm³/min) uz hlađenje hladnjakom (*Itracooler*). Uzorci su bili podvrgnuta dvama ciklusima zagrijavanja i ciklusu hlađenja. Prvi ciklus zagrijavanja i ciklus hlađenja provedeni su u temperaturnom rasponu od -90°C do 125°C, a drugi ciklus zagrijavanja u rasponu od -90°C do 150°C. U oba slučaja brzina zagrijavanja i hlađenja iznosila je 10°C/min.



Slika 20. DSC uređaj *MetlerToledo DSC 823e*

Rezultat mjerenja pojedinog kompozita jest termogram ciklusa zagrijavanja i hlađenja. Iz termograma ciklusa zagrijavanja određena je temperatura taljenja, T_m , te entalpija taljenja, ΔH_m dok je iz termograma ciklusa hlađenja određena temperatura kristalizacije, T_c , te entalpija kristalizacije, ΔH_c .

3.3.4. Termogravimetrijska analiza (TGA)

Promjene toplinske stabilnosti PEG/nano-SiO₂ kompozita pratile su se primjenom termogravimetrijske analize (TGA) na uređaju *TA Instruments Q500* (slika 21.). Uzorak mase ~10 mg zagrijavao se u temperaturnom području od 25 do 600°C pri brzini zagrijavanja od 10°C/min, u inertnoj atmosferi dušika (60 cm³/min).



Slika 21. TGA uređaj *TA Instruments Q500*

Rezultat mjerenja pojedinog kompozita jest TG/DTG krivulja iz koje je određena temperatura početka ($T_{poč}$) i kraja (T_{kraj}) razgradnje, temperatura pri maksimalnoj brzini razgradnje (T_{max}), udio ostatka (R) te temperature pri gubitku početne mase uzorka od 5% ($T_{5\%}$), 50% ($T_{50\%}$) i 95% ($T_{95\%}$).

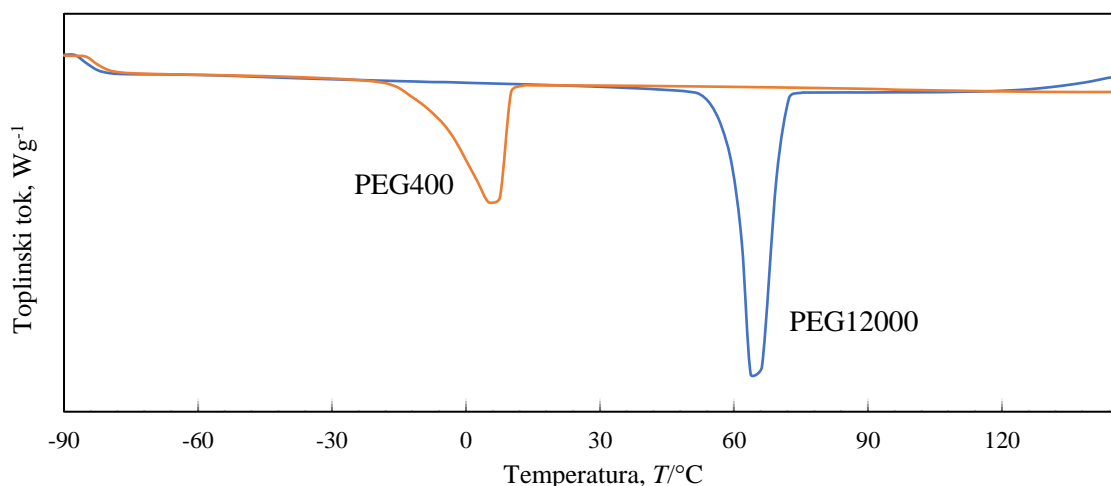
4. REZULTATI I RASPRAVA

4.1. Rezultati diferencijalne pretražne kalorimetrije

PEG400 i PEG12000

Na slici 22. i 23. prikazana je usporedba DSC krivulja 2. ciklusa zagrijavanja te ciklusa hlađenja ispitivanih polimera PEG400 i PEG12000. Krivulja zagrijavanja pokazuje endotermni prijelaz taljenja kristalne faze PEG-a, a minimum tog prijelaza odgovara temperaturi pri kojoj je taljenje polimera najintenzivnije, T_m . Temperatura taljenja za PEG400 iznosi $6,75^{\circ}\text{C}$, dok za PEG12000 ona iznosi $64,66^{\circ}\text{C}$. S obzirom da PEG400 ima nižu molekulsku masu od PEG12000, njegovo taljenje se odvija pri puno nižoj temperaturi. Ove vrijednosti temperature taljenja za PEG400 i PEG12000 odgovaraju njihovim literaturnim vrijednostima.

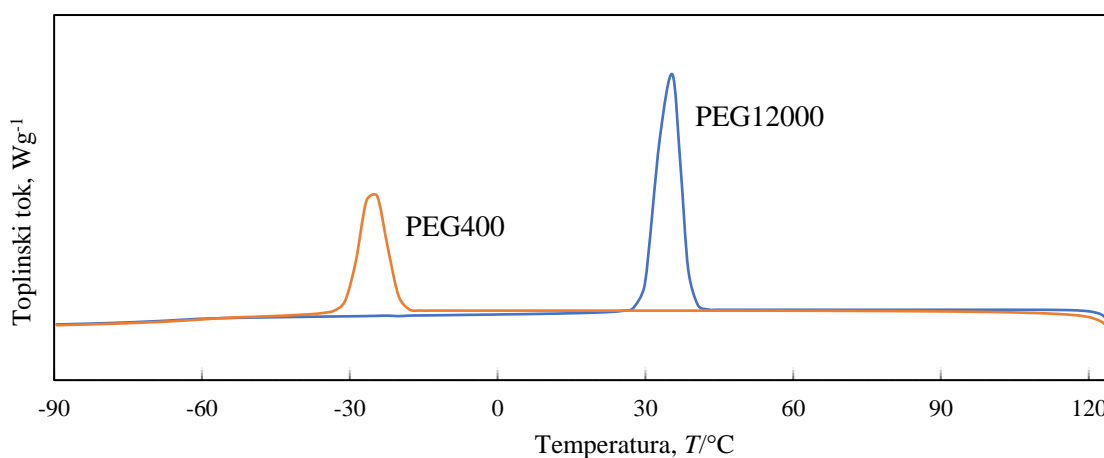
Površina iznad krivulje zagrijavanja predstavlja entalpiju taljenja, ΔH_m . Ona govori o količini energije potrebne za kidanje međumolekulskih veza u kristalnoj fazi kako bi došlo do taljenja. Za PEG400 ona iznosi $98,97 \text{ J g}^{-1}$, dok za PEG12000 iznosi $157,11 \text{ J g}^{-1}$. S obzirom da je PEG12000 pri sobnoj temperaturi u čvrstom stanju i ima veću molekulsku masu od PEG400, on ima veći udio kristalne faze koja zahtjeva veću energiju za njezino taljenje.



Slika 22. Usporedba DSC krivulja 2. ciklusa zagrijavanja ispitivanih polimera PEG400 i PEG12000

Za razliku od krivulje zagrijavanja, krivulja hlađenja pokazuje egzotermni prijelaz kristalizacije PEG-a. Maksimum ovog prijelaza predstavlja temperaturu pri kojoj je kristalizacija polimera najveća, T_c . Temperatura kristalizacije za PEG400 iznosi $-25,27^{\circ}\text{C}$, dok za PEG12000 ona iznosi $35,30^{\circ}\text{C}$. Ovi rezultati su također u skladu sa agregatnim stanjem te molekulskom masom ispitivanih polimera.

Površina ispod krivulje hlađenja predstavlja entalpiju kristalizacije, ΔH_c . Za PEG400 ona iznosi $97,87 \text{ J g}^{-1}$, dok za PEG12000 iznosi $157,16 \text{ J g}^{-1}$. Vidljivo je kako su entalpije taljenja i kristalizacije za oba ispitivana polimera gotovo identične. Ovo ukazuje na potpuno taljenje polimera u 2. ciklusu zagrijavanja te njegovu potpunu kristalizaciju u ciklusu hlađenja. Sve vrijednosti očitane iz termograma ispitivanih čistih polimera PEG400 i PEG12000 prikazani su u tablici 3.



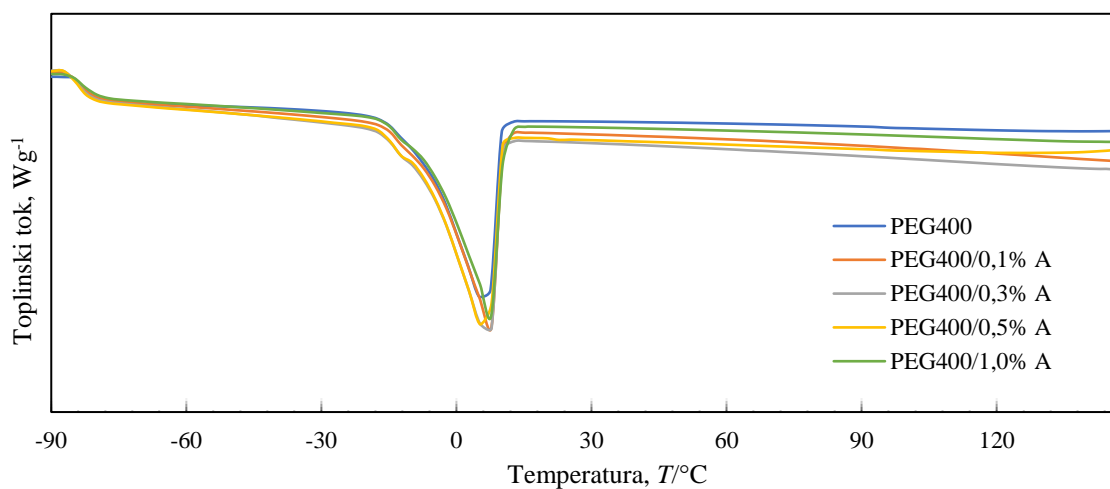
Slika 23. Usporedba DSC krivulja ciklusa hlađenja ispitivanih čistih polimera PEG400 i PEG12000

Tablica 3. Vrijednosti očitane iz termograma ispitivanih polimera PEG400 i PEG12000

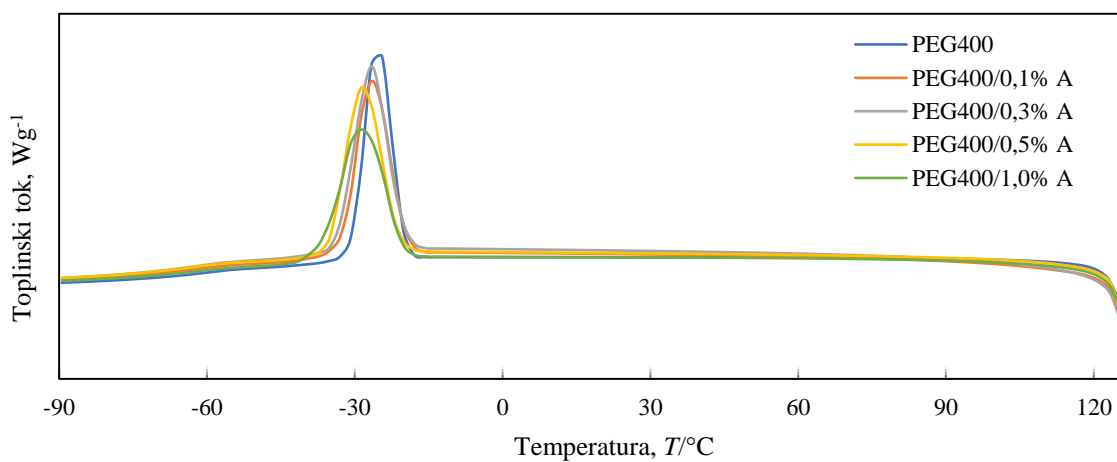
Uzorak	$T_m / ^{\circ}\text{C}$	$\Delta H_m / \text{Jg}^{-1}$	$T_c / ^{\circ}\text{C}$	$\Delta H_c / \text{Jg}^{-1}$
PEG400	6,75	98,77	-25,27	97,87
PEG12000	64,66	157,11	35,30	157,16

PEG400/nano-SiO₂ kompozit

Na slikama 24. i 25. prikazana je usporedba DSC krivulja 2. ciklusa zagrijavanja i ciklusa hlađenja polimera PEG400 te PEG400/nano-SiO₂ kompozita različitog sastava. Sve vrijednosti očitane iz ovih krivulja nalaze se u tablici 4.



Slika 24. Usporedba DSC krivulja 2. ciklusa zagrijavanja polimera PEG400 te PEG400/nano-SiO₂ kompozita različitog sastava



Slika 25. Usporedba DSC krivulja ciklusa hlađenja polimera PEG400 te PEG400/nano-SiO₂ kompozita različitog sastava

Tablica 4. Vrijednosti očitane iz termograma polimera PEG400 te PEG400/nano-SiO₂ kompozita različitog sastava

Uzorak	$T_m / ^\circ\text{C}$	$\Delta H_m / \text{Jg}^{-1}$	$T_c / ^\circ\text{C}$	$\Delta H_c / \text{Jg}^{-1}$
PEG400	6,75	98,77	-25,27	97,87
PEG400/0,1% nano-SiO ₂	7,62	101,23	-26,44	96,80
PEG400/0,3% nano-SiO ₂	7,14	103,54	-26,75	100,29
PEG400/0,5% nano-SiO ₂	6,96	102,51	-28,27	96,61
PEG400/1,0% nano-SiO ₂	7,92	99,71	-28,97	92,17

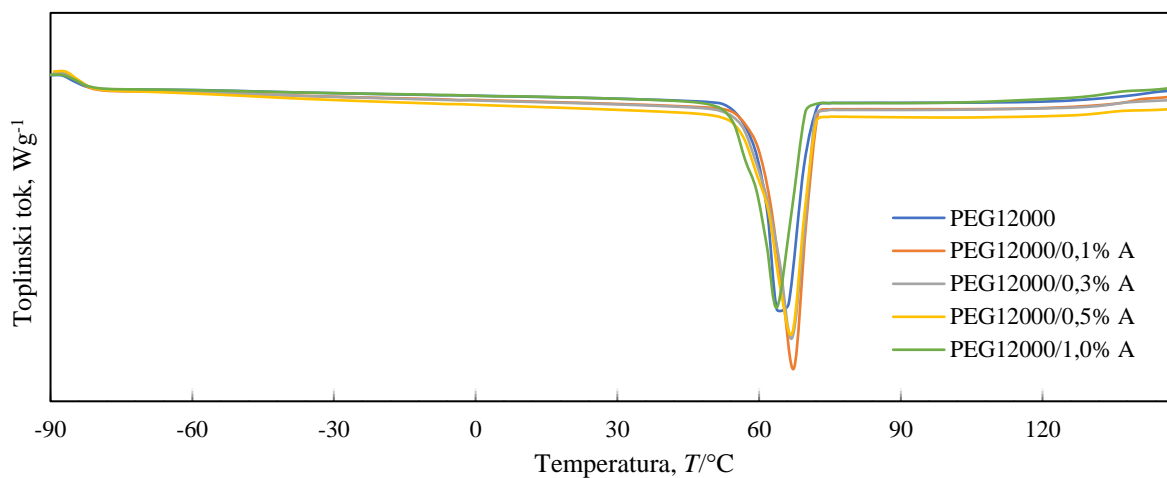
Analiza podataka u tablici 4. pokazuje da dodatak nano-SiO₂ punila ne dovodi do značajnih promjena u temperaturi taljenja polimera PEG400, s obzirom na to da sve izmjerene vrijednosti T_m ostaju unutar literaturnog raspona od 4 do 8°C. Dodavanjem nano-SiO₂ punila raste entalpija taljenja (ΔH_m), što se može pripisati poboljšanoj kristalnosti polimera uslijed djelovanja nano-SiO₂ čestica kao nukleacijskih mjesta. Međutim, kod nanokompozita s 1,0% nano-SiO₂, entalpija taljenja je manja u odnosu na druge nanokompozite. Razlog može biti aglomeracija nanočestica pri većim koncentracijama, koja narušava kristalnu strukturu PEG400.

Dodavanje nano-SiO₂ uzrokuje minimalno smanjenje temperature kristalizacije PEG400. Najniža temperatura kristalizacije zabilježena je kod nanokompozita s 1,0% nano-SiO₂ što se također može pripisati aglomeraciji nanočestica pri višim koncentracijama, koja smanjuje njihovu učinkovitost kao nukleacijskih mjesta. Entalpija kristalizacije (ΔH_c) minimalno se promijenila dodavanjem 0,1% i 0,5% nanopunila. Međutim, kod nanokompozita s 0,3% nano-SiO₂ zabilježen je porast entalpije kristalizacije, ukazujući na veću kristalnost u usporedbi s čistim polimerom. S druge strane, nanokompozit s 1,0% nano-SiO₂ pokazao je izraženiji pad entalpije kristalizacije u odnosu na čisti PEG400. Ovaj pad se opet može pripisati aglomeraciji nanočestica pri višim koncentracijama što smanjuje stabilnost kristalne strukture.

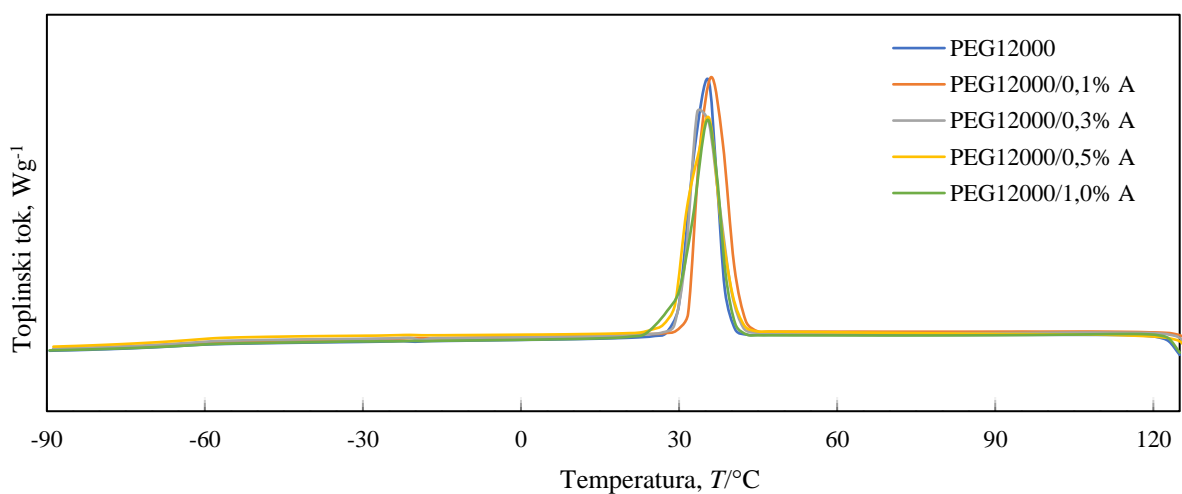
Entalpije taljenja i kristalizacije kod svih nanokompozita nisu bliskih vrijednosti. Ova izražena razlika sugerira da tijekom 2. ciklusa zagrijavanja nije došlo do potpunog taljenja uzorka ili da kristalizacija tijekom ciklusa hlađenja nije bila potpuna.

PEG12000/nano-SiO₂ kompozit

Na slikama 26. i 27. prikazana je usporedba DSC krivulja 2. ciklusa zagrijavanja i ciklusa hlađenja polimera PEG12000 te PEG12000/nano-SiO₂ kompozita različitog sastava. Sve vrijednosti očitane iz ovih krivulja nalaze se u tablici 5.



Slika 26. Usporedba DSC krivulja 2. ciklusa zagrijavanja polimera PEG12000 te PEG12000/nano-SiO₂ kompozita različitog sastava



Slika 27. Usporedba DSC krivulja ciklusa hlađenja polimera PEG12000 te PEG12000/nano-SiO₂ kompozita različitog sastava

Tablica 5. Vrijednosti očitane iz termograma polimera PEG12000 te PEG12000/nano-SiO₂ kompozita različitog sastava

Uzorak	$T_m / ^\circ\text{C}$	$\Delta H_m / \text{Jg}^{-1}$	$T_c / ^\circ\text{C}$	$\Delta H_c / \text{Jg}^{-1}$
PEG12000	64,66	157,11	35,30	157,16
PEG12000/0,1% nano-SiO ₂	67,06	165,23	36,06	164,50
PEG12000/0,3% nano-SiO ₂	67,04	159,38	34,10	158,62
PEG12000/0,5% nano-SiO ₂	66,22	158,74	35,61	159,82
PEG12000/1,0% nano-SiO ₂	63,61	150,82	35,39	149,94

Analizom vrijednosti u tablici 5. vidljiv je blagi porast temperature taljenja polimera PEG12000 dodatkom nano-SiO₂ čestica, osim kod nanokompozita s 1,0% dodanog punila, gdje je zabilježen blagi pad. Ovo ukazuje da male koncentracije nano-SiO₂ stabiliziraju kristalnu strukturu PEG12000, dok veće koncentracije mogu uzrokovati poremećaj u strukturi. Sličan trend javlja se i kod vrijednosti entalpije taljenja. Najveći porast zabilježen je kod nanokompozita s 0,1% dodanog punila, dok je pad entalpije taljenja vidljiv samo kod nanokompozita s najvećim udjelom punila sugerirajući na poremećaje u strukturi uslijed većih koncentracija punila.

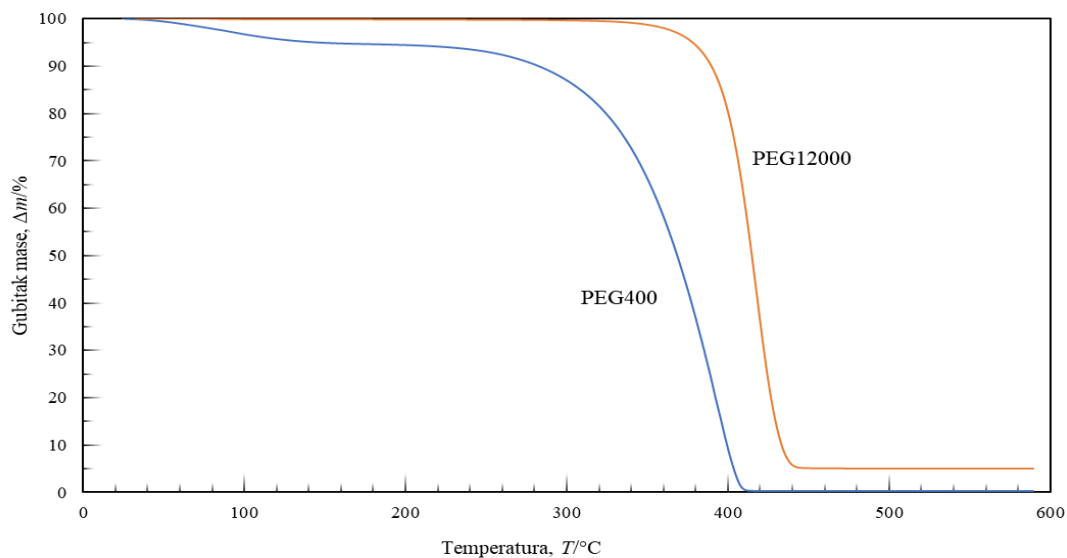
Dodatak nanočestica punila ima neznatan utjecaj na temperaturu kristalizacije polimera PEG12000. Što se tiče entalpije kristalizacije, najveći porast zabilježen je kod nanokompozita s 0,1% dodanog nano-SiO₂ punila. Nasuprot tome, nanokompozit s 1,0% nano-SiO₂ jedini pokazuje pad vrijednosti entalpije kristalizacije, slično kao što je zabilježeno i kod entalpije taljenja. Ovime je potvrđeno da dodatak malih koncentracija nanopunila može stabilizirati i povećati uređenost kristalne strukture polimera PEG12000, dok prevelike koncentracije uzrokuju suprotan učinak.

Entalpije taljenja i kristalizacije kod svih PEG12000 nanokompozita približno su iste vrijednosti ukazujući time na potpuno taljenje odnosno potpunu kristalizaciju ispitivanih nanokompozita.

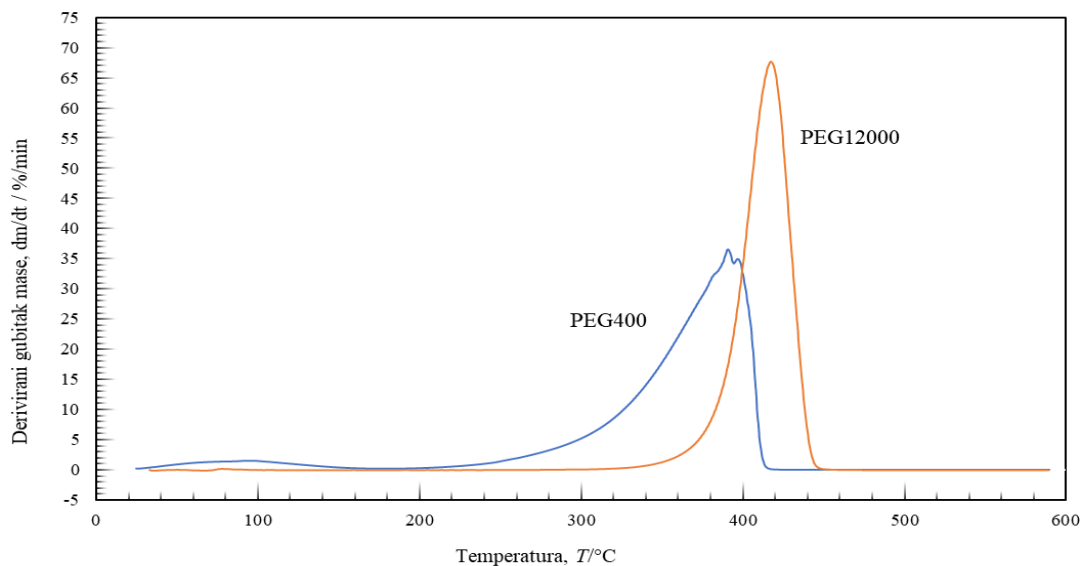
4.2. Rezultati termogravimetrijske analize

PEG400 i PEG12000

Na slikama 28. i 29. prikazana je usporedba TG/DTG krivulja ispitivanih polimera PEG400 i PEG12000. Vrijednosti temperature početka i kraja razgradnje ($T_{poč}$ i T_{kon}), temperature pri maksimalnoj brzini razgradnje (T_{max1} i T_{max2}), temperature pri gubitku mase uzorka od 5% ($T_{5\%}$), 50% ($T_{50\%}$) i 95% ($T_{95\%}$), te udio ostatka (R) očitane su iz krivulja i prikazane u tablici 6.



Slika 28. Usporedba TG krivulja ispitivanih polimera PEG400 i PEG12000



Slika 29. Usporedba DTG krivulja ispitivanih polimera PEG400 i PEG12000

Tablica 6. Vrijednosti očitane iz TG/DTG krivulja ispitivanih polimera PEG400 i PEG12000

Uzorak	$T_{poč} /$ °C	$T_{kon} /$ °C	$T_{max1} /$ °C	$T_{max2} /$ °C	$T_{5\%} /$ °C	$T_{50\%} /$ °C	$T_{95\%} /$ °C	R / %
PEG400	312,37	406,52	92,82	390,41	142,92	368,34	403,38	0,1988
PEG12000	384,88	435,30	-	417,31	377,95	414,69	459,24	4,936

Analizom TG/DTG krivulja vidljivo je kako PEG400 prolazi kroz dva stupnja razgradnje. Prvi stupanj razgradnje odvija se pri nižim temperaturama, a maksimalnu brzinu doseže pri temperaturi od 92,82°C. U ovom stupnju razgradnje dolazi do gubitka vode i ostalih lako hlapljivih tvari. Drugi stupanj razgradnje počinje pri temperaturi 312,37°C, a završava pri 406,52°C. Ovaj stupanj razgradnje najveću brzinu postiže pri temperaturi od 390,41°C.

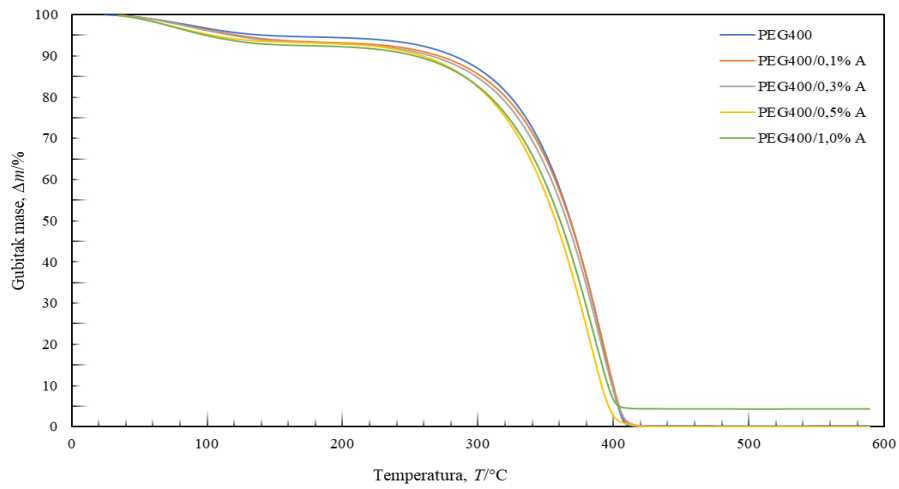
PEG12000 prolazi kroz jedan stupanj razgradnje, a uspoređujući ga s PEG400, evidentno je kako mu je taj stupanj razgradnje pomaknut prema većim temperaturama te se odvija u užem temperaturnom rasponu. S obzirom na veću molekulsku masu PEG12000, očekivano je da on ima veću toplinsku stabilnost od PEG400.

Po završetku razgradnje, udio ostatka PEG400 iznosi oko 0,2% dok je za PEG12000 puno veći, blizu 5%. Ovo potvrđuje veliku toplinsku stabilnost PEG12000 u odnosu na PEG400 zbog čega se dio uzorka ne može razgraditi pri visokim temperaturama.

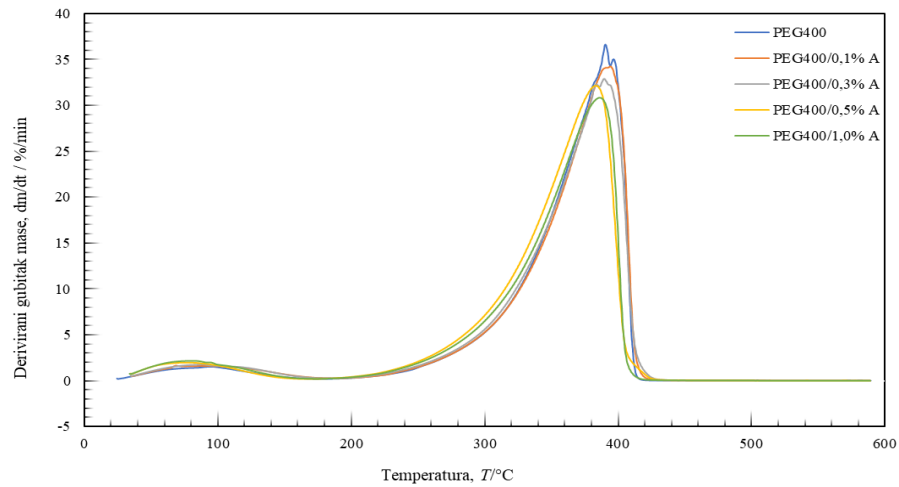
Temperature pri gubitku mase uzorka od 5% ($T_{5\%}$), 50% ($T_{50\%}$) i 95% ($T_{95\%}$) za PEG12000 su također pomaknute prema većim temperaturama.

PEG400/nano-SiO₂ kompozit

Na slikama 30. i 31. prikazana je usporedba TG/DTG krivulja ispitivanog polimera PEG400 te PEG400/nano-SiO₂ kompozita. Sve vrijednosti očitane iz krivulja dane su u tablici 7.



Slika 30. Usporedba TG krivulja ispitivanog polimera PEG400 te PEG400/nano-SiO₂ kompozita različitog sastava



Slika 31. Usporedba DTG krivulja ispitivanog polimera PEG400 te PEG400/nano-SiO₂ kompozita različitog sastava

Tablica 7. Vrijednosti očitane iz TG/DTG krivulja ispitivanog polimera PEG400 te PEG400/nano-SiO₂ kompozita različitog sastava

Uzorak	$T_{poč} /$ °C	$T_{kon} /$ °C	$T_{max1} /$ °C	$T_{max2} /$ °C	$T_{5\%} /$ °C	$T_{50\%} /$ °C	$T_{95\%} /$ °C	R / %
PEG400	312,37	406,52	92,82	390,41	142,92	368,34	403,38	0,1988
PEG400/0,1% nano-SiO ₂	305,33	407,45	90,02	393,89	122,95	368,02	404,20	$3,63 \cdot 10^{-11}$
PEG400/0,3% nano-SiO ₂	308,64	408,23	92,81	389,57	116,45	364,34	401,44	$1,30 \cdot 10^{-7}$
PEG400/0,5% nano-SiO ₂	302,64	401,18	75,06	383,12	101,70	355,82	393,63	$2,77 \cdot 10^{-7}$
PEG400/1,0% nano-SiO ₂	304,84	400,17	74,42	386,12	98,97	360,69	404,17	4,332

Svi ispitivani nanokompoziti PEG400/nano-SiO₂ prolaze kroz dva stupnja razgradnje. Temperatura pri maksimalnoj brzini razgradnje u prvom stupnju (T_{max1}) minimalno se mijenja dodatkom nano-SiO₂. Ipak, zabilježen je veći pad kod nanokompozita s većim koncentracijama punila (0,5% i 1,0%) što sugerira da dodatak većih koncentracija nano-SiO₂ ubrzava uklanjanje vode i drugih hlapljivih tvari iz kompozita.

Početak drugog stupnja razgradnje ($T_{poč}$) kod svakog od ispitanih nanokompozita je pri nižim temperaturama od početnog polimera PEG400. Ovo ukazuje da dodatak nanopunila brže inicira drugi stupnja razgradnje polimera.

Kraj drugog stupnja razgradnje (T_{kon}) nanokompozita s nižim koncentracijama punila (0,1% i 0,3%) odvija se pri temperaturama koje se ne razlikuju značajno od one čistog polimera PEG400. S druge strane, kod nanokompozita s većom koncentracijom punila, vidljiv je izraženiji pad T_{kon} , što sugerira da veće koncentracije nano-SiO₂ mogu izazvati destabilizaciju polimerne matrice, dovodeći do bržeg završetka razgradnje. Sličan trend se uočava i kod temperatura maksimalne brzine drugog stupnja razgradnje (T_{max2}) te kod temperature razgradnje 50% polimera ($T_{50\%}$).

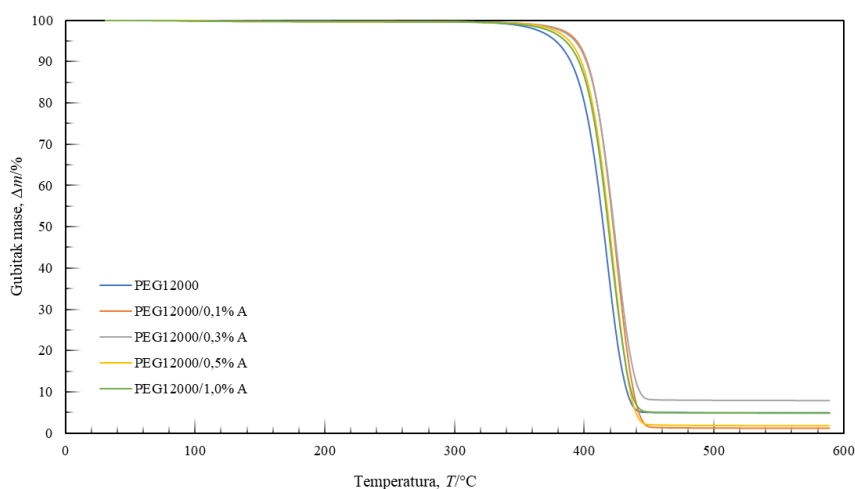
Temperatura razgradnje 5% mase polimera ($T_{5\%}$) smanjuje se s povećanjem koncentracije nanopunila, što opet ukazuje na smanjenje toplinske stabilnosti polimerne matrice dodatkom nano-SiO₂. S druge strane, temperatura razgradnje 95% mase polimera ($T_{95\%}$) je približno

jednaka onoj čistog polimera PEG400 kod svih nanokompozita, osim kod nanokompozita s 0,5% nanopunila, koji pokazuje izraženiji pad.

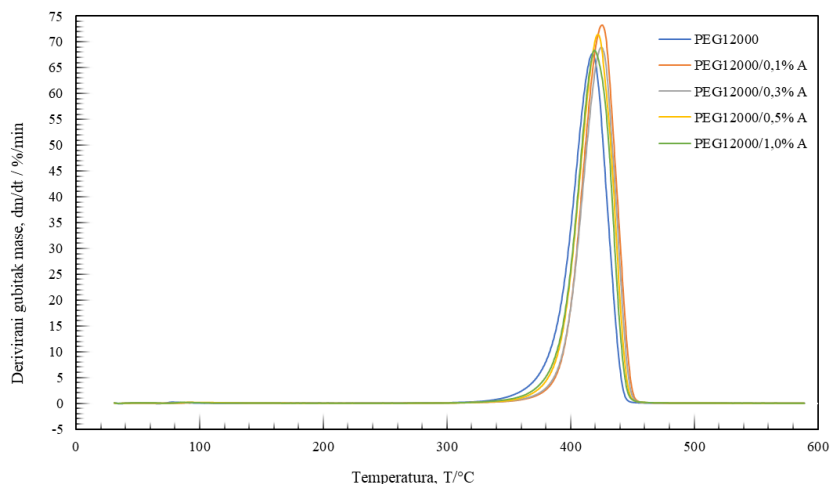
Udio ostatka po završetku razgradnje ispitivanih nanokompozita je zanemariv kod svih uzoraka osim kod onog s 1,0% nano-SiO₂. Povećana koncentracija nanočestica može uzrokovati stvaranje agregata koji ostaju nerazgrađeni nakon završetka procesa razgradnje.

PEG12000/nano-SiO₂ kompozit

Na slikama 32. i 33. prikazana je usporedba TG/DTG krivulja ispitivanog polimera PEG12000 te PEG12000/nano-SiO₂ kompozita. Sve vrijednosti očitane iz krivulja dane su u tablici 8.



Slika 32. Usporedba TG krivulja ispitivanog polimera PEG12000 te PEG12000/nano-SiO₂ kompozita različitog sastava



Slika 33. Usporedba DTG krivulja ispitivanog polimera PEG12000 te PEG12000/nano-SiO₂ kompozita različitog sastava

Tablica 8. Vrijednosti očitane iz TG/DTG krivulja ispitivanog polimera PEG12000 te PEG12000/nano-SiO₂ kompozita različitog sastava

Uzorak	$T_{poč}$ / °C	T_{kon} / °C	T_{max1} / °C	T_{max2} / °C	$T_{5\%}$ / °C	$T_{50\%}$ / °C	$T_{95\%}$ / °C	R / %
PEG12000	384,88	435,30	-	417,31	377,95	414,69	459,24	4,936
PEG12000/0,1% nano-SiO ₂	393,60	444,13	-	425,46	394,09	422,35	442,09	1,192
PEG12000/0,3% nano-SiO ₂	392,76	441,36	-	424,77	392,88	422,94	-	7,902
PEG12000/0,5% nano-SiO ₂	391,47	439,53	-	422,23	388,48	419,38	439,81	1,810
PEG12000/1,0% nano-SiO ₂	388,04	438,75	-	419,19	385,46	418,53	464,43	4,844

Svi ispitivani PEG12000/nano-SiO₂ kompoziti prolaze kroz jedan stupanj razgradnje. Dodavanje čestica nano-SiO₂ pomiče vrijednosti temperature početka razgradnje ($T_{poč}$), temperature završetka razgradnje (T_{kon}) i temperature maksimalne razgradnje (T_{max}) prema višim temperaturama u usporedbi s čistim PEG12000. Ovi rezultati pokazuju da dodatak nanočestica poboljšava toplinsku stabilnost polimerne matrice. Najveći porast ovih temperatura zabilježen je

kod nanokompozita s 0,1% nano-SiO₂, što ukazuje na značajno poboljšanje termičke stabilnosti pri ovoj koncentraciji. Međutim, dodavanje većih koncentracija nanočestica (0,3%, 0,5%, i 1,0%) pokazuje blago smanjenje ovih vrijednosti sugerirajući da veće koncentracije nanočestica mogu imati destabilizirajući učinak na polimernu matricu.

Isti trend zabilježen je i kod temperature razgradnje 5% mase uzorka ($T_{5\%}$). Kod temperature razgradnje polovice mase uzorka ($T_{50\%}$) vrijednosti su za sve ispitivane nanokompozite blago veće od početnog PEG12000, ali se međusobno minimalno razlikuju. Kod temperature razgradnje 95% mase uzorka ($T_{95\%}$) zabilježen je značajni pad vrijednosti kod svih nanokompozita osim onoga s 1,0% nano-SiO₂. Za nanokompozit s 0,3% nanopunila nije moguće odrediti vrijednost $T_{95\%}$ jer je udio ostataka (R) po završetku razgradnje bio veći od 5% ($R = 7,9\%$). To znači da se masa ovog uzorka prestala mijenjati pri postignutoj razgradnji od 92,1% početne mase, a to se dogodilo pri vrlo visokoj temperaturi od 588,9°C. Udio ostatka za PEG12000 nanokompozit s 0,1% nanopunila iznosi oko 1,2%, a za onaj s 0,5% nanopunila iznosi oko 1,8%. Udio ostatka za nanokompozit s 1,0% nano-SiO₂ minimalno se promijenio u odnosu na početni PEG12000.

4.3. Rezultati mjerenja kontaktnog kuta

Kontaktni kut testnih kapljevina na pločici PEG12000 i pastilama nano-SiO₂ (Aerosil 200) izmjeren je u svrhu određivanja slobodnih površinskih energija pojedine komponente PEG12000/nano-SiO₂ kompozita. Pri mjerenju su korištene testne kapljevine: voda, glicerol, dijodometan i formamid. Slobodne površinske energije ovih testnih kapljevina unaprijed su poznate i nalaze se u tablici 9.

Tablica 9. Korištene testne kapljevine i vrijednosti njihovih slobodnih površinskih energija (γ_d - disperzijska komponenta slobodne površinske energije, γ_p - polarna komponenta slobodne površinske energije, γ - ukupna slobodna površinska energija)

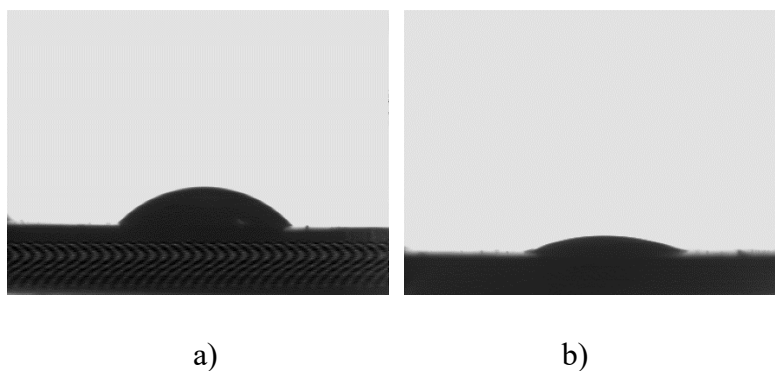
Testna kapljevina	$\gamma_d / \text{mJm}^{-2}$	$\gamma_p / \text{mJm}^{-2}$	γ / mJm^{-2}
Dijodometan	50,80	0,00	50,80
Glicerol	34,00	30,00	64,00
Voda	21,90	51,00	72,90
Formamid	39,00	19,00	58,00

Izmjerene vrijednosti kontaktnih kutova pojedine testne kapljevine na pločici PEG12000 i pastilama punila prikazane su u tablici 10.

Tablica 10. Vrijednosti kontaktnih kutova testnih kapljevina na pločici PEG12000 i pastilama Aerosila[®]200

Uzorak	Kontaktни kut, $\theta / ^\circ$			
	Dijodometan	Glicerol	Voda	Formamid
PEG12000	$16,8 \pm 2,3$	$48,4 \pm 2,3$	/	/
Aerosil [®] 200	$20,2 \pm 1,9$	/	$9,5 \pm 1,5$	$14,5 \pm 1,2$

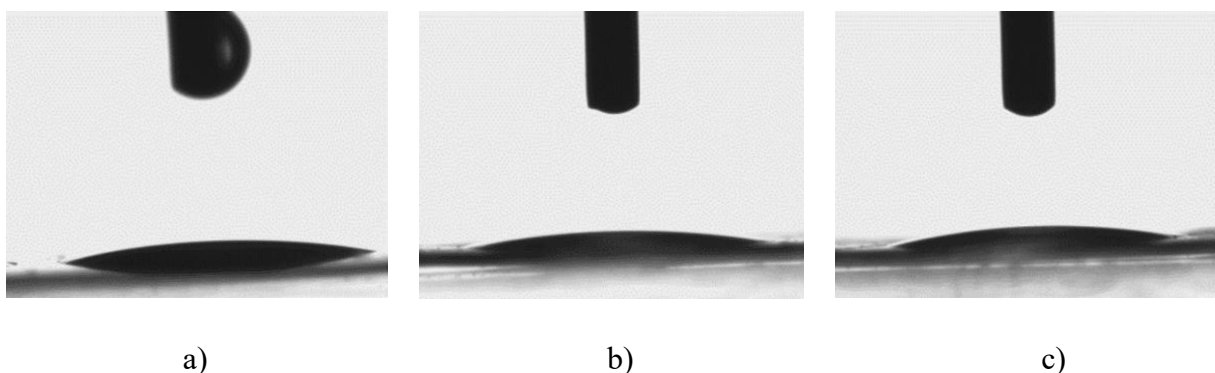
Rezultati pokazuju veći kontaktni kut kapljice glicerola na površini pločice PEG12000 u odnosu na dijodometan što je vidljivo i na slici 34.



Slika 34. Prikaz kapi a) glicerola i b) dijodometana na površini pločice PEG12000

Prema podacima iz literature, poznato je kako je površina PEG-a općenito hidrofilna zbog prisutnosti ponavljajućih jedinica etilen-oksida koje su sposobne stvarati vodikove veze s vodom i drugim polarnim molekulama. Rezultati u tablici 10. pokazuju kako je kontaktni kut dijodometana, koji je nepolarna kapljevina, veći od kontaktnog kuta glicerola, polarne kapljevine. Ovo može biti objašnjeno fleksibilnošću linearnih lanaca PEG-a zbog čega on poprma različite konformacije koje mogu biti orijentirane tako da nepolarni segmenti lanca budu izloženi.

Na slici 35. prikazane su kapi testnih kapljevina (vode, formamida i dijodometana) na površini pastila Aerosila 200.



Slika 35. Prikaz kapi: a) diiodometana, b) vode, c) formamida na površini pastila Aerosila[®]200

Prema literaturi, pirogena silika (nano-SiO₂) je izrazito hidrofilna zbog velikog broja hidroksilnih skupina na površini koje mogu stvarati vodikove veze s drugim polarnim molekulama. Ovo objašnjava mali kontaktni kut kapljice vode na njezinoj površini. Formamid je također polarna kapljevina pa uspostavlja dobre interakcije s površinom Aerosila 200. Kontaktni kut je ovdje nešto veći nego kod vode, a to može biti posljedica veće viskoznosti formamida koji se onda, unatoč svojoj polarnosti, sporije širi po površini Aerosila 200. Dijodometan, koji je nepolarna kapljevina, pokazuje najveći kontaktni kut na površini pastila nanopunila što potvrđuje polarnost Aerosila 200.

Vrijednosti slobodne površinske energije pojedine komponente PEG12000/nano-SiO₂ kompozita, izračunate pomoću vrijednosti iz tablice 10., dane su u tablici 11. Za izračun su korišteni Owens-Wendt-ov i Wu-ov model.

Tablica 11. Vrijednosti slobodnih površinskih energija za polimer PEG12000 i Aerosil[®]200

Uzorak	Owens-Wendt-ov model			Wu-ov model		
	$\gamma_d / \text{mJm}^{-2}$	$\gamma_p / \text{mJm}^{-2}$	γ / mJm^{-2}	$\gamma_d / \text{mJm}^{-2}$	$\gamma_p / \text{mJm}^{-2}$	γ / mJm^{-2}
PEG12000	48,64	5,27	53,92	48,67	8,47	57,14
nano-SiO ₂ (Aerosil [®] 200)	39,09	34,32	73,41	39,59	37,07	76,66

Vrijednosti iz tablice 11. poslužile su pri izračunu parametara adhezije kao što su slobodna međupovršinska energija međupovršine punilo/polimerna matrica (γ_{12}), termodinamički rad adhezije (W_A) te koeficijent razlijevanja (S). Za izračun parametara adhezije korištene su jednadžbe 12, 13 i 16. Izračunate vrijednosti dane su u tablici 12.

Tablica 12. Vrijednosti izračunatih parametara adhezije

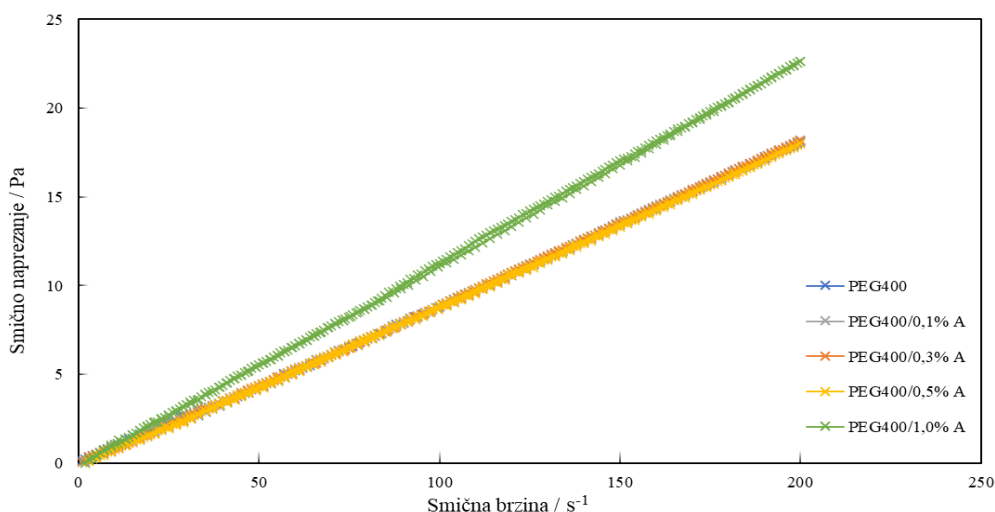
Kompozit	Wu-ov model		
	$\gamma_{12} / \text{mJm}^{-2}$	W_A / mJm^{-2}	S_{I2} / mJm^{-2}
PEG12000/nano-SiO ₂	18,90	114,90	0,62

Prema literaturi, optimalni uvjeti adhezije na međupovršini se postižu uz minimalnu slobodnu međupovršinsku energiju, visoke vrijednosti termodinamičkog rada adhezije te uz pozitivan koeficijent razlijevanja ($S \geq 0$) [30]. Dobiveni koeficijent razlijevanja, S_{I2} , ima pozitivnu vrijednost čime zadovoljava kriterij spontanog razlijevanja, a to je važno za postizanje optimalne adhezije na međupovršini nanopunilo/polimerna matrica. Vrijednost termodinamičkog rada adhezije, W_A , relativno je visoka što ukazuje na jaku adheziju na međupovršini nanopunilo/polimerna matrica. Što se tiče slobodne međupovršinske energije međupovršine nanopunilo/polimerna matrica, γ_{12} , vrijednost je relativno niska čime zadovoljava uvjete za optimalnu adheziju.

4.4. Rezultati reoloških mjerenja

PEG400/nano-SiO₂ kompozit

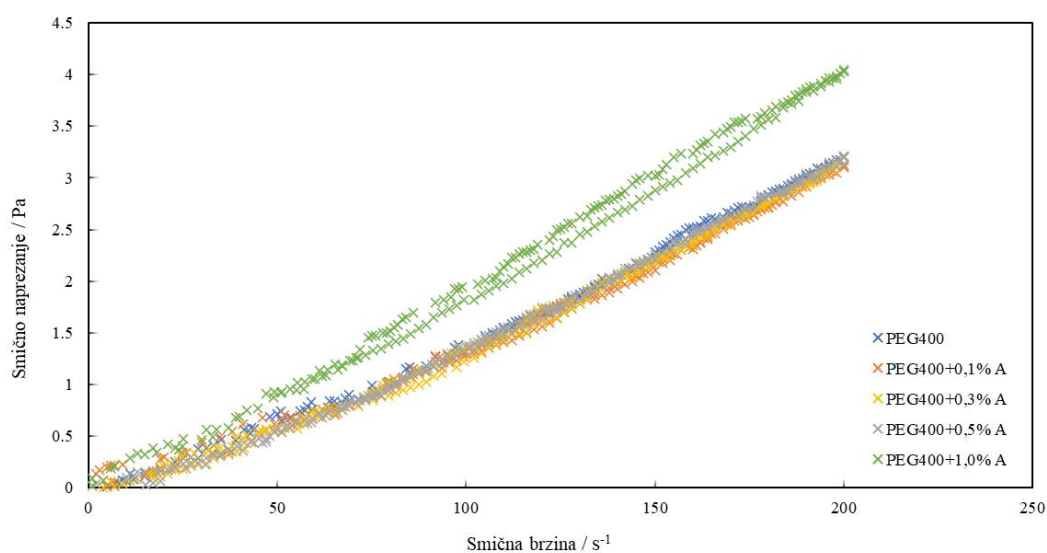
Na slici 36. nalazi se usporedba krivulja ovisnosti smičnog naprezanja o smičnoj brzini za PEG400 te PEG400/nano-SiO₂ kompozite različitog sastava pri temperaturi od 25°C.



Slika 36. Usporedba krivulja ovisnosti smičnog naprezanja o smičnoj brzini za PEG400 i PEG400/nano-SiO₂ kompozite različitog sastava pri temperaturi od 25°C

PEG400 i njegovi nanokompoziti različitog sastava ponašaju se kao Newtonovi fluidi što je vidljivo iz linearnog odnosa smičnog naprezanja o smičnoj brzini. Pravci nanokompozita s 0,1%, 0,3% i 0,5% nano-SiO₂ preklapaju se s pravcem početnog polimera PEG400 ukazujući time da dodatak nanopunila tih koncentracija nije utjecao na vrijednosti smičnog naprezanja. Kod nanokompozita s 1,0% nano-SiO₂, nagib pravca je vidljivo veći u odnosu na ostale nanokompozite te početni polimer PEG400. To govori o porastu smičnog naprezanja dodatkom ove koncentracije nanopunila.

Na slici 37. nalazi se usporedba krivulja ovisnosti smičnog naprezanja o smičnoj brzini za PEG400 te PEG400/nano-SiO₂ kompozite različitog sastava pri temperaturi od 65°C.

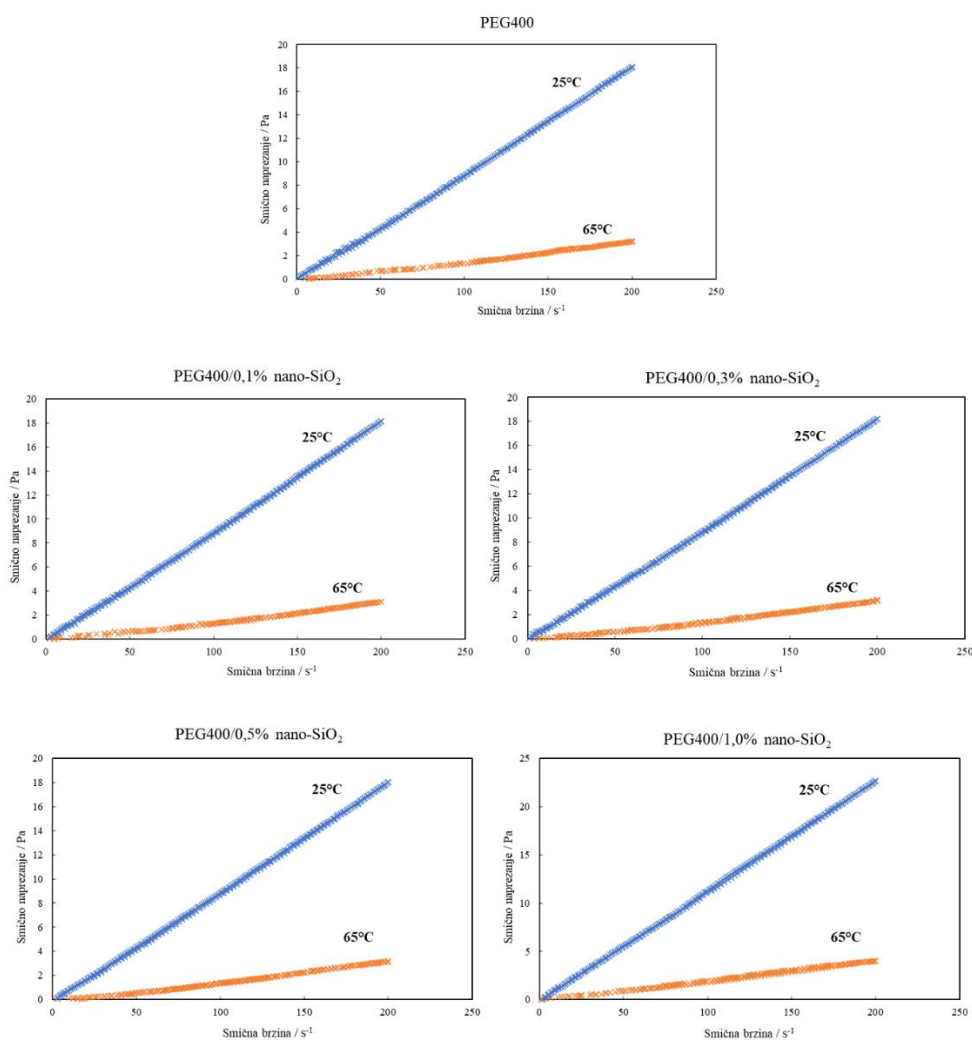


Slika 37. Usporedba krivulja ovisnosti smičnog naprezanja o smičnoj brzini za PEG400 i PEG400/nano-SiO₂ kompozite različitog sastava pri temperaturi od 65°C

Vidljivo je kako rezultati ne pokazuju pravilan linearni odnos smičnog naprezanja o smičnoj brzini kao što je to bio slučaj pri temperaturi od 25°C, iako je očekivano Newtonovsko ponašanje. To može biti rezultat eksperimentalne pogreške kao što su temperaturne fluktuacije ili vanjske vibracije koje su utjecale na rezultate mjerenja. Unatoč nepravilnostima u dobivenim rezultatima, moguće je protumačiti ponašanje pojedinog nanokompozita pri temperaturi od 65°C. Vidljivo je kako se rezultati PEG400/nano-SiO₂ kompozita sa 0,1%, 0,3% i 0,5% udjela punila, relativno poklapaju sa rezultatima čistog PEG400 kao što je to bio slučaj i pri temperaturi od 25°C. Ovo pokazuje da ni pri povišenoj temperaturi, dodatak ovih koncentracija nanopunila nema utjecaj na smično naprezanje. S druge strane, nanokompozit s 1,0% nano-SiO₂ pokazuje

odstupanje od ostalih rezultata ukazujući tako na porast smičnog naprežanja pri ovoj koncentraciji nanopunila. Ovakvi rezultati za mjerenja pri 25°C i 65°C su očekivani jer dodavanje čvrstih nanočestica u polimer često dovodi do povećanja unutarnjeg otpora prema smicanju.

Na slici 38. nalazi se usporedba prethodnih krivulja ovisnosti smičnog naprežanja o smičnoj brzini za polimer PEG400 i njegove nanokompozite različitog sastava pri različitim temperaturama mjerenja.

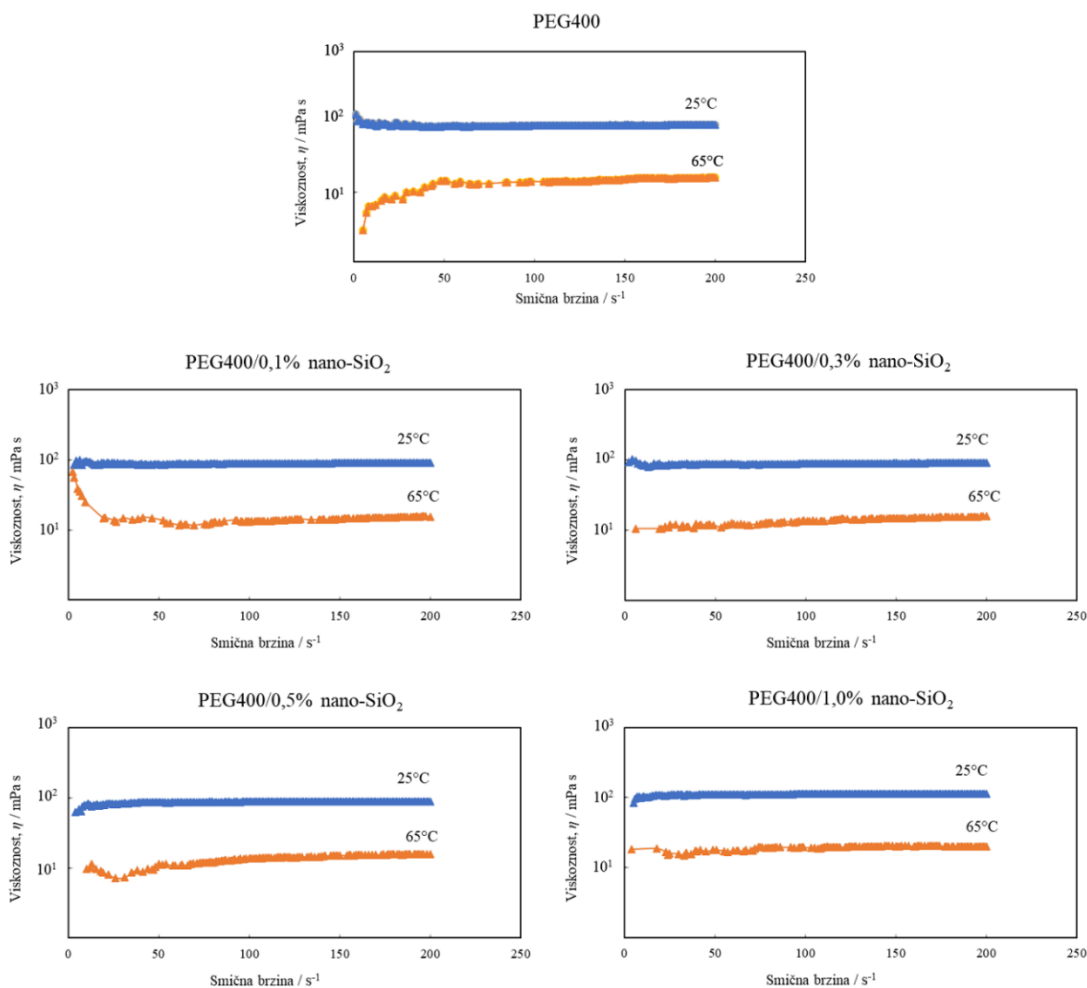


Slika 38. Usporedba krivulja smičnog naprežanja o smičnoj brzini za PEG400 te PEG400/nano-SiO₂ kompozite različitog sastava pri temperaturi od 25°C i 65°C

Nagib pravca ovisnosti smičnog naprežanja o smičnoj brzini za polimer PEG400 i njegove nanokompozite znatno je manji pri temperaturi od 65°C. To se može objasniti povećanjem kinetičke energije molekula unutar polimera s porastom temperature, što omogućava molekulama

lakše kretanje i nadvladavanje međumolekulskih sila koje ih inače zadržavaju u određenim konfiguracijama. Kao rezultat toga, materijal pokazuje manji otpor deformaciji pod djelovanjem vanjske sile, što dovodi do manjeg porasta smičnog naprežanja pri povećanju smične brzine.

Na slici 39. nalazi se usporedba krivulja ovisnosti viskoznosti, η , o smičnoj brzini za PEG400 i njegove nanokompozite različitog sastava pri temperaturi od 25°C i 65°C.



Slika 39. Usporedba krivulja ovisnosti viskoznosti o smičnoj brzini za PEG400 i PEG400/nano-SiO₂ kompozite različitog sastava pri temperaturi od 25°C i 65°C

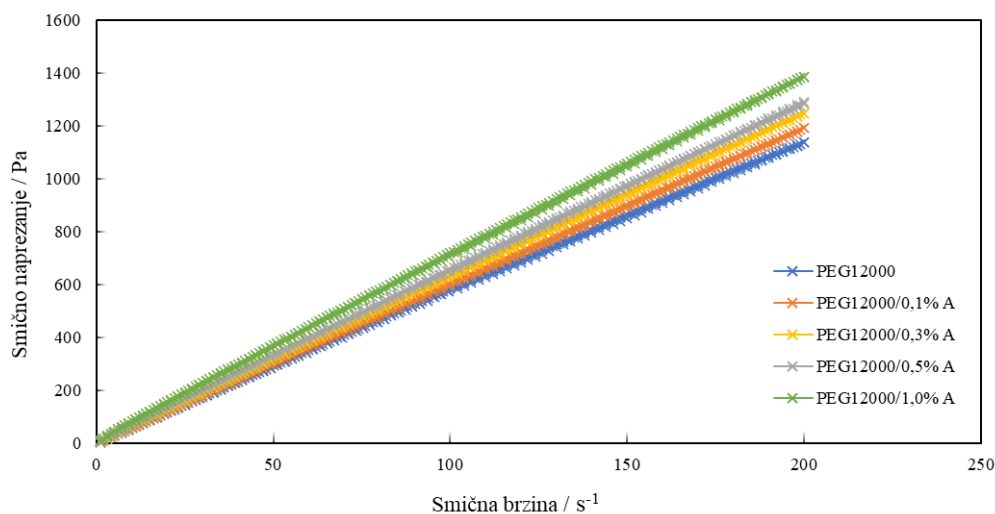
S obzirom da je riječ o Newtonovskom ponašanju PEG400 i njegovih nanokompozita, očekivano je da viskoznost bude konstantna bez obzira na promjenu smične brzine, odnosno da rezultati na grafu ovisnosti viskoznosti o smičnoj brzini budu prikazani u obliku ravne linije. Rezultati dobiveni pri 25°C prate ovaj trend uz manja odstupanja pri početku mjerenja što se može pripisati eksperimentalnoj pogreški. Kod rezultat dobivenih pri 65°C odstupanja su veća, pogotovo za čisti

PEG400 te za nanokompozit s 0,1% i 0,5% nano-SiO₂. Razlog je vjerojatno ista eksperimentalna pogreška koja se javila prilikom mjerenja ovisnosti smičnog naprezanja o smičnoj brzini pri ovoj temperaturi.

Viskoznost PEG400 i njegovih nanokompozita različitog sastava izmjerena pri 25°C puno je veća od one izmjerene za iste uzorke pri 65°C. To potvrđuje da s porastom temperature raste kinetička energija molekula u polimeru te materijal postaje tečniji.

PEG12000/nano-SiO₂ kompozit

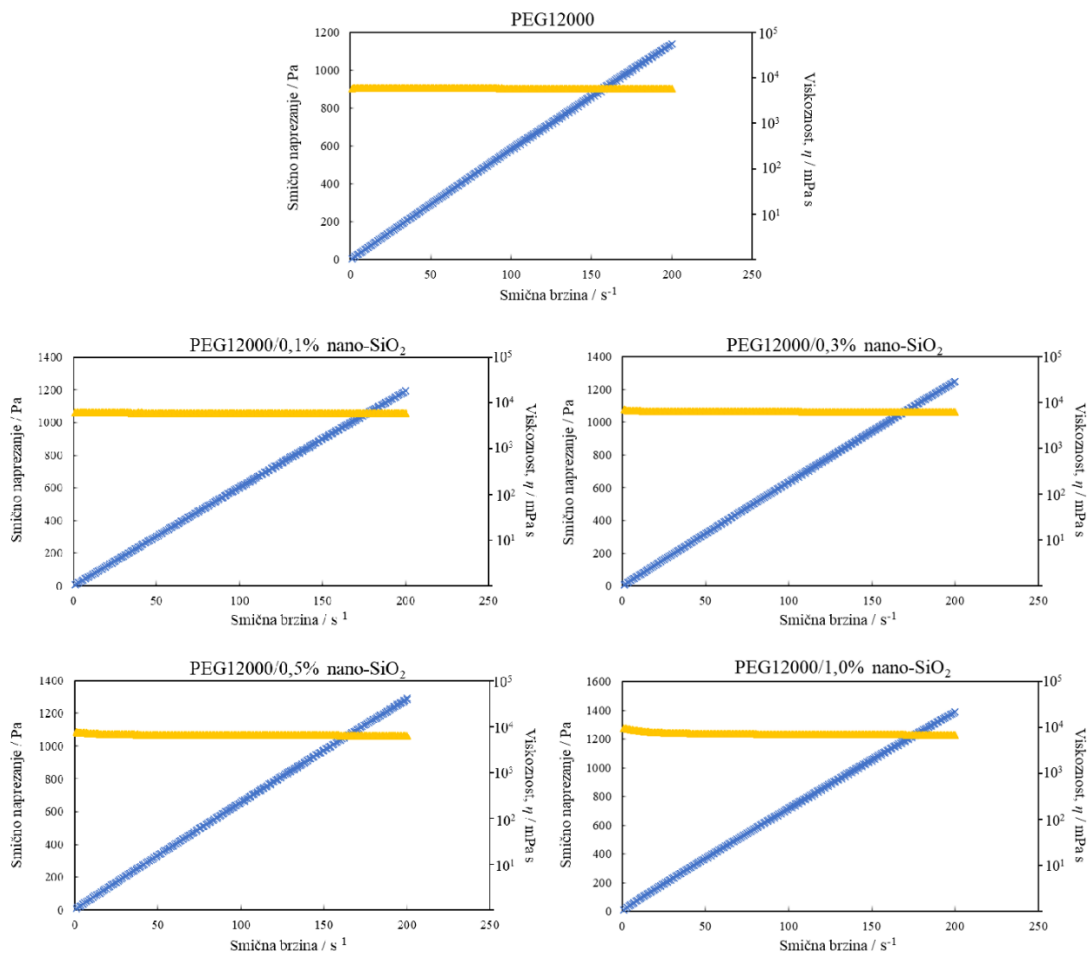
Na slici 40. nalazi se usporedba krivulja ovisnosti smičnog naprezanja o smičnoj brzini za PEG12000 te PEG12000/nano-SiO₂ kompozite različitog sastava pri temperaturi od 80°C. Zbog velike viskoznosti, PEG12000 nije bilo moguće mjeriti korištenom aparaturom na temperaturama od 25 i 65°C kao što je to bio slučaj kod PEG400 i njegovih nanokompozita.



Slika 40. Usporedba krivulja ovisnosti smičnog naprezanja o smičnoj brzini za PEG12000 i PEG12000/nano-SiO₂ kompozite različitog sastava pri temperaturi od 80°C

PEG12000 te njegovi nanokompoziti različitog sastava, također se ponašaju kao Newtonovi fluidi. Smično naprezanje se povećava s porastom udjela nano-SiO₂ u PEG12000/nano-SiO₂ kompozitu.

Na slici 41. nalaze se krivulje ovisnosti smičnog napreznaja i viskoznosti o smičnoj brzini za PEG12000 te PEG12000/nano-SiO₂ kompozite različitog sastava pri temperaturi od 80°C.



Slika 41. Krivulje ovisnosti smičnog napreznaja i viskoznosti o smičnoj brzini za PEG12000 te PEG12000/nano-SiO₂ kompozite različitog sastava pri temperaturi od 80°C

S obzirom na Newtonovsko ponašanje PEG12000 i njegovih nankompozita, viskoznost se ne mijenja s promjenom smične brzine. Vrijednost viskoznosti zato postepeno raste s povećanjem udjela nano-SiO₂ u kompozitu.

5. ZAKLJUČAK

- DSC analiza je pokazala kako molekulska masa utječe na toplinska svojstva ispitivanih PEG polimera. PEG400, manje molekulske mase, ima nižu temperaturu taljenja ($6,75^{\circ}\text{C}$) i manju entalpiju taljenja ($98,97 \text{ J/g}$), dok PEG12000, s većom molekulskom masom, pokazuje višu temperaturu taljenja ($64,66^{\circ}\text{C}$) i veću entalpiju taljenja ($157,11 \text{ J/g}$). Ovi rezultati potvrđuju da veća molekulska masa dovodi do većeg udjela kristalne faze i zahtjeva više energije za prijelaze između stanja.
- Dodatak nano-SiO₂ polimeru PEG400 nije značajno utjecao na temperaturu taljenja i kristalizacije, ali je povećavao entalpiju taljenja i kristalizacije pri manjim udjelima nano-SiO₂. Kod većih koncentracija punila (0,5% i 1,0%) došlo je do smanjenja ovih vrijednosti zbog aglomeracije nanočestica. Nanokompozit s 0,3% nano-SiO₂ pokazao je najveći porast kristalnosti u odnosu na čisti polimer.
- Dodatak nano-SiO₂ polimeru PEG12000 nije značajno utjecao na temperaturu taljenja i kristalizacije. Pri manjim udjelima nano-SiO₂ (do 0,1%) došlo je do povećanja entalpije taljenja i kristalizacije. Suprotno tome, veće koncentracije nanočestica (1,0%) uzrokovale su smanjenje ovih vrijednosti. Ovi rezultati potvrđuju da dodatka manjih koncentracija nanopunila stabilizira i poboljšava kristalnu strukturu PEG12000, dok veće koncentracije uzrokuju suprotan učinak.
- Analiza TG/DTG krivulja pokazala je utjecaj molekulske mase na toplinsku stabilnost ispitivanih PEG polimera. PEG12000, veće molekulske mase, toplinski je stabilniji od PEG400 što je vidljivo iz većih temperatura potrebnih za razgradnju te većeg udjela ostatka. Također, razgradnja PEG400 odvija se u dva stupnja dok se razgradnja PEG12000 odvija u samo jednom stupnju.
- Dodatak nano-SiO₂ polimeru PEG400 ubrzava njegovu razgradnju odnosno smanjuje mu toplinsku stabilnost. To je najizraženije pri većim koncentracijama punila (0,5% i 1,0%) koje destabiliziraju polimernu matricu.
- Dodatak nano-SiO₂ polimeru PEG12000 poboljšava njegova toplinska svojstva što je najizraženije pri minimalnoj koncentraciji punila od 0,1%.
- Izračunate vrijednosti parametara adhezije zadovoljavaju uvjete za optimalnu adheziju na međupovršini nanopunilo/polimerna matrica što nam govori o jakim interakcijama između polimera PEG12000 i nanopunila Aerosila 200.

- Reološka ispitivanja PEG400 i njegovih nanokompozita različitog sastava pri 25°C pokazala su linearnu ovisnost smičnog naprezanja o brzini smicanja, odnosno Newtonovsko ponašanje. Do značajnijeg porasta smičnog naprezanja došlo je kod nanokompozita s 1,0% nano-SiO₂ zbog povećanja otpora smicanju uslijed veće koncentracije nanopunila. Pri temperaturi od 65°C zabilježen je isti trend iako nije vidljiv očekivani pravilan linearni odnos smičnog naprezanja o brzini smicanja zbog eksperimentalne pogreške.
- Nagib pravca ovisnosti smičnog naprezanja o brzini smicanja pri temperaturi od 65°C manji je od onoga pri 25°C zbog veće pokretljivosti molekula unutar polimera porastom temperature. Shodno tome, viskoznost PEG400 i njegovih nanokompozita različitog sastava manja je pri višoj temperaturi.
- Reološka ispitivanja PEG12000 i njegovih nanokompozita različitog sastava pri 80°C pokazuju Newtonovsko ponašanje. Smično naprezanje i viskoznost postepeno rastu s porastom udjela nanopunila.

6. LITERATURA

- [1] Jiamin, L., Polymer Materials in Daily Life: Classification, Applications, and Future Prospects, *E3S Web of Conferences*, 406, 2023.
- [2] Ouarhim, W., Semlali Aouragh Hassani, F.-Z., Qaiss, A. el kacem, Bouhfid, R., Rheology of polymer nanocomposites, *Rheology of Polymer Blends and Nanocomposites*, 73–96., 2020.
- [3] Schadler, L. S., Brinson, L. C., Sawyer, W. G., Polymer nanocomposites: A small part of the story, *JOM*, 59(3), 53–60., 2007.
- [4] <https://www.gminsights.com/industry-analysis/polymer-nanocomposites-market> (pristupljeno 17.08.2024.)
- [5] <https://mag.toyota.co.uk/toyota-brought-nanocomposite-materials-world/> (pristupljeno 27.05.2024)
- [6] Akpan, E.I., Shen, X., Wetzel, B., Friedrich, K., Design and Synthesis of Polymer Nanocomposites, *Polymer Composites with Functionalized Nanoparticles*, 2019., str. 47-83.
- [7] Ivanković, M., Polimerni nanokompoziti, *Polimeri*, **28**(3) (2007.), str. 156-167.
- [8] Tofighy, M.A., Mohammadi, T., Carbon nanotubes-polymer nanocomposite membranes for pervaporation, *Polymer Nanocomposites Membranes for Pervaporation*, 2020., str. 105-133.
- [9] Fawaz, J., Mittal, V., Synthesis of Polymer Nanocomposites: Review of Various Techniques, *Synthesis Techniques for Polymer Nanocomposites*, 2014., str. 1-30.
- [10] Leung, H.-W., Polyethylene Glycol, *Encyclopedia of Toxicology*, 2014., str. 1043-1044.
- [11] Zarrintaj, P., Saeb, M. R., Jafari, S. H., Mozafari, M., Application of compatibilized polymer blends in biomedical fields, *Compatibilization of Polymer Blends*, 2020., str. 511–537.
- [12] D'souza, A. A., Shegokar, R., Polyethylene glycol (PEG): a versatile polymer for pharmaceutical applications, *Expert Opinion on Drug Delivery*, **13**(9) (2016.), str. 1257–1275.
- [13] <https://patents.google.com/patent/WO1995029872A1/en> (pristupljeno 25.05.2024.)
- [14] <https://sinoxe.com/fumed-silica/> (pristupljeno 25.06.2024.)

- [15] Barthel, H., Rsch, L., Weis, J., Fumed Silica - Production, Properties, and Applications, *Organosilicon Chemistry Set*, 2008., str. 761–778.
- [16] Miguel Martín-Martínez, J., Rubber base adhesives, *Adhesion Science and Engineering*, 2002., str. 573–675.
- [17] <https://en.hifull.com/blog/choose-hydrophilic-and-hydrophobic-fumed-silica/> (pristupljeno 25.06.2024.)
- [18] <https://chemiedidaktik.uni-wuppertal.de/fileadmin/Chemie/chemiedidaktik/disido/en/info/app/thiliquids.htm> (pristupljeno 26.06.2024.)
- [19] <https://www.l-i.co.uk/knowledge-centre/aerosil-fumed-silica-for-thixotropy-anti-settling-and-reinforcement-of-thermosets/> (pristupljeno 26.06.2024.)
- [20] Zhenhua, D., Shaodan, H., Rheological properties of fresh recycled concrete, *Multi-Functional Concrete with Recycled Aggregates*, 2023., str. 59-83.
- [21] <https://wiki.anton-paar.com/en/basics-of-rheology/#basics-of-rheology> (pristupljeno 27.06.2024.)
- [22] A Basic Introduction to Rheology, Malvern Panalytical, 2017.
- [23] Ouarhim, W., Semlali Aouragh Hassani, F.-Z., Qaiss, A. el kacem, Bouhfid, R., Rheology of polymer nanocomposites, *Rheology of Polymer Blends and Nanocomposites*, 2020., 73–96.
- [24] Chhabra, R. P., Non-Newtonian Fluids: An Introduction, *Rheology of Complex Fluids*, 2010., str. 3–34.
- [25] Rheological Properties, *Food Physics*, 2007., str. 117-206.
- [26] Wang, X., Ban, X., He, R., Wu, D., Liu, X., Xu, Y., Fluid-Solid Boundary Handling Using Pairwise Interaction Model for Non-Newtonian Fluid, *Symmetry*, 2018., **10**(4):94.
- [27] Wang, Q., Shi, A., Shah, F., Rheology instruments for food quality evaluation, *Evaluation Technologies for Food Quality*, 2019., str. 465–490.
- [28] Fernanda, P., Methods Used in the Study of the Physical Properties of Fats, *Structure-Function Analysis of Edible Fats*, 2018., str. 313–385.

- [29] Doran, P. M., Fluid Flow, *Bioprocess Engineering Principles*, 2013., str. 201–254.
- [30] Kovačević, V., Vrsaljko, D., Lučić Blagojević, S., Leskovac, M., Adhesion parameters at the interface in nanoparticulate filled polymer systems. *Polymer Engineering & Science*, **48**(10) (2008.), str. 1994–2002.
- [31] Kovačević, V., Leskovac, M., Lučić Blagojević, S., Morphology and failure in nanocomposites, Part II: surface investigation, *Journal of Adhesion Science and Technology*, **16**(14) (2003.), str. 1915–1929.
- [32] Baldan, A., Adhesion phenomena in bonded joints, *International Journal of Adhesion and Adhesives*, **38** (2012.), str. 95–116.
- [33] Gindl, M., Sinn, G., Gindl, W., Reiterer, A., Tschegg, S., A comparison of different methods to calculate the surface free energy of wood using contact angle measurements, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, **181**(1-3) (2001.), str. 279–287.
- [34] Ahadian, S., Mohseni, M., Moradian, S., Ranking proposed models for attaining surface free energy of powders using contact angle measurements, *International Journal of Adhesion and Adhesives*, **29**(4) (2009.), str. 458–469.
- [35] Comyn, J., Theories of Adhesion, Adhesives and Sealants - General Knowledge, Application Techniques, New Curing Techniques, 2006., str. 1–50.
- [36] Ebnesajjad, S., Surface Tension and Its Measurement, *Surface Treatment of Materials for Adhesive Bonding*, 2014., str. 7–24.
- [37] Dobbs, H., Bonn, D., Predicting Wetting Behavior from Initial Spreading Coefficients,
- [38] Müller, A. J., Michell, R. M., Differential Scanning Calorimetry of Polymers, *Polymer Morphology*, 2016., str. 72–99.
- [39] Kodal, M., Karakaya, N., Alchekh Wis, A., Ozkoc, G., Thermal Properties (DSC, TMA, TGA, DTA) of Rubber Nanocomposites Containing Carbon Nanofillers, *Carbon-Based Nanofiller and Their Rubber Nanocomposites*, 2019., str. 325–366.
- [40] Thermogravimetric Analysis (TGA), A Beginner's Guide, Perkin Elmer Inc.

- [41] Saadatkah, N., Garcia, A. C., Ackermann, S., Leclerc, P., Latifi, M., Samih, S., Chaouki, J., Experimental Methods in Chemical Engineering: Thermogravimetric Analysis—TGA, *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, 2019.
- [42] J. Macan, Metode toplinske analize, Interna skripta za studente poslijediplomskog studija *Kemijsko inženjerstvo i primijenjena kemija*, FKIT, Sveučilište u Zagrebu, Zagreb, 2017.
- [43] Li, P., Teng, L., Guo, M., Zhang, M., Seetharaman, S., Oxidation Kinetics of AlN Under CO₂ Atmosphere, *Metallurgical and Materials Transactions B*, **43**(2) (2011.), str. 406–412.