

# Priprava nanokompozita iz praha i taline

---

**Turković, Anamarija**

**Master's thesis / Diplomski rad**

**2018**

*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://um.nsk.hr/um:nbn:hr:149:604352>

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

*Download date / Datum preuzimanja:* **2024-07-18**



*Repository / Repozitorij:*

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



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU  
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE  
SVEUČILIŠNI DIPLOMSKI STUDIJ

Anamarija Turković

**DIPLOMSKI RAD**

Zagreb, srpanj 2018.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU  
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE  
SVEUČILIŠNI DIPLOMSKI STUDIJ

Anamarija Turković

**PRIPRAVA NANOKOMPOZITA IZ PRAHA I TALINE**

**DIPLOMSKI RAD**

**Voditelj rada:** Prof. dr. sc. Mirela Leskovic

**Članovi ispitnog povjerenstva:**

Prof. dr. sc. Mirela Leskovic

Dr. sc. Zrinka Buhin Šturlić

Dr. sc. Vesna Očelić Bulatović

Zagreb, srpanj 2018.

*Zahvaljujem se mentorici prof. dr. sc. Mireli Leskovic na iznimnoj pristupačnosti, susretljivosti, strpljenju i vođenju kroz rad, te na pomoći kao i sugestijama i savjetima prilikom pisanja rada. Bilo mi je zadovoljstvo raditi s Vama!*

*Zahvaljujem se dr. sc. Zrinki Buhin Šturlić, neposrednoj voditeljici, na neizmjernej pomoći i susretljivosti prilikom izvođenja eksperimentalnog dijela rada te pomoći i savjetima prilikom pisanja rada.*

*Zahvalna sam gospodinu Borisu Pleši na pomoći prilikom pripreme uzoraka te na korisnim idejama i savjetima kao i na ugodnoj radnoj atmosferi prilikom pripreme uzoraka.*

*Zahvalna sam cijelom Zavodu za inženjerstvo površina i polimernih materijala na omogućenoj provedbi istraživanja u svrhu izrade ovog diplomskog rada.*

*I veliko hvala mojoj obitelji i prijateljima na bezuvjetnoj podršci i pomoći kako u školovanju tako i u ostalim segmentima moga života.*

## SAŽETAK

Tehnologija 3D printanja zadnjih nekoliko godina privlači veliku pozornost iz razloga što se tom metodom mogu jeftino proizvesti vrlo kompleksni predmeti čija je izrada, uobičajenim tehnikama proizvodnje izrazito skupa. Jedna od tehnika 3D printanja je selektivno lasersko sinteriranje (SLS). Za ovu metodu koristi se cijeli niz polimernih materijala među kojima je i poliamid 12 (PA12) ili poznatiji pod nazivom Najlon 12.

U ovom radu pripremljeni su uzorci PA12 te nanokompoziti PA12/TiO<sub>2</sub> zamiješavanjem praha PA12 s različitim udjelom TiO<sub>2</sub> nanopunila,  $\phi = 0,5; 1; 1,5; \text{ i } 3 \%$  te nakon toga izravnim prešanjem na hidrauličkoj preši i zamiješavanjem PA12 s TiO<sub>2</sub> nanopunilom u talini, na Brabender gnjetelici. Ispitivana je slobodna površinska energija komponenta metodom kontaktnog kuta i određeni su parametri adhezije nanokompozita PA12/TiO<sub>2</sub> ovisno o načinu pripreme. Toplinska svojstva uzoraka ispitana su diferencijalnom pretražnom kalorimetrijom (DSC) i termogravimetrijskom analizom (TGA), a mehanička svojstva određena su rasteznim ispitivanjem.

Rezultati su pokazali da način pripreme PA12/TiO<sub>2</sub> nanokompozita nema značajan utjecaj na temperature staklastog prijelaza, kristalizacije i taljenja. Utjecaj načina pripreme vidljiv je u entalpijama kristalizacije i taljenja. Za PA12/TiO<sub>2</sub> nanokompozite koji su pripremani prešanjem iz praha entalpija kristalizacije ( $\Delta H_c$ ) i taljenja ( $\Delta H_m$ ) je viša u odnosu na PA12 matricu, što znači da punilo kod ovog načina pripreme pokazuje nukleacijski efekt. Iz TGA rezultata može se zaključiti da način pripreme nanokompozita kao i dodatak TiO<sub>2</sub> punila nemaju utjecaja na toplinsku stabilnost PA12 matrice. Kod mehaničkih svojstava također nije zabilježen značajan utjecaj načina pripreme nanokompozita.

**Ključne riječi:** poliamid 12 (PA12), TiO<sub>2</sub>, nanokompozit, selektivno lasersko sinteriranje (SLS)

## ABSTRACT

The 3D printing technology has attracted a lot of attention over the last few years. One of the most important benefits (advantages) of 3D printing is that with this method very complex items could be produced relatively cheap in comparison with standard methods. One of methods of 3D printing is selective laser sintering (SLS). In SLS technique a whole spectrum of polymers materials can be used among which is polyamide 12 (PA12) or widely known as Nylon 12.

In this paper samples of PA12 and nanocomposites PA12/TiO<sub>2</sub> were prepared by mixing of PA12 powder with different amount,  $\phi = 0,5; 1; 1,5; i 3 \%$  of TiO<sub>2</sub> nanofiller and further on direct pressing on hydraulic press and with mixing PA12 with TiO<sub>2</sub> nanofiller in melt in Brabender plasticorder. The free surface energy of the components was studied by the contact angle measurement and adhesion parameters of PA12/TiO<sub>2</sub> nanocomposites depending upon preparation method were determined. Thermal properties of sample were determined by differential scanning calorimetry (DSC) and thermogravimetric analysis (TGA). The mechanical properties were determined by a tensile test.

Results showed that preparation method of PA12/TiO<sub>2</sub> nanocomposites has no significant effect on glass transition temperature, crystallization and melting. Influence of the nanocomposite preparation method is visible in crystallization ( $\Delta H_c$ ) and melting ( $\Delta H_m$ ) enthalpies. PA12/TiO<sub>2</sub> nanocomposites prepared with direct pressing of PA12 powder and TiO<sub>2</sub> nanofiller increased  $\Delta H_c$  and  $\Delta H_m$  which indicates that TiO<sub>2</sub> nanofiller has nucleating effect on PA12 matrix. Thermal analysis showed that method of preparation and addition of TiO<sub>2</sub> filler has no influence on thermal properties of PA12 matrix. Mechanical properties have not been significantly influenced by the preparation method of the PA12/TiO<sub>2</sub> nanocomposites.

**Key words:** polyamide 12 (PA12), TiO<sub>2</sub>, nanocomposite, selective laser sintering (SLS)

## SADRŽAJ

1. UVOD .....	1
2. TEORIJSKI DIO.....	3
2.1. Polimerni nanokompoziti .....	3
2.2. Najlon .....	6
2.2.1. Poliamid 2200 (PA12).....	7
2.2.2. Selektivno lasersko sinteriranje, SLS .....	7
2.3. Titanijev dioksid, TiO <sub>2</sub> .....	10
2.4. Priprava višefaznih sustava u talini .....	11
2.4.1. Brabender gnjetilica .....	12
2.5. Metode karakterizacije .....	13
2.5.1. Kontakti kut.....	13
2.5.2. Tehnike toplinske karakterizacije.....	15
2.5.3. Mehanička svojstva materijala .....	21
3. EKSPERIMENTALNI DIO .....	24
3.1. Materijali .....	24
3.2. Priprava nanokompozita .....	26
3.2.1. Priprava PA12/TiO <sub>2</sub> nanokompozita iz praha .....	26
3.2.2. Priprava PA12/TiO <sub>2</sub> nanokompozita iz taline .....	27
3.3. Metode karakterizacije .....	27
3.3.1. Određivanje slobodne površinske energije tehnikom kontaktnog kuta .....	28
3.3.2. Diferencijalna pretražna kalorimetrija (DSC) .....	29
3.3.3. Termogravimetrijska analiza.....	29
3.3.4. Mehanička svojstva materijala .....	30
4. REZULTATI I RASPRAVA .....	31
4.1. Rezultati mjerenja kontaktnog kuta .....	31

4.1.1. Parametri adhezije PA12/TiO <sub>2</sub> .....	34
4.2. Rezultati diferencijalne pretražne kalorimetrije DSC .....	35
4.3. Termogravimetrijska analiza, TGA.....	41
4.4. Rezultati mehaničkih svojstava .....	44
5. ZAKLJUČAK .....	49
6. POPIS SIMBOLA.....	50
7. LITERATURA.....	51
ŽIVOTOPIS .....	53



## **1. UVOD**

Tehnologija 3D printanja zadnjih nekoliko godina privlači pozornost širokog spektra ljudi iz razloga što se njome mogu dobiti odmah gotovi proizvodi koji su uporabljivi u kratkom vremenu nakon printanja. Jedna od najvažnijih prednosti 3D printanja je da se tom metodom mogu jeftino proizvesti i vrlo kompleksi proizvodi, osim toga može se koristiti cijeli spektar različitih materijala od polimera, pa sve do metala ili stakla, ovisno o vrsti 3D printera. Jedna od mogućih tehnika 3D printanja je selektivno lasersko sinteriranje (SLS). To je proces u kojemu se praškasti materijal spaja pomoću CO<sub>2</sub> lasera na prethodno nanosene slojeve. Za ovaj postupak 3D printanja mogu se koristiti stakleni, keramički i polimerni prašci. Postupak SLS tehnike se sastoji u tome da se prevuče sloj praha preko površine na kojoj se želi printati neki trodimenzijski oblik te se obrađuje laserskim zrakama.<sup>1</sup> Slojevi nastali ovom tehnikom mogu biti izrazito tanki (do nekoliko tisućinki milimetra). Prah materijala se pomoću valjka doprema u komoru za modeliranje i predgrijava na 70°C. Laserske zrake usmjeravaju se na materijal koji se uslijed djelovanja visoke temperature tali te povezuje s prethodno sinteriranim slojem. Višak praha koji izlazi izvan gabarita modela služi kao potporna konstrukcija, stoga kod ove metode nema potrebe za izradom potpornih struktura kao kod ostalih tehnika 3D printanja. Nakon završetka procesa 3D printanja potrebne su minimalne obrade te je konačni proizvod vrlo brzo spreman za uporabu. Za ovu metodu koristi se cijeli niz polimernih materijala među kojima je i poliamid 12 (PA12) ili poznatiji pod nazivom Najlon 12. Navedenim postupkom prah poliamida može se koristiti određeni broj puta, jer zagrijavanjem u komori prah „gubi na kvaliteti“ odnosno dolazi do strukturnih promjena materijala. Stoga se više puta korišteni prah poliamida odlaže u otpad.

U ovom radu otpadni poliamid 12 (PA12), nakon SLS printanja, korišten je kao polimerna matrica za pripravu nanokompozita s TiO<sub>2</sub> punilom.

Nanokompozitni materijali imaju specifična svojstva koja su uvjetovana izrazito malim česticama odnosno velikom međupovršinom polimer/punilo. Osim veličine čestica, na svojstva nanokompozita utječe raspodjeljenost čestica punila u polimernoj matrici koja značajno ovisi o načinu pripreme.

Stoga je u ovom radu osnovna ideja bila ispitati utjecaj načina pripreme na svojstva PA12/TiO<sub>2</sub> nanokompozita. Nanokompozitni sustavi s različitim udjelom punila pripremljeni su na dva načina: a) zamiješavanjem praha PA12 s TiO<sub>2</sub> nanopunilom te nakon toga izravnim prešanjem na hidrauličkoj preši i b) zamiješavanjem PA12 s TiO<sub>2</sub> nanopunilom u talini, na Brabender gnjetelici.

---

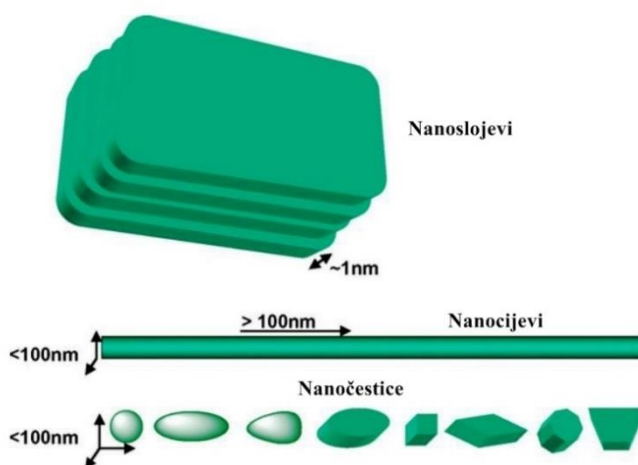
Slobodne površinske energije PA12 polimera i TiO<sub>2</sub> nanočestica punila određene su primjenom kontaktnog kuta. Jakost interakcija na međupovršini PA12/TiO<sub>2</sub> procijenjena je na osnovi proračuna parametara adhezije (termodinamičkog rada adhezije, slobodne međupovršinske energije i koeficijenta razlijevanja). Toplinska i mehanička svojstva nanokompozita istražena su u ovisnosti o sastavu i načinu pripreve.

## **2. TEORIJSKI DIO**

## 2.1. Polimerni nanokompoziti

Pojam nanokompozit koristi se za opisivanje širokog spektra materijala u kojima je barem jedna komponenta subatomske dimenzije.<sup>2</sup> Čestica je subatomske dimenzije ako su njene dimenzije manje od jednog mikrometra. Postoje još neke definicije koje opisuju nanokompozite kao potpuno novi materijal u kojemu ugrađene nanometarske komponente pridonose potpuno novim svojstvima koje ne posjeduju uobičajeni kompoziti ili pojedine komponente. Ta svojstva proizlaze iz promjene prirode polimera pod utjecajem punila.<sup>1</sup> Početak uporabe nanokompozita seže duboko u prošlost. Kao primjer nekih od prvih nanokompozita može se navesti kineski porculan, odnosno zeleni pigment kojim su oslikavali dijelove porculanskog posuđa. Također Maje su svoju plavu boju dobivale pomoću određene vrste glina i plavog pigmenta koji se je imao ulogu nanopunila.<sup>3</sup>

Nanokompozit se sastoji od matrice i punila ili ojačavala nanometarskih dimenzija, prilikom čega je poželjno dobiti što bolju raspodjeljenost punila u matrici i samim time što bolju homogenost cijelog sustava. Kako bi se dobila što bolja raspodjeljenost potrebno je razdvojiti čestice nanopunila povezane međumolekulskim silama.<sup>4</sup> Na temelju različitih dimenzija nanopunila se mogu podijeliti u tri skupine: nanočestice, nanoslojevi i nanocijevi. (Slika 1.). Nanočestice imaju sve tri dimenzije podjednake, na primjer čestice silike. Nanoslojevi su čestice kod kojih samo jedna dimenzija nanometarskih dimenzija (slojeviti silikati, gline) dok su nanocijevi izdužene strukture te su im dvije dimenzije puno manje u odnosu na treću, ugljične nanocijevice.<sup>5,6</sup>



Slika 1. Različite vrste nanopunila<sup>7</sup>

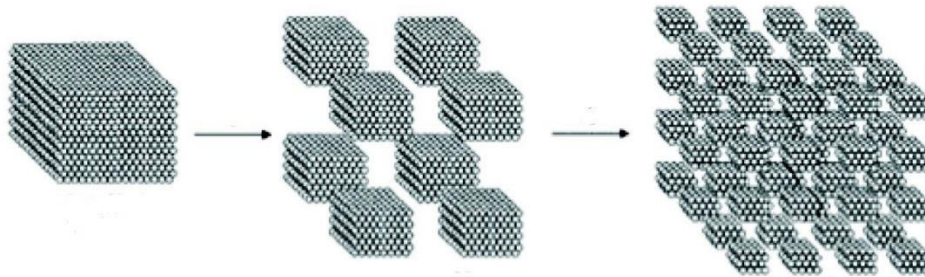
---

Jedna od većih prednosti nanokompozita u odnosu na kompozite je veličina čestica. Čestice nanometarskih dimenzija su puno manje u odnosu na dimenzije čestica koje se uobičajeno koriste kao punilo. Što su čestice manje specifična površina ima je veća i potrebna ih je manja količina u usporedbi s mikropunilima. (Slika 2.).

Dodavanjem nanopunila polimernoj matrici može se dobiti materijal s boljim svojstvima. Nanopunila se ističu po tome što su čestice malih dimenzija. Čestice su, upravo zbog svojih malih dimenzija, puno bolje mješljive s polimernom matricom. Razlog tome je bolja dispergiranost punila unutar matrice. U pravilu su svojstva materijala u koje je dodano nanopunilo bolja u odnosu na svojstva materijala koji sadrži punilo mikrometrskih dimenzija. Na primjer nanokompoziti imaju bolja optička svojstva u odnosu na kompozite s većim česticama, bolja mehanička svojstva, manju propusnost prema plinovima i vodi te bolju toplinsku stabilnost. Polimerni nanokompoziti su upravo zbog svojih karakteristika danas sve zastupljeniji u industriji. Tako na primjer dodavanjem određenih nanopunila, koji posjeduju antimikrobna svojstva (npr.  $\text{TiO}_2$ ), u polimernu matricu dobije se polimerni materijal antimikrobnog karaktera koji se koristi kao ambalaža u prehrambenoj industriji. Potrebno je uzeti u obzir da dobivanjem nekog novog svojstva najčešće se narušava neko drugo, već postojeće svojstvo, npr. optička ili mehanička svojstva. Stoga je potrebno dobro uskladiti sustav matrica-punilo na način da se postigne što bolja dispergiranost punila, odgovarajuća veličina čestica, odgovarajući udio punila te je važna što bolja adhezija na međupovršini matrica/punilo. Obzirom da je danas znanost postigla visoku razinu preciznosti stoga više nije problem odrediti oblik, veličinu i volumen čestica kao i interakcije koje se događaju na granicama između faza punila i matrice, sve su veće perspektive za dobivanje nanokompozita sa željenim svojstvima.<sup>3</sup>

Međupovršina matrica/punilo ima ključnu ulogu kada se punilo doda u polimernu matricu. Osim toga na kontaktu između površina nanopunila i matrice (međupovršini) uspostavljaju se međudjelovanja. O jačini tih međudjelovanja ovisiti će hoće li međupovršina biti slabo mjesto u strukturi kompozita gdje će, u slučaju podvrgavanja materijala mehaničkom naprezanju, doći do popuštanja. Jedan od ključnih čimbenika koji utječu na svojstva kompozita su interakcije na granici faza odnosno na međupovršini punilo-matrica, koji uvelike ovisi o hidrofilnosti odnosno hidrofobnosti ili možda bolje svojstvima površine punila i matrice polimera. Hidrofilno nanopunilo i hidrofobni polimer rezultiraju slabim interakcijama na međupovršini i lošom dispergiranošću punila unutar matrice.<sup>3</sup> Prilikom tumačenja interakcija koje nastaju na granici faza važno je istaknuti da se tu ne radi o jednom

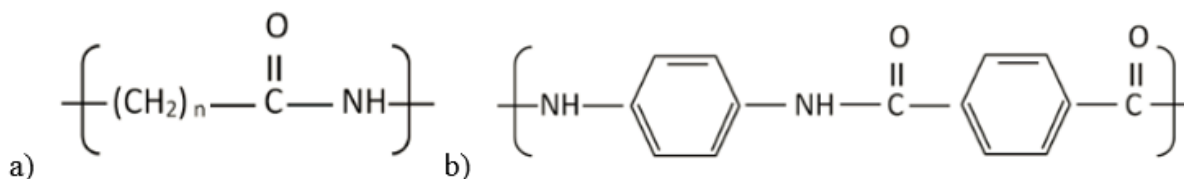
rubu između polimera i nanopunila već da je riječ o jednom području koji može biti debljine i do nekoliko mikrometara. Razlog tome je što se promjene svojstava polimernih molekula koje su u direktnom kontaktu prenose s površine nanopunila na sljedeći sloj polimernih molekula, odakle se opet dalje prenose i tako sve dublje u masu sve dok se razlika između slojeva u potpunosti ne izgubi.



*Slika 2.* Odnos površina čestice i nanočestica<sup>3</sup>

## 2.2. Najlon

Najlon je komercijalni naziv za poliamidne spojeve. Poliamidi su skupina sintetičkih polimernih spojeva na bazi alifatskih ili aromatskih spojeva. Aromatski poliamidi - aramidi imaju veću čvrstoću, bolju otpornost na plamen i toplinu te veću dimenzijsku stabilnost od alifatskih poliamida najlona, ostim toga puno su skuplji i postupak proizvodnje je nešto zahtjevniji.<sup>8</sup> Najlon je termoplastični je polimer iz kojega se mogu proizvoditi vlakna, filmovi te različiti oblici. Poznat je kao prvi sintetički materijal korišten u komercijalne svrhe. Kao takvog prva ga je proizvela tvrtka DuPont 1935. godine. Prvi predmet izrađen od najlona je bila četkica za zube to jest do tada prirodna vlakna na četkici za zube zamijenjena su sintetskim vlaknima poliamida. Ubrzo nakon toga počinje se upotrebljavati za proizvodnju najlon čarapa poznate kao najlonke što je bila jeftinija zamjena za tadašnje varijante sličnih čarapa izrađenih od svile koje su ujedno bile i simbol luksuza. Nakon toga se je najlon počeo uvoditi u gotovo sva područja života.



**Slika 3.** Molekulske strukture: a) alifatskih poliamida i b) aromatskih poliamida<sup>8</sup>

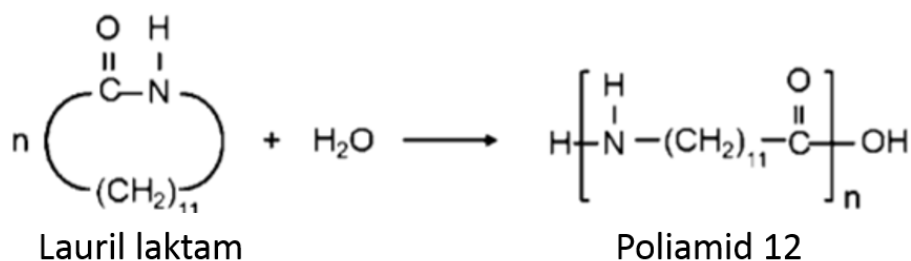
Danas je razvijeno nekoliko vrsta najlona od kojih su neki najlon 6 (poliamid 6 ili PA 6), najlon 66 (PA 66), najlon 11 (PA 11), najlon 12 (PA 12), najlon 4.6, najlon 6.10, 6.12, 10.10. PA 11 i PA 12 su poliamidni spojevi visokih performansi koji se proizvode iz obnovljivih izvora, ricinusovog ulja. Imaju odličnu kemijsku i toplinsku stabilnost te visoku dimenzijsku stabilnost i nisku gustoću. PA 6 i PA 66 su vrste najlona široke primjene te se koriste u mnogim aplikacijama zbog njihove ekstremne dugotrajnosti i snage. Poliamidni spojevi imaju cijeli niz dobrih svojstava od kojih se mogu istaknuti visoka protočnost za lako punjenje kalupa, odlična dielektrična svojstva, dobra otpornost na abraziju, dobra kemijska otpornost, otpornost na kemikalije, masti, aromatične spojeve, kisik te niska cijena.<sup>9</sup> Kao što je već spomenuto poliamidi su vrsta materijala izrazito široke primjene, tako se koriste u automobilskoj industriji (razni poklopci, vodilice, posude, spojke, zatezače), u elektronici (prekidači, konektori, razvodni uređaji), kao kotačići, rolete, dijelovi namještaja, folije za pakiranje.<sup>9</sup>



### 2.2.1. Poliamid 2200 (PA12)

Poliamid 2200 ili PA12 još je poznat i kao Najlon 12, mliječno bijele je boje, a pripada grupi poliamida s dvanaest ugljikovih atoma povezanih u lancu koji na jednom kraju imaju vezanu  $-NH_2$  skupinu, dok je na drugom kraju lanca vezana  $-COOH$  skupina. Općenito pravilo nalaže da se povećanjem duljine lanca smanjuje temperatura taljenja i apsorpcija vode<sup>10</sup>. Temperatura taljenja PA12 iznosi oko  $184^\circ C$ , dok se temperatura kristalizacije nalazi na oko  $138^\circ C$ .<sup>11</sup> Poliamid 12 ima izrazito dobra mehanička svojstva u širokom temperaturnom području. Neke od njegovih glavnih prednosti su otpornost na dugotrajna opterećenja te otpornost na kemikalije. Jedna od glavnih mana ovog materijala je njegova slaba otpornost na dugotrajnu izloženost toploj vodi. U takvim uvjetima dolazi do hidrolitičkog trošenja materijala.

Poliamid 12 nastaje iz lauril laktama. Reakcija nastajanja poliamida 12 odvija se polimerizacijom otvaranja prstena u kojoj je katalizator voda. Reakcija je prikazana na slici 4. Na prstenastoj strukturi laurilaktama dolazi do pucanja C-N veze i otvaranja prstena, na ta mjesta vežu se  $-H$  i  $-OH$  skupine iz molekule vode.<sup>12</sup>



**Slika 4.** Reakcija nastajanja poliamida 12<sup>12</sup>

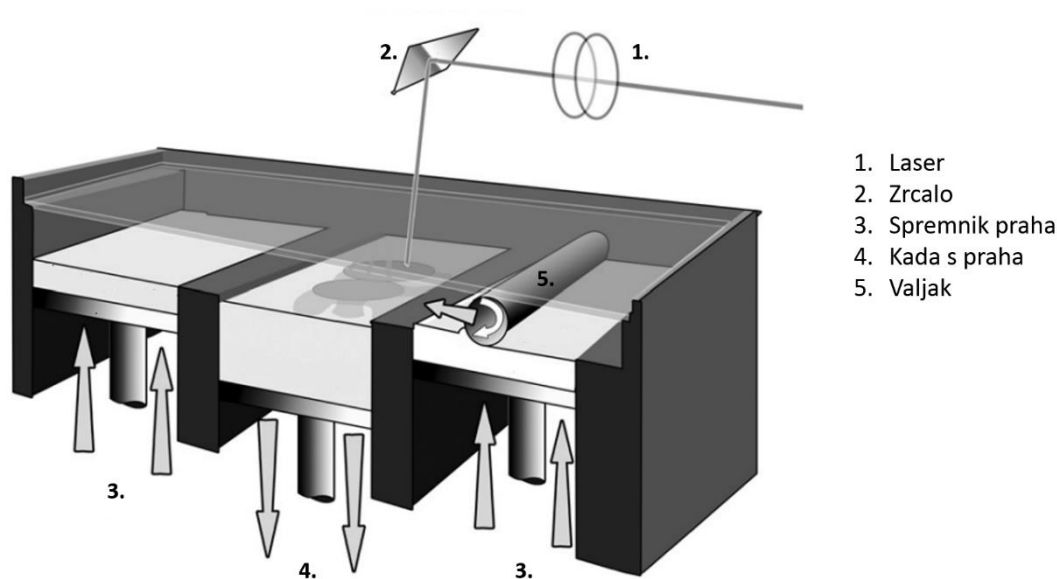
Kao i ostale vrste najlona i PA12 ima izrazito široku primjenu. Ova vrsta poliamida zajedno s poliamidom 11 najčešće se koristi za SLS (*selective laser sintering*) tehniku 3D printanja.

### 2.2.2. Selektivno lasersko sinteriranje, SLS

Danas je na tržištu dostupan velik broj konkurentnih tehnologija stoga i više vrsta 3D printera. Glavna razlika između 3D printera je način na koji se dobivaju slojevi i kreiraju glavni dijelovi strukture koju se želi dobiti. Neke se metode temelje na slaganju slojeva

tekućih termosetova koju se očvršćuju na različite načine, neki režu tanke slojeve materijala koje zatim spajaju zajedno, dok neki omekšavaju materijal kako bi dobili povezane slojeve.

Selektivno lasersko sinteriranje (*Selective Laser Sintering*; SLS) je metoda 3D printanja zasnovana na bazi slaganja sloj na sloj te njihovog povezivanja. . To je proces u kojemu se praškasti materijal spaja pomoću CO<sub>2</sub> lasera na prethodno nanese slojeve. Za ovaj postupak 3D printanja mogu se koristiti stakleni, keramički i polimerni prašci. Postupak SLS tehnike se sastoji u tome da se prevuče sloj praha preko površine na kojoj se želi printati neki trodimenzionalni oblik te se obrađuje laserskim zrakama.<sup>13</sup> Slojevi nastali ovom tehnikom mogu biti izrazito tanki (do nekoliko tisućinki milimetra). Prah materijala se pomoću valjka doprema u komoru za modeliranje. Laserske zrake usmjeravaju se na materijal koji se uslijed djelovanja visoke temperature tali te povezuje s prethodno sinteriranim slojem. Višak praha koji izlazi izvan gabarita modela služi kao potporna konstrukcija, stoga kod ove metode nema potrebe za izradom potpornih struktura kao kod ostalih tehnika 3D printanja. Nakon završetka procesa 3D printanja potrebne su minimalne obrade te je finalni proizvod vrlo brzo spreman za upotrebu.<sup>14</sup> Shema opisanog procesa prikazana je na slici 5.



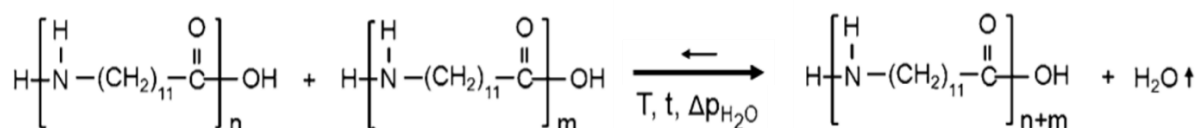
**Slika 5.** Shematski prikaz SLS procesa<sup>15</sup>

Fizikalne karakteristike produkata nastalih SLS tehnikom lako se mogu mijenjati promjenom gustoće, stvaranjem legura ili daljnjim pečenjem, a krajnji proizvod može biti i mnogo čvršći u odnosu na isti napravljen uobičajenim metodama. Jedna od najvećih prednosti

ove metode je širok raspon materijala koji se mogu koristiti, a vrlo često se za ovu vrstu 3D printanja koristi PA12. Odabir metode kojom će se vršiti 3D printanje ovisi prvenstveno o dostupnoj *aparaturi*, vrsti materijala od koje se želi isprintati materijal i obliku printanog izratka, stoga je bitno poznavanje prednosti i nedostataka svake pojedine tehnike.

Nedostatak ove metode je velika količina „otpadnog“ polimernog materijala nakon završenog procesa printanja kao posljedica kemijske reakcije između krajnjih grupa polimernih lanaca PA12.

Lanac poliamida 12 uvijek se sastoji od jedne amino skupine (-NH<sub>2</sub>) na jednom kraju lanca i jedne karboksilne skupine (-COOH) na drugom kraju. Ovakva struktura ima važan utjecaj na ponašanje polimera PA12 tijekom 3D printanja SLS tehnikom. PA12 se tijekom 3D printanja SLS tehnikom zagrijava na temperaturu vrlo blizu temperaturi taljenja što su idelani uvjeti za reakciju kondenzacije u čvrstom stanju. Tijekom reakcije kondenzacije povezuju se amino i karboksilne skupine dvaju krajeva polimernih lanaca prilikom čega se otpušta molekula vode. Opisana reakcija je prikazana na **slici 6**. Za SLS tehniku ova reakcija je nužna kako bi došlo do spajanja između slojeva tijekom printanja. Navedenom reakcijom dolazi i do dvostrukog povećanja molekulske mase PA12. Povećanjem lanaca mijenjaju se i svojstva polimernog materijala, povećava se temperatura taljenja i viskoznost taline. Promjena viskoznosti taline ima značajan utjecaj na SLS tehniku i ograničava broj mogućih SLS ciklusa s istim prahom. Kada viskoznost taline sinteriranog praha postane dovoljno visoka prah se mora ispustiti i zamijeniti jer takav prah ima tendenciju razvijati površinu niske kvalitete. U takvom slučaju nastaju slojevi koji su skloni delaminiranju.<sup>12</sup>



**Slika 6.** Reakcija između dviju molekula PA12

### 2.3. Titanijev dioksid, TiO<sub>2</sub>

Titanijev dioksid (TiO<sub>2</sub>) anorganska bijela tvar u čvrstom stanju s izrazito dobrim svojstvima. Neke od njegovih povoljnih karakteristika su visoka fotoosjetljivost, toplinska stabilnost, nezapaljivost, dobra optička svojstva te kemijska i biološka inertnost. TiO<sub>2</sub> je prirodni oksid titana koji se javlja u tri kristalne modifikacije: rutil, brukit i anatas. Rutil i brukit kristaliziraju u tetragonalnom, dok anatas kristalizira u rompskom sustanu. Obzirom da se te tri modifikacije razlikuju po strukturi postoje razlike u izgledu (slika 7.) i svojstvima pojedinih modifikacija. Rutil je najčešći oblik titanijevog dioksida u prirodi. Termodinamički je najstabilnija modifikacija titanijevog dioksida stoga se najčešće i koristi. Zagrijavanjem preostale dvije modifikacije titanijevog dioksida anatasa i brukita na dovoljno visoku temperaturu prelaze u termodinamički najstabilniju modifikaciju, rutil s time da brukit ne može direktno preći u rutil već se transformira u anatas iz čega se dalje transformira u rutil.<sup>16</sup>



*Slika 7.* Polimorfne modifikacije TiO<sub>2</sub> a) brukit, b) rutil i c) anatas

Titanijev dioksid koristi se još od davnina. Jedna od prvih uporaba titanijevog dioksida je kao bijeli pigment poznat kao titanijevo bijelilo. Danas je zbog svojih dobrih svojstava široko rasprostranjen u industrijama za premaza, boja i lakova, proizvodnji plastike, gume, raznih vrsta tkanina, katalizatora, keramike, kozmetike, prehrambene i farmaceutske industrije. Jedna od važnijih primjena TiO<sub>2</sub> je u fotokatalizi<sup>17</sup>. Najčešća modifikacija titanijevog dioksida koja se koristi u ovu svrhu je anatas. Osim TiO<sub>2</sub> kao fotokatalizator koriste se ZnO, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CdS, ZnS. Od navedenih se titanijev dioksid smatra najdjelotvornijim fotokatalizatorom te se najčešće koristi za uklanjanje anorganskih onečišćenja iz kapljevityh i plinovityh faznih sistema, za razgradnju organskih nečistoća te za uklanjanje mikroorganizama kao što su bakterije i virusi. Osim toga rutilni oblik TiO<sub>2</sub> najviše se ističe u primjeni UV apsorbena. Mehanizam antimikrobnog djelovanja titanijevog dioksida temelji se na dekompoziciji mikroorganizama hidroksilnim radikalima i reaktivnim oblicima kisika u vodi

---

pod utjecajem UV zračenja. U tim uvjetima dolazi do oksidacije fotolipidnih komponenata na bakterijskoj membrani prilikom čega se uništava sama bakterija.

Većina poluvodiča pokazuje dobru fotokatalitičku aktivnost, no zbog niza ostalih pogodnih svojstava (netoksičnost, toplinska i kemijska stabilnost, prihvatljivost za okoliš i drugo) najčešće se upotrebljava  $\text{TiO}_2$ .

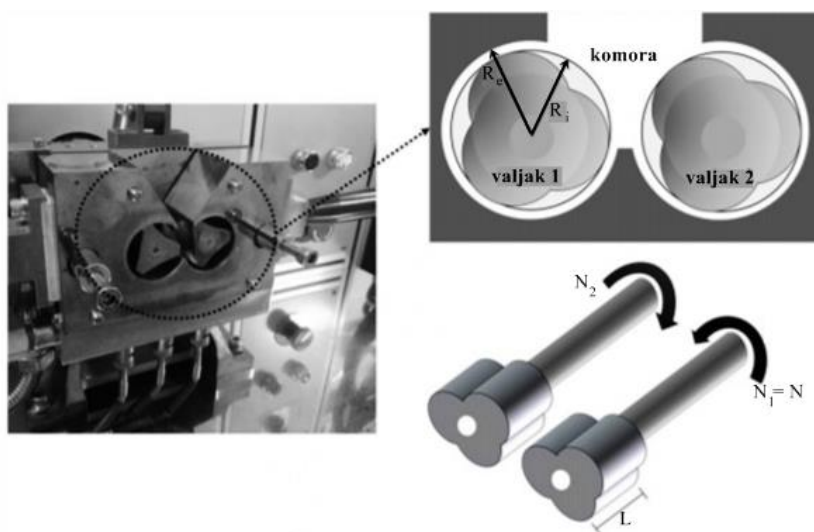
## **2.4. Priprava višefaznih sustava u talini**

Višefazni sustavi su sustavi koji se sastoje od dviju ili više komponenata. Danas su sve popularniji iz razloga što se na taj način može utjecati na svojstva materijala ovisno o području primjene. Višefazni sustavi mogu biti polimerne mješavine ili polimerni kompoziti. Polimerne mješavine sastoje se od dvaju ili više međusobno pomiješanih polimera. Jedan od glavnih problema polimernih mješavina je slaba mješljivost polimernih komponenata zbog čega može doći do razdvajanja faza što u konačnici rezultira lošim fizičkim i mehaničkim svojstvima polimernog materijala. Kako bi se riješio taj problem u polimerne mješavine se često dodaje kompatibilizator čija je uloga da poboljša mješljivost pojedinih komponenata. Polimerne mješavine mogu se pripremiti mehaničkim miješanjem, miješanjem otapanjem, polimerizacijom ili reaktivnim miješanjem. Neki od najčešćih načina miješanja u talini su ekstruzijom i u Brabender gnjetilici. Ove dvije vrste miješanja ubrajaju se u mehanička miješanja. Svojstva mješavina su jako ovisna o brzini i temperaturi miješanja. Homogena mješavina može se dobiti tek nakon faze taljenja u procesu. Zajednička karakteristika ekstrudera i brabendera da se materijal zagrijava i tali te homogenizira. U kratkim crtama, kod ekstrudera homogenizacija se vrši jednim ili dva pužna vijka ovisno o potrebama materijala koji se žele umiješati i izvedbi samog ekstrudera. Granule polimera se ubacuju u ekstruder gdje se zagrijavaju i tale, a pomoću vijka se homogeniziraju i transportiraju. Na kraju pužnog vijka nalazi se diza kroz koju se homogenizirana smjesa istiskuje. Brabender gnjetilica se najjednostavnije može usporediti s kuhinjskim mikserom, samo se za razliku od miksera kod brabendera stijenke i miješalo zagrijavaju kako bi se materijali mogli rastaliti. Ovisno o vrsti materijala koriste se različite vrste miješala.

### 2.4.1. Brabender gnjetilica

Brabender gnjetilica je miješalica za polimerne materijale koja zagrijava, tali i miješa polimernu smjesu. Sastoji se od dvije povezane komore u kojima se valjci rotiraju u suprotnim smjerovima s uskim međuprostorom uz stjenku (Slika 8.). Unutar stjenke i valjaka nalaze se grijači. Valjci i komora izrađeni su od čelika čija su svojstva prilagođena tako da je otporan na koroziju i na habanje. Komora je pričvršćena vijcima kako ne bi došlo do odvajanja komore od valjaka u procesu obrade. Postoji nekoliko oblika valjaka koji se mogu koristiti u Brabender gnjetilici: valjak, lopatica, oštrica ili sigma lopatica. Odabir oblika valjaka ovisi o vrsti materijala koji se obrađuje.<sup>18</sup> Nakon zagrijavanja i umješavanja smjesa se uklanja iz komore i reže u manje dijelove koji se skladište ili idu dalje na preradbu.

Prilikom postavljanja parametara potrebno je definirati temperaturu, brzinu i vrijeme umješavanja. Ti parametri ovise o vrsti polimernog materijala koji se želi umiješati kao i o njegovim karakteristikama. Ispravnim podešavanjem tih parametara može se dobiti vrlo homogena mješavina. Prilikom podešavanja temperature potrebno je paziti da temperatura ne bude puno veća od temperature taljenja materijala kako ne bi došlo do toplinske razgradnje polimera.



Slika 8. Shema Brabender gnjetilice<sup>18</sup>

---

## 2.5. Metode karakterizacije

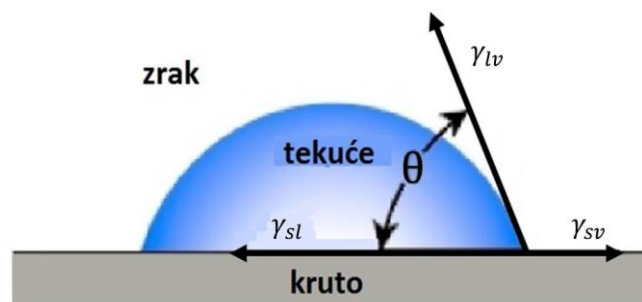
### 2.5.1. Kontaktni kut

U višefaznim polimernim sustavima na svojstva polimernih mješavina značajno utječu sastav, raspodjela, morfologija faza te interakcije na granici faza. Interakcije na granici faza mogu se odrediti na temelju kontaktnog kuta između čvrste površine uzorka i različitih kapljevina. Kontaktni kut ovisi o tome koliko određena testna kapljevina vlaži određenu površinu. Vlaženje se definira kao tendencija tekuće faze da prekrije čvrstu površinu<sup>19</sup> te je definirano određivanjem razlijevanja kapljice po čvrstoj površini. Boljim vlaženjem kapljica se bolje razlijeva po površini. Što je bolje razlijevanje kapljice po površini to je površinska napetost manja. Na temelju toga može se odrediti hidrofobnost i hidrofilnost ispitivanog uzorka te parametri adhezije.

Hidrofilnost se definira kao svojstvo polarnih molekula i tvari stupaju u interakcije s vodom. Hidrofilne tvari se prepoznaju po tome što se kapljica vode ili nekog drugog polarne kapljevine prilikom mjerenja kontaktnog kuta razlije po površini te joj je vrijednost kontaktnog kuta niska (manja od 90°). Kao primjer takvih tvari mogu se istaknuti tvari koje su ionske strukture ili polarnog karaktera, na primjer različiti metali s oksidnim prevlakama te tvari koje sadrže hidroksilnu (-OH) ili amino skupinu (-NH<sub>2</sub>).

Hidrofobnost se definira kao svojstvo nepolarnih molekula da odbijaju vodu. Jednako se ponašaju i prema ostalim polarnim kapljevinama. Prilikom mjerenja kontaktnog kuta s vodom ili bilo kojim polarnim otapalom kapljica se ne razlijeva odnosno razlijeva se minimalno, stoga je vrijednost kontaktnog kuta velika (veća od 90°). Tipični primjeri hidrofobnih tvari su ulja, masti, te kemijski čisti metali. Čisti metali nerijetko oksidiraju pod utjecajem zraka i time postaju hidrofilniji.

Kkontaktni kut je kut dobiven povlačenjem tangente na profil kapi tekućine u točki u kojoj se dodiruju sve tri faze (faze tekućina, krutina i zrak) na slici 9. označen kao  $\theta$ . Na temelju kontaktnog kuta mogu se odrediti energije na graničnim površinama: kruto/zrak ( $\gamma_{sv}$ ), kruto/tekuće ( $\gamma_{sl}$ ) te tekuće/zrak ( $\gamma_{lv}$ ) iz čega se dalje proračunavaju parametri adhezije kao što su termodinamički rad adhezije ( $W_{12}$ ), slobodna međupovršinska energija ( $\gamma_{12}$ ) te koeficijent razlijevanja ( $S_{12}$ ).



**Slika 9.** Kapljica na površini krutine i kontaktni kut<sup>20</sup>

Youngovom jednadžbom (1) obuhvaćaju se adhezijske i kohezijske sile te se može procijeniti površinska energija.<sup>20</sup>

$$\gamma_{sv} = \gamma_{sl} + \gamma_{lv} \cos \theta \quad (1)$$

Gdje je  $\gamma_{sv}$  slobodna međupovršinska energija krutina-plin,  $\gamma_{sl}$  slobodna međupovršinska energija krutina- kapljevine,  $\gamma_{lv}$  slobodna međupovršinska energija tekućina-plin te  $\theta$  je kontaktni kut.

Kapljice ispitnih tekućina kapnu se na površinu uzorka. Na temelju nanesenih kapljica određuju se vrijednosti kontaktnih kuteva koje se uvrštavaju u Owens – Wendtov model ili Wu model za izračunavanje slobodne površinske energije. Dobiveni podaci iz modela daju bitne informacije o površinskim svojstvima materijala čime je omogućeno praćenje promjene svojstava materijala u ovisnosti o vremenu. Owens – Wendtov model je empirijski model koji se temelji na pretpostavci da je suma doprinosa disperzijske i polarne komponente slobodnih energija danih površina jednaka slobodnoj površinskoj energiji faze.<sup>21</sup> Prema ovom modelu da je slobodna međupovršinska energija jednaka geometrijskoj sredini slobodnih površinskih energija dviju faza (faza i i faza j) koje su u kontaktu (2).

$$\gamma_{vl}(1 + \cos \theta) = (\gamma_l^d \cdot \gamma_s^d)^{1/2} - (\gamma_l^p \cdot \gamma_s^p)^{1/2} \quad (2)$$

Wu-ov model (3) polazi od pretpostavke da je harmonijska sredina slobodnih površinskih energija dviju faza koje su međusobno u kontaktu jednaka slobodnoj međupovršinskoj energiji kruto-tekuće. Glavna razlika Owens – Wendtovog i Wu-ovog modela je u tome što se, kao što je prethodno spomenuto Owens-Wendtov model temelji na geometrijskoj sredini dok se Wu-ov model temelji na harmonijskoj sredini.



$$\gamma_l(1 + \cos\theta) = \frac{4\gamma_i^d \gamma_j^d}{\gamma_i^d + \gamma_j^d} - \frac{4\gamma_i^p \gamma_j^p}{\gamma_i^p + \gamma_j^p} \quad (3)$$

Primjenom modela geometrijske i harmonijske sredine mogu se odrediti slobodne površinske energije  $\gamma$  te disperzijska  $\gamma^d$  i polarna komponenta  $\gamma^p$  slobodne površinske energije ispitivanih uzoraka. Pomoću vrijednosti slobodnih površinskih energija odrede se termodinamičkih parametara adhezije. Uvjeti optimalne adhezije podrazumijevaju maksimalni termodinamički rad adhezije, pozitivnu vrijednost koeficijenta razlijevanja te minimalnu vrijednost slobodne međupovršinske energije.

### 2.5.2. Tehnike toplinske karakterizacije

Toplinska karakterizacija je skupina analitičkih tehnika u kojima se fizikalna ili kemijska svojstva određuju u ovisnosti o temperaturi.<sup>22</sup> Polimerne su tvari podložne procesima razgradnje što za posljedicu ima pogoršanje mnogih svojstava od mehaničkih, kemijskih, toplinskih, električnih do promjene boje ili izgleda. Koliko će se neki polimerni materijal razgraditi ili koliko će mu se pogoršati svojstva ovisi o stupnju razgradnje kao i o prirodi kemijske reakcije u tim procesima. Polimerni materijali se mogu razgrađivati pod utjecajem različitih čimbenika kao što su toplina, mehanička opterećenja, različite vrste zračenja, kisik i atmosferilije te biološki utjecaji. Najčešće na razgradnju polimera ne utječe samo jedan čimbenik nego njihova kombinacija. Tijekom toplinske razgradnje polimera najčešće se događaju depolimerizacija, statističko cijepanje polimernih lanaca te eliminacija bočnih skupina. Utvrđivanje mehanizama toplinske razgradnje važno je cijelog životnog ciklusa polimernog materijala od preradbe preko skladištenja, uporabe i na kraju do uporabe.

Pod utjecajem promjene temperature polimerni materijal se nalazi u različitim stanjima koja su definirana temperaturnim prijelazima. Kod polimernih materijala karakteristična su tri glavna prijelaza: staklište, kristalizacija i taljenje. Staklište ili temperatura staklastog prijelaza može se pisati kao srednja vrijednost temperature prijelaza iz staklastog u viskoelastično stanje. U staklastom stanju molekule su zamrznute mogu samo neznatno vibrirati ali se ne pokreću. U viskoelastičnom stanju molekulama je omogućeno lagano pomicanje. Kristalizacija odnosno temperatura kristalizacije polimera najčešće se prati diferencijalnom pretražnom kalorimetrijom gdje je izražena u obliku egzotermnog pika. Maksimum tog pika definira se kao temperatura kristalizacije, a površina ispod pika jednaka je entalpiji kristalizacije. Slično je i kod taljenja. Glavna je razlika u tome što se kod tališta ili

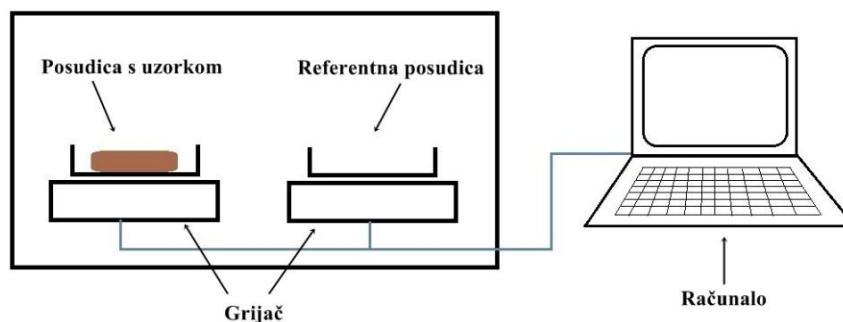
---

temperature taljenja bilježi prijelazak u rastaljeno stanje i pik, kod termogravimetrijske analize, je endoterman. Također površina ispod pika odgovara entalpiji taljenja.

Metode toplinske analize mogu provoditi izotermna mjerenja, ako se tvar izloži stalnoj temperaturi i prate se promjene u vremenu, ili neizotermna, ako se uzorak zagrijava ili hladi u pravilu stalnom brzinom do konačne temperature. Neke od najčešćih metoda toplinske analize su termogravimetrijska analiza (TGA), diferencijalna toplinska analiza (DTA), diferencijalna pretražna kalorimetrija (DSC), toplinska mehanička analiza (TMA) i diferencijalna mehanička (toplinska) analiza (DMTA). polimera.

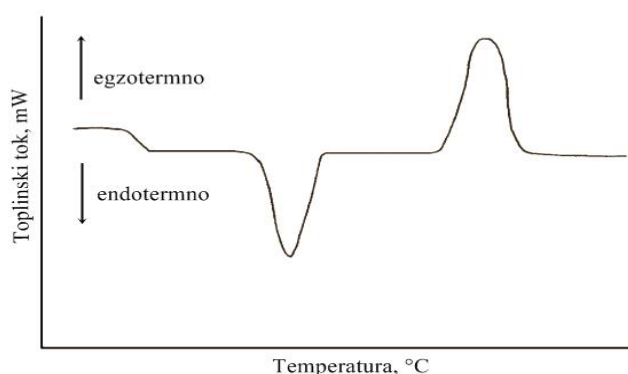
### **2.5.2.1. Diferencijalna pretražna kalorimetrija**

Diferencijalna pretražna kalorimetrija (DSC) je toplinska metoda određivanja temperature i toplinskih tokova povezanih s fizikalnim i kemijskim prijelazima u materijalu.<sup>23</sup> Diferencijalna kalorimetrija mjeri toplinu uzorka u odnosu na referencu, dok diferencijalna pretražna kalorimetrija osim toga obuhvaća i zagrijava uzorak određenom brzinom.<sup>24</sup> DSC metodom mjere se i karakteriziraju toplinska svojstva materijala. DSC analiza zasniva se na ciklusima zagrijavanja i hlađenja uzorka i referentnog uzorka programiranom temperaturnom programu i atmosferi, najčešće se radi u dva ciklusa zagrijavanja i hlađenja. U DSC uređaj stavlja se dvije posudice, jedna je posudica prazna i služi kao referenta, dok se u drugu posudicu stavlja uzorak (Slika 10.). Određuje se razlika dovedene energije (topline) u ispitivani i referentni uzorak kao funkcija temperature prilikom provođenja kontroliranog temperaturnog programa. Prilikom DSC mjerenja nema temperaturne razlike između ispitivanog i referentnog uzorka ( $\Delta T = 0$ ), a da bi se to moglo ostvariti uzorku je potrebno dovesti ili odvesti određenu količinu topline. Tijekom procesa zagrijavanja i hlađenja javljaju se toplinski prijelazi taljenja i kristalizacije što rezultira s endotermnim i egzotermnim promjenama. Količina topline koju je potrebno dovesti ili odvesti od uzorka, u svrhu održavanja temperature uzorka stalnom i jednakom kao temperaturom referenta, registrira se kao pik na DSC krivulji. Ta vrijednost je u svakom trenutku ekvivalentna brzini apsorpcije ili oslobađanja energije u uzorku. Neke od glavnih prednosti ove metode su brzina njezine provedbe te potrebna mala količina uzorka.



*Slika 10.* Shematski prikaz DSC uređaja

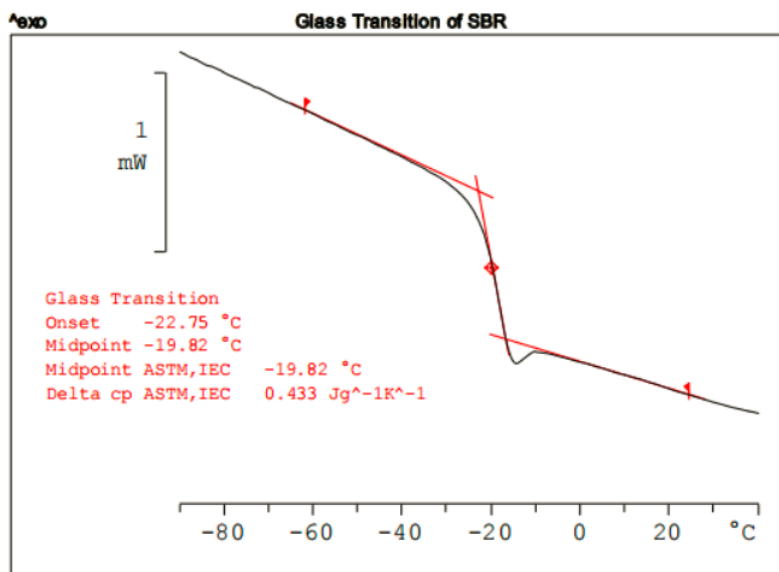
Diferencijalnom pretražnom kalorimetrijom mogu se odrediti temperature faznih prijelaza tališta ( $T_g$ ), temperature kristalizacije ( $T_c$ ) i temperature taljenja ( $T_m$ ), osim toga mogu se odrediti i topline faznih prijelaza (temperatura kristalizacije  $\Delta H_c$  i temperatura taljenja  $\Delta H_m$ ). Na temelju DSC krivulje mogu se dobiti i podaci o kemijskim reakcijama polimerizacije, oksidacije i razgradnje te se može odrediti stupanj kristalnosti. Primjer DSC krivulje prikazan je na slici 11.



*Slika 11.* DSC krivulja<sup>24</sup>

### ***Određivanje staklišta diferencijalnom pretražnom kalorimetrijom, DSC***

Staklište,  $T_g$  je temperatura karakteristična za amorfne ili djelomično amorfne polimere koji zagrijavanjem prelaze iz staklastog u viskoelastično stanje. Očituje se kao postupno odstupanje od bazne linije, a definira se kao sjecište tangenta s obje strane intervala prijelaza. (slika 12.). Kod prvog zagrijavanja uočljiva je relaksacija koja je uzrokovana prethodnom obradom uzorka, stoga je točnija vrijednost određena iz drugog ciklusa zagrijavanja.

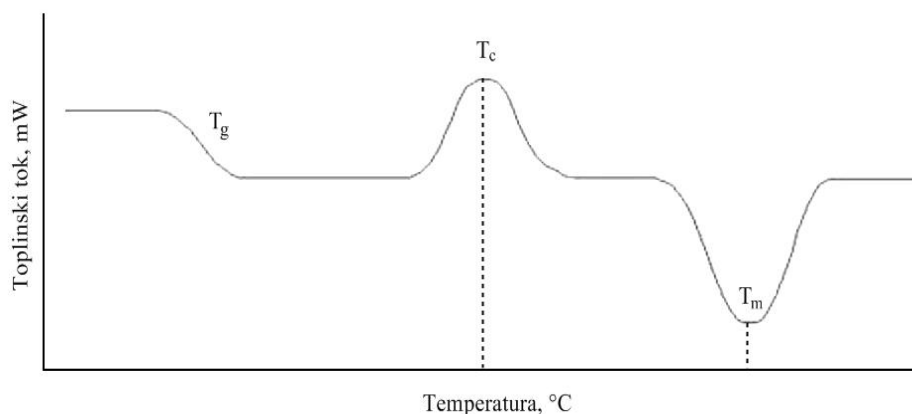


*Slika 12.* Određivanje temperature staklastog prijelaza<sup>25</sup>

### ***Određivanje temperature taljenja i kristalizacije diferencijalnom pretražnom kalorimetrijom***

Talište ili temperatura taljenja ( $T_m$ ) je endotermni fazni prijelaz pri kojemu se apsorbira toplina te ispitivani materijal prelazi iz čvrstog u rastaljeno stanje. Makromolekule izlaze iz svojih uređenih struktura i počinju se slobodno kretati što je i vidljivo na DSC krivulji. Talište je fazni prijelaz prvog reda. To znači da pri temperaturi taljenja, temperatura polimera neće rasti dok se kristali ne otope. Grijači koji zagrijevaju posudicu s ispitivanim uzorkom će morati potrošiti više energije kako bi održali temperaturu ispitivane i referentne posudice na istoj vrijednosti.<sup>24</sup> Na DSC krivulju talište je izraženo u obliku pika čija se najveća vrijednost uzima kao temperatura taljenja (slika 13.). Integriranjem krivulje može se odrediti površina ispod pika koja označava entalpiju taljenja ( $\Delta H_m$ ).

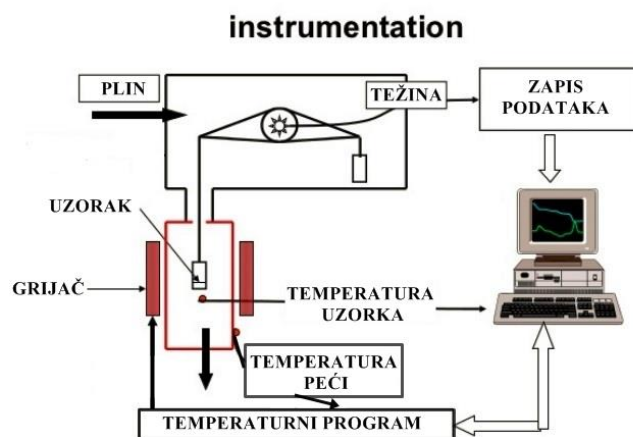
Kristalište ili temperatura kristalizacije ( $T_k$ ) je egzotermni fazni prijelaz pri kojemu se otpušta toplina te materijal prelazi iz rastaljenog u čvrsto stanje. Oblik nastalog pika ovisiti će o veličinama i udjelu kristala u ispitivanom uzorku.<sup>25</sup> Isto kao i kod tališta, temperatura kristalizacije definira se kao maksimalna vrijednost egzoternog pika (slika 13.). Površina ispod pika, dobivena integriranjem krivulje, definira entalpiju kristalizacije ( $\Delta H_c$ ).



*Slika 13.* Temperatura taljenja i kristalizacije<sup>25</sup>

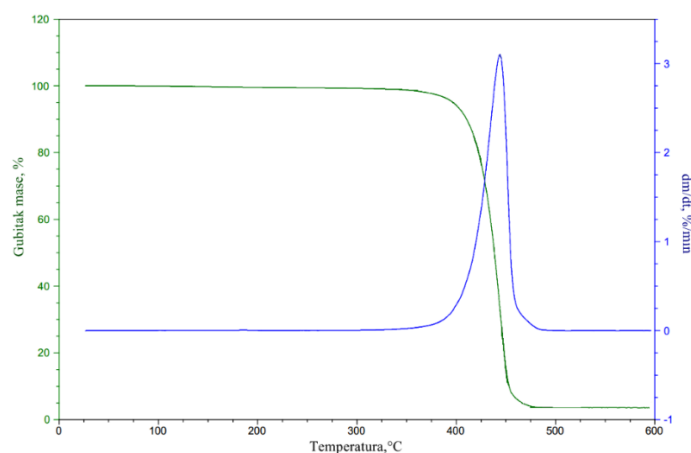
### 2.5.2.2. Termogravimetrijska analiza, TGA

Termogravimetrijska analiza (TGA) je tehnika pomoću koje se mjeri promjena mase ispitivanog uzorka kao funkcija temperature ili vremena prilikom čega se ispitivani uzorak podvrgne određenom i kontroliranom temperaturnom programu.<sup>23</sup> Ova metoda je jedna od najčešće korištenih metoda toplinske analize. Ako se prati promjena mase (gubitak mase) uzorka pri konstantnoj temperaturi tada je se radi o izotermnoj termogravimetriji, dok se promjena mase uzorka u funkciji temperature prati neizotermnom (dinamičkom) gravimetrijom. Najčešće se mjerenje vrši u atmosferi kao što su  $N_2$ , He, Ar, zrak ili  $O_2$ . Uređaj koji prati promjene mase naziva se termovaga koja na sebi ima posudicu na koju se stavlja uzorak nakon čega on ulazi u malu električnu peć koja sadrži. U električnoj peći nalazi se termoelement koji mjeri točnu temperaturu. Shema instrumenta prikazana je na slici 14. Nužno je da instrument ima veliku preciznost prilikom mjerenja težine, vremena i temperature.



*Slika 14.* Shema TGA instrumenta<sup>26</sup>

Toplinska stabilnost polimera i polimernih materijala najčešće se definira kao temperatura početka razgradnje uzorka pri nekoj programiranoj brzini zagrijavanja. Često se kao karakteristične vrijednosti uzimaju i temperature 5%, 50% i 95% gubitka mase. Metode mjerenja dijele se u dvije skupine: diferencijalna i integralna. Kao rezultat neizotermne termogravimetrijske analize dobije se termogravimetrijska krivulja (slika 15.). Na primjeru termogravimetrijske krivulje vidljive su dvije krivulje. Zelena krivulja na slici 15. predstavlja promjenu mase uzorka u ovisnosti o vremenu ili temperaturi. Diferencijalna termogravimetrijska krivulja (DTG) je plava krivulja na slici 15. DTG krivulja dobivena je deriviranjem TGA krivulje, a predstavlja brzinu promjene mase uzorka u ovisnosti o temperaturi ili vremenu. Oblik krivulje ovisi o eksperimentalnim uvjetima kao što su brzina zagrijavanja, oblik i masa uzorka te vrsta atmosfere u kojoj se vrši ispitivanje. Na temelju termogravimetrijske analize može se odrediti temperatura početka razgradnje  $T_0$ , temperatura pri kojoj se odvija maksimalna brzina razgradnje  $T_m$ , konverzija pri maksimalnoj brzini razgradnje, konačna masa uzorka  $m_f$ , brzina gubitka uzorka  $R_{max}$  te gubitak mase uzorka  $\Delta m$ .



*Slika 15.* Primjer TGA krivulje

### 2.5.3. Mehanička svojstva materijala

Mehanička svojstva su posljedica strukture ispitivanog materijala kao i karakteristika pojedinih elemenata tog materijala. Pod tim pojmom se podrazumijevaju deformacije materijala pod djelovanjem nekog od oblika mehaničkih naprezanja. Deformacija polimernog materijala definirana je izrazom (4), a sastoji se od tri tipa deformacije: Hookeova savršeno elastična,  $\varepsilon_I$ , viskoelastina ili gumasta,  $\varepsilon_{II}$  i plastična deformacija,  $\varepsilon_{III}$ .<sup>27</sup>

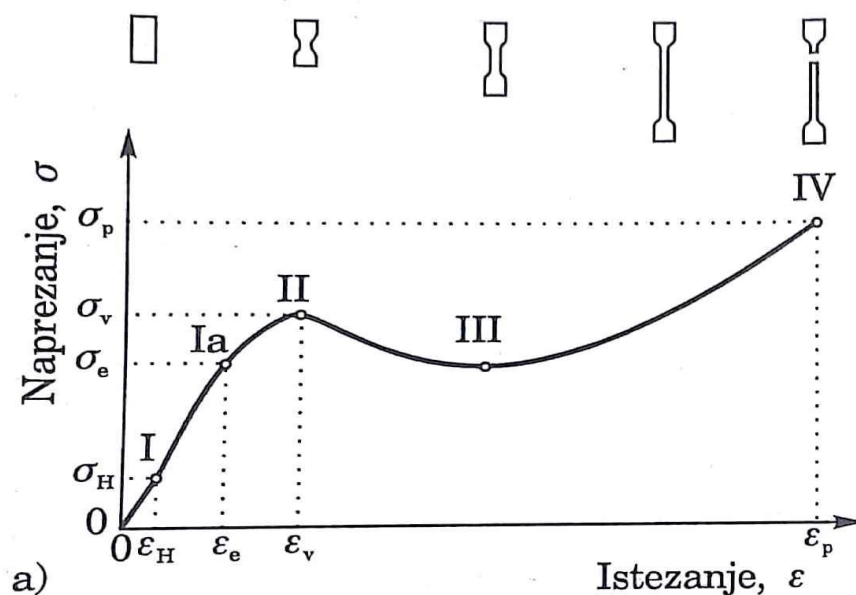
$$\varepsilon_{uk} = \varepsilon_I + \varepsilon_{II} + \varepsilon_{III} \quad (4)$$

Viskoelastična deformacija je kombinacija elastične deformacije i deformacije tečenja. Ovaj tip deformacije je povratan što znači da se materijal, nakon prestanka djelovanja sile koja ga deformira, vraća u prvobitni oblik. Uslijed naprezanja dolazi do veće pokretljivosti segmenata makromolekule pri čemu se izvlače iz ravnotežnog stanja Brownovim gibanjem. Na taj način molekule zauzimaju oblik višeg strukturnog reda te se entropija sustava smanjuje. Obzirom da je za sustav povoljnije stanju više entropije, molekule polimernog lanca se žele vratiti u početni položaj. Ova vrsta deformacije često se naziva i gumasta deformacija.

Plastična deformacija je za razliku od viskoelastične deformacije trajna i nastaje kao posljedica premještanja molekula u lancu. Kod plastične deformacije dolazi do premještanja centra mase.

Osnovni čimbenici koji određuju mehanička svojstva polimera su: temperatura, stupanj kristalnosti, prosječna molekulska masa, raspodjela molekulskih masa te urednost

strukture kod semikristalnih polimera. Osim o navedenim čimbenicima mehanička svojstva ovise i o udjelu dodatka u ispitivanom materijalu kao i o njihovoj raspodjeli.



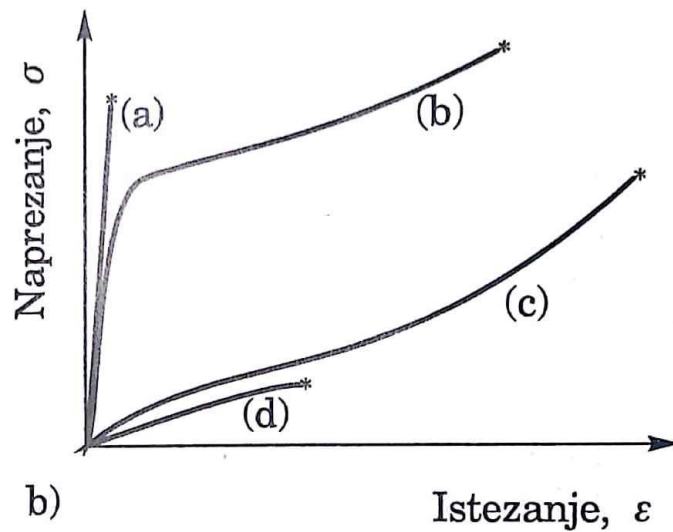
Slika 16. Karakteristična područja krivulje naprezanje/istezanje<sup>27</sup>

Na slici 16. prikazana je opći oblik krivulje naprezanje/istezanje te se mogu uočiti četiri različita područja:

- 0 – I je linearno područje i u tom dijelu krivulje vrijedi Hooke-ov zakon koji kaže da je naprezanje jednako umnošku Youngovog modula i deformacije. U ovom području nema pokretljivosti makromolekula i polimerni lanac ima strukturu klupka.
- I – II je nelinearni dio krivulje naprezanje/istezanje. U ovom području lanci makromolekula se raspliću te se usmjeravaju u smjeru naprezanja.
- II – III je područje hladnog tečenja. U točki II dolazi do popuštanja materijala stoga se naziva točka popuštanja materijala.
- III – IV je područje u kojemu se makromolekule sve više orijentiraju u smjeru djelovanja sile te se nalaze u izduženoj konformaciji. U točki IV materijal se kida stoga se ta točka naziva točka prekida.

Izračunavanjem površine ispod krivulje naprezanje/istezanje dobije se žilavost materijala. Žilavost se definira kao mjera sposobnosti materijala da apsorbira energiju sve do loma.





Slika 17. Karakteristični polimerni materijali<sup>27</sup>

Ovisno o vrsti materijala krivulja naprezanje/istezanje mijenja svoj oblik. Tako postoje četiri karakteristična oblika krivulje prikazana na slici 17. Krivulja (a) predstavlja krut i krk polimerni materijal izrazito velikog modula elastičnosti, velikim vrijednostima prekidne čvrstoće te malim prekidnim istežanjem. Kao primjeri takvog materijala mogu se navesti polistiren, poli(vinil-klorid). Krivulja (b) predstavlja tvrd i žilav materijal srednjih vrijednosti modula elastičnosti, velikih vrijednosti prekidnog istežanja i prekidne čvrstoće te velike granice razvlačenja. U ovu skupinu najčešće spadaju polimeri niske gustoće. Primjer ovakvog materijala je poliamid. Krivulja (c) opisuje savitljiv i žilav polimerni materijal. Karakterizira ga mali modul elastičnosti ima veliko prekidno istežanje i veliku prekidnu čvrstoću, a kao primjer može se navesti poliizopren. Posljednja krivulja (d) je karakteristična krivulja savitljivog i lomljivog polimernog materijala velikog modula elastičnosti, umjereno prekidno istežanje i nisku prekidnu čvrstoću.<sup>27</sup> Kao primjer ove skupine polimera mogu se navesti poliizobuten te poli(stiren-ko-butadien). Osim o vrsti materijala mehanička svojstva uvelike ovise i o temperaturi. Povećanjem temperature smanjuje se modul elastičnosti i prekidna čvrstoća, a povećavaju se prekidno istežanje.

### **3. EKSPERIMENTALNI DIO**

### 3.1. Materijali

#### Polimerna matrica

Za pripremu nanokompozita korišten je poliamid 12 (PA 12) komercijalnog naziva *EOSINT P/ PA2200-Pulver* proizvođača EOS GmbH. PA2200 je fini prah na osnovi poliamida 12. Kao rezultat specifičnog procesa proizvodnje, PA2200 je u odnosu na standardni poliamid 12 PA2200 veće kristalnosti i više temperature taljenja. PA2200 sadrži antioksidanse. Osnovne karakteristike PA 12 *EOSINT P/PA2200* dane su u tablici 1.

**Tablica 1.** Svojstva praha PA12 *EOSINT P/PA2200*<sup>28</sup>

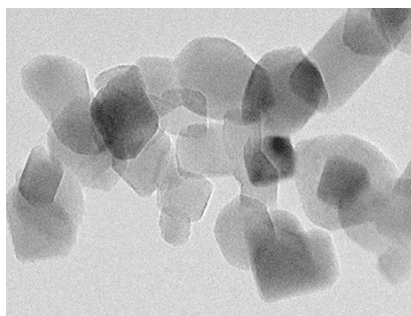
Svojstva praha		
Svojstvo	Vrijednost	Metoda mjerenja
Nasipna gustoća (g/cm <sup>3</sup> )	> 0,430	DIN 53466
Srednja veličina zrna (μm)		Laserska difrakcija
d50	58	
d10	40	
d90	90	
Opća svojstva		
Temperatura taljenja, T <sub>m</sub> (°C)	184	DSC
Entalpija taljenja, ΔH <sub>m</sub> (J/g)	~ 115	
Temperatura kristalizacije, T <sub>c</sub> (°C)	138	
Apsorpcija vode (%)		DIN 53495
100°C, u vodi	1,93	
23°C, 96% rel. vlage	1,33	
23°C, 50% rel. vlage	0,52	
Koeficijent linearnog toplinskog širenja x 10 <sup>-4</sup> /K	1,09	DIN 53752-A
Specifična toplina (J/gK)	2,35	DIN 51005
Molekulna masa (g/mol)		EN ISO 307
Srednja molekulna masa, M <sub>n</sub>	3000	
Srednja masena, M <sub>w</sub>	9600	

**Tablica 2.** Gustoća i mehanička svojstva sinteriranih dijelova<sup>28</sup>

Svojstvo	Vrijednost	Metoda mjerenja
Gustoća (g/cm <sup>3</sup> )	> 0,430	EOS-metoda
Rastezni modul (MPa)	1700±150	DIN EN ISO 527
Rastezna čvrstoća (MPa)	45±3	
Prekidno istezanje (%)	20±5	

### Punilo

Kao punilo korišten je TiO<sub>2</sub> (*Titanium dioxide*) Aeroxide<sup>®</sup> P25 tvrtke Evonik. Aeroxide<sup>®</sup> TiO<sub>2</sub> P25 je fini bijeli prah, hidrofilnog karaktera koji je posljedica prisutnih hidroksilnih skupina na površini.<sup>29</sup> Sastoji se od agregata primarnih čestica. Agregati su veličine nekoliko stotina nm dok su primarne čestice srednjeg promjera oko 20 nm. Male čestice i gustoća od oko 4 g/cm<sup>3</sup> rezultiraju velikom specifičnom površinom od oko 50 m<sup>2</sup>/g. Zbog prisutnih agregata i aglomerata čestica, nasipna gustoća je 130 g/dm<sup>3</sup>. Maseni udio anatasa i rutila približno iznosi 80:20. Obje kristalne forme su tetragonalne ali različitih dimenzija elementarnih ćelija. Kod 300°C, započinje spora konverzija anatasa u stabilniju strukturu rutila. Kod temperatura viših od 600°C konverzija je brža a pri tom se smanjuje specifična površina. Aeroxide<sup>®</sup> P25 se koristi gdje je potrebna visoka fotoaktivnost. Osnovne karakteristike TiO<sub>2</sub> nanopunila dane su u tablici 3.

**Slika 18.** TEM snimka AEROXIDE<sup>®</sup> TiO<sub>2</sub> P25<sup>30</sup>

**Tablica 3.** Fizikalno-kemijska svojstva AEROXIDE® TiO<sub>2</sub> P25 <sup>30</sup>

Svojstvo	Vrijednost	Metoda mjerenja
Specifična površina (m <sup>2</sup> /g)	50±15	BET
pH (4% disperzije)	3,5 - 4,5	
Nasipna gustoća (g/cm <sup>3</sup> )	~ 130	DIN EN ISO 787
Vlaga (maseni %)	≤ 1,5	2 sata kod 105°C
Ostatak nakon žarenja	≤ 2,0	2 sata kod 1000°C
Sadržaj TiO <sub>2</sub> (maseni %)	> 99,5	na osnovi žarenja uzorka
Srednja veličina čestica (μm)	20	SEM

### 3.2. Priprava nanokompozita

Nanokompoziti poliamid 12/TiO<sub>2</sub> pripremljeni su na dva načina:

- a) zamiješavanjem praha PA 12 s TiO<sub>2</sub> nanopunilom te nakon toga izravnim prešanjem na hidrauličkoj preši i
- b) zamiješavanjem PA 12 s TiO<sub>2</sub> nanopunilom u talini, na Brabender gnjetelici

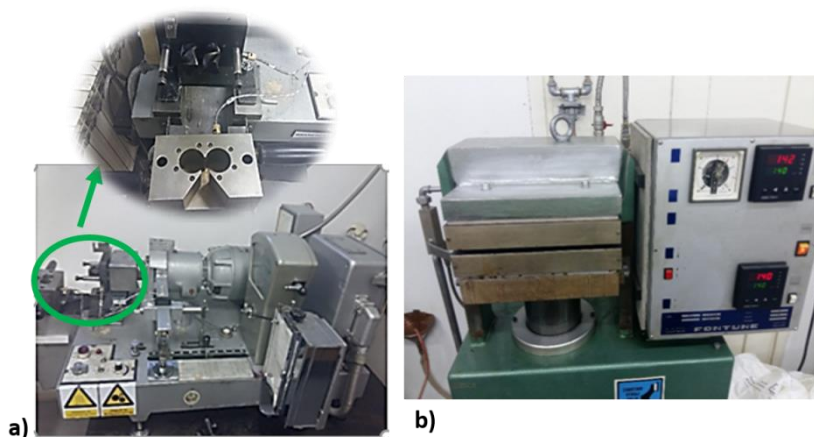
#### 3.2.1. Priprava PA12/TiO<sub>2</sub> nanokompozita iz praha

Prva serija nanokompozita pripravljena je zamiješavanjem praha PA12 s različitim udjelom TiO<sub>2</sub> nanopunila,  $\phi = 0,5; 1; 1,5; i 3 \%$ . Mješavina polimera i punila homogenizirana je mehaničkim miješanjem pomoću staklenog štapića. Iz dobivenih mješavina prešane su pločice dimenzija 10x10 cm na hidrauličkoj preši Fortuna Holland (slika 19. b) pri temperaturi od 200°C. Uzorak je predgrijavan 5 min a zatim prešan pod tlakom 25 kPa u trajanju od 10 min. Nakon hlađenja vodom pločice su izvađene iz kalupa te su skalpelom izrezana ispitna tijela dimenzija 1x10cm. Dobivena ispitna tijela korištena su za daljnju karakterizaciju.

### 3.2.2. Priprava PA12/TiO<sub>2</sub> nanokompozita iz taline

Druga serija nanokompozita PA 12 s različitim udjelom nanopunila,  $\varphi = 0,5; 1; 1,5; \text{ i } 3 \%$  TiO<sub>2</sub> pripravljena je zamiješavanjem komponenti u talini u Brabender gnjetilici, slika 19.a). Postupak umješavanja proveden je pri temperaturi od 205°C u vremenu od 5 minuta brzinom od 20 o/min kako bi se polimer potpuno rastalio, te 10 min pri brzini od 60 o/min kako bi se osigurala zadovoljavajuća homogenizacija i raspodijeljenost nanočestica TiO<sub>2</sub> punila.

Rastaljena masa vađena je iz kalupa pincetom i lopaticom te je postavljena na teflonsku podlogu i usitnjena rezanjem škarama na granule veličine oko 5-10 mm. Iz granula nanokompozita prešane su pločice u kalupu dimenzija 10x10 cm na hidrauličkoj preši Fortuna Holland (slika 19. b) pri temperaturi od 200°C. Uzorak je predgrijavan 5 min a zatim prešan pod tlakom 25 kPa u trajanju od 10 min. Uzorak se hladi vodom pod tlakom i vadi iz kalupa.



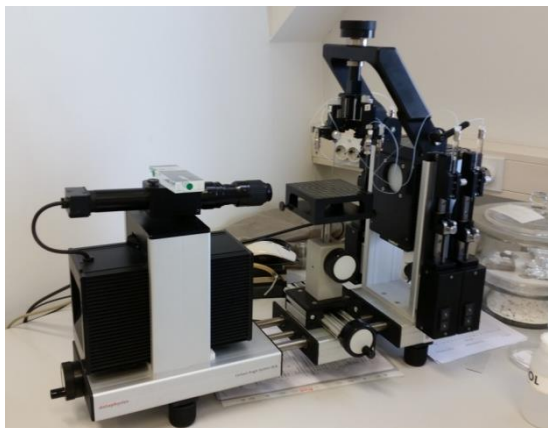
Slika 19. a) Laboratorijska Brabender gnjetilica i b) hidraulička preša Fortuna Holland

### 3.3. Metode karakterizacije

U radu su provedena ispitivanja površinskih karakteristika ishodnih komponenata PA12 polimera i TiO<sub>2</sub> nanopunila te toplinska i mehanička svojstva nanokompozita s različitim udjelom nanopunila.

### 3.3.1. Određivanje slobodne površinske energije tehnikom kontaktnog kuta

Mjerenja kontaktnog kuta provedena su na goniometru Data Physics OCA 20 Instruments GmbH, slika 20. Ispitivanja su provedena na pločicama ishodnog PA12 polimera pripremljenih iz praha i taline prešanjem pri 200°C na hidrauličkoj preši te na pastilama PA12 polimera i TiO<sub>2</sub> punila pripremljenih na mehaničkoj preši.



*Slika 20.* Instrument za mjerenje kontaktnog kuta *DataPhysics OCA 20 Instruments*

Mjerenja su provedena s testnim kapljevina poznatih vrijednosti slobodne površinske energije: voda (redestilirana voda,  $\kappa = 1.33 \mu\text{S}/\text{cm}$ ) i formamid (p.a. 99.5 %, Fluka) kao polarne te diiodometan (p.a. 99 %, Aldrich) kao nepolarna kapljevina. Vrijednosti slobodnih površinskih energija korištenih kapljevina prikazane su u tablici 4. Mjerenja su provedena pri temperaturi  $22 \pm 1^\circ\text{C}$  s kapljicom volumena 2  $\mu\text{l}$ . Provedeno je 5 mjerenja na različitim mjestima istog uzorka te su izračunate srednje vrijednosti kontaktnog kuta. Standardno odstupanje podataka iznosilo je  $\pm 2^\circ$ . Slobodna površinska energija proračunata je primjenom dvoparametarskih modela Owens-Wendt-a<sup>31</sup>, modela geometrijske sredine (2) i Wu-a<sup>32</sup>, modela harmonijske sredine (3).

Proračunate vrijednosti slobodne površinske energije PA12 polimera i TiO<sub>2</sub> nanopunila korištene su za proračun parametara adhezije kompozitnih sustava: termodinamičkog rada adhezije,  $W_{p/m}$ , slobodne energije međupovršine,  $\gamma_{p/m}$ , i koeficijenta razlijevanja,  $S$ .<sup>33</sup>

**Tablica 4.** Slobodne površinske energije testnih kapljevina

Testne kapljevine	Slobodna energija površine		
	$\gamma_s^d$ (mJm <sup>-2</sup> )	$\gamma_s^d$ (mJ m <sup>-2</sup> )	$\gamma_s$ (mJ m <sup>-2</sup> )
Voda <sup>34</sup>	21,8	51,0	72,8
Formamid <sup>35</sup>	39,0	19,0	58,0
Dijodometan <sup>34</sup>	50,8	0,0	50,8

### 3.3.2. Diferencijalna pretražna kalorimetrija (DSC)

Toplinska svojstva PA12 polimera i PA12/TiO<sub>2</sub> kompozita ispitana su na uređaju Mettler Toledo DSC 823<sup>e</sup>, slika 20. Uzorci mase oko 10 mg, vagani su u aluminijske posudice s poklopcem te hermetički zatvoreni. Mjerenja su provedena u dva ciklusa zagrijavanja i hlađenja (kako bi se poništila povijest priprave) od -90 °C do 150°C, brzinom od 10°C/min i protoku dušika 60 cm<sup>3</sup>/min.

**Slika 21.** DSC Mettler Toledo 823<sup>e</sup>

### 3.3.3. Termogravimetrijska analiza

Toplinska stabilnost uzoraka određena je na termogravimetru TG analizatoru (*eng.* Thermogravimetric Analyzer) Q500 TA Instruments, New Castle, USA (slika 22.). Ispitivanja su provedena u temperaturnom području od 25°C do 600°C brzinom zagrijavanja 10 °Cmin<sup>-1</sup>.



Uzorci mase oko 10 mg zagrijavani su u otvorenom platinskom lončiću u inertnoj atmosferi N<sub>2</sub> u protok 60 cm<sup>3</sup>/min.

Prikupljeni rezultati prikazani su termogravimetrijskom krivuljom koja predstavlja promjenu mase uzorka u ovisnosti o temperaturi (TGA krivulja). Deriviranjem dobivene krivulje dobije se ovisnost brzine promjene mase o temperaturi (DTG krivulja).



*Slika 22.* Termogravimetar Q500 TA Instruments

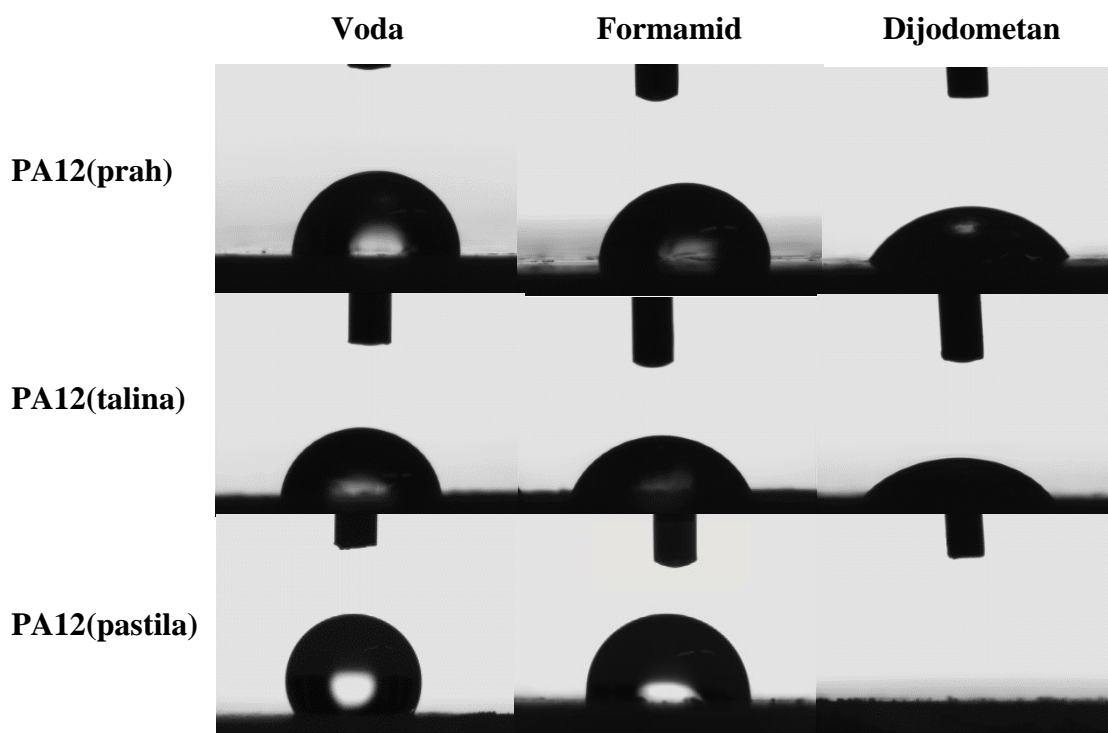
#### **3.3.4. Mehanička svojstva materijala**

Mehanička svojstva ispitivana su na univerzalnom uređaju za mehanička ispitivanja Zwick 1445 pri sobnoj temperaturi uz brzinu ispitivanja od 50 mm/min i razmaku čeljusti 50 mm. Ispitali su se uzorci PA12 pripremljeni iz praha i taline te uzorci PA12 s različitim udjelima TiO<sub>2</sub> pripremljeni iz praha i taline. Provedeno je po pet mjerenja za svaki uzorak, a ako rezultat mjerenja dobivene su vrijednosti za prekidno istezanje, prekidnu čvrstoću i modul elastičnosti.

## **4. REZULTATI I RASPRAVA**

#### 4.1. Rezultati mjerenja kontaktnog kuta

Interakcije na međupovršini između polimera i punila jedan su od važnih čimbenika koji utječe na svojstva polimernih kompozita. Poznavanjem vrijednosti slobodne površinske energije mogu se procijeniti interakcije na međupovršini matrica/punilo. Karakteristike površine polimera i punila određene su mjerenjem kontaktnog kuta s različitim testnim kapljevina poznatih vrijednosti slobodnih površinskih energija. Slika 23. prikazuje kapljice testnih kapljevina na površini pločica poliamida pripremljenih iz praha i taline - prešanjem pri 200°C na hidrauličkoj preši te na pastili poliamida pripremljenoj iz praha PA2200 na hidrauličkoj preši bez zagrijavanja.



Slika 23. Kapljice testnih kapljevina na površini PA12

**Tablica 5.** Vrijednosti kontaktnih kutova za PA12 pripremljen različitim postupcima i TiO<sub>2</sub>

Uzorak matrice	Vrijednosti kontaktnih kutova $\theta$ , °		
	voda	formamid	dijodometan
PA12 (prah)	92,3 ± 0,6	89,6 ± 0,4	54,9 ± 0,5
PA12 (talina)	86,3 ± 0,3	75,4 ± 0,2	56,8 ± 0,5
PA12 (pastila)	118,8 ± 2,0	95,9 ± 1,6	0 ± 0
TiO <sub>2</sub>	0 ± 0	0 ± 0	17,30 ± 1,9

Visoke vrijednosti kontaktnog kuta s vodom PA12 polimera, tablica 5., ukazuju na hidrofobnost površine koja je posljedica nepolarne prirode polimera. Razlike kontaktnih kutova PA12 polimera pripremljenih na različite načine uvjetovane su načinom pripreme i posljedično tome razlikama u kemijskoj strukturi površine i morfologiji (topografiji) površine.

Viša vrijednost kontaktnog kuta s vodom na pastili PA12 (pastila) pripremljenoj prešanjem posljedica je nepravilnosti prisutnih na površini pastile koje doprinose povećanju kontaktnog kuta u odnosu na pločice PA12 prešane taljenjem iz praha i taline, koje su homogenije i pravilnije (ravne) površine. Dodatno, sniženje kontaktnog kuta s vodom ukazuje na hidrofilniju prirodu površine poliamida koji su rastaljeni tijekom prešanja što je pokazatelj strukturnih promjena na površini.

Vrijednosti kontaktnih kutova s formamidom slične su vrijednostima s vodom obzirom da su i voda i formamid polarne kapljevine. Kapljica dijodometana, koja je nepolarna, razlijeva se po površini poliamida, dobro vlaži ispitivanu površinu te je stoga kontaktni kut nizak. Kontaktni kutovi vode i formamida s TiO<sub>2</sub> pastilom su 0° što ukazuje na jake interakcije između polarnih testnih kapljevina i TiO<sub>2</sub> što je posljedica izrazito polarne prirode TiO<sub>2</sub> zbog prisutnih –OH skupina na površini.<sup>30</sup>

Na temelju vrijednosti kontaktnih kutova proračunate su slobodne površinske energije te polarna i disperzijska komponenta, primjenom Owens-Wendt-ovog<sup>31</sup> i Wu-ovog modela<sup>32</sup>. Određen je i stupanj polarosti koji se definira omjerom polarne komponente i ukupne slobodne površinske energije. Rezultati su prikazani su u tablici 6. Vidljivo je da su vrijednosti dobivene Owens-Wendt-ovim modelom niže od vrijednosti dobivenih primjenom Wu-ova modela što je rezultat korištenja geometrijske sredine komponentata slobodne površinske energije.

**Tablica 6.** Vrijednosti disperzijske  $\gamma_s^d$ , polarne  $\gamma_s^p$  komponente i ukupne  $\gamma_s$  slobodne površinske energije uzoraka PA12 pripremljenih iz praha i taline, te pastila PA12 i TiO<sub>2</sub> punila

Uzorak	Slobodna površinska energija/ mJm <sup>-2</sup>						$x^p$ <sup>a</sup>
	Owens - Wendtov model			Wu-ov model			
	$\gamma^d$	$\gamma^p$	$\gamma_s$	$\gamma^d$	$\gamma^p$	$\gamma_s$	%
<b>PA12 (prah)</b>	24,66	1,67	26,32	29,12	1,76	30,88	5,70
<b>PA12 (talina)</b>	26,67	3,46	30,13	31,17	5,80	36,97	15,69
<b>PA12 (pastila)</b>	10,19	0,31	10,50	14,66	0,56	15,22	3,68
<b>TiO<sub>2</sub></b>	48,52	31,81	80,33	48,55	36,74	85,29	43,08

<sup>a</sup>  $x^p=(\gamma^p/\gamma)*100$  (stupanj polarnosti, %)

Temeljem dobivenih vrijednosti prikazanih u tablici 6. vidljivo je da je, prema Owens-Wendt-ovom i Wu-ovom modelu, ukupna slobodna površinska energija PA12 niska. Niska vrijednost slobodne površinske energije karakteristična je za polimerne materijale što je posljedica kemijske strukture polimera tj. prisutnosti nepolarnih skupina u polimernom lancu<sup>33</sup>. Niska vrijednost polarne komponente slobodne površinske energije PA12 ukazuje na nepolarnu prirodu njegove površine. Za TiO<sub>2</sub> pastilu dobivena je najviša vrijednost slobodne površinske energije (80,33 mJm<sup>-2</sup> prema Owens-Wendtovom modelu odnosno 85,29 mJm<sup>-2</sup> prema Wu-ovom modelu) što ukazuje na polarniju strukturu u odnosu na PA12. Izrazito polarna priroda površine TiO<sub>2</sub> vidljiva je iz visoke vrijednosti polarne komponente slobodne površinske energije (36,74 mJm<sup>-2</sup>). Stupanj polarnosti je najveći za punilo TiO<sub>2</sub> (43,08%), dok je za polimer PA12 (pastile) najmanji (3,68%). Dobiveni rezultati ukazuju na visoku polarnost površine punila i dosta nisku polarnost ishodnog polimera PA12 koji nije podvrgnut taljenju u odnosu na poliamide pripravljene taljenjem u preši, PA12 (prah) i PA12 (talina). Uočene razlike posljedice su promjena površinskih karakteristika uvjetovanih zagrijavanjem.

Zanimljivo je da se vrijednosti slobodne površinske energije polimera PA12 značajno razlikuju ovisno o načinu pripreme uzorka. Više vrijednosti disperzijske (26,67 mJm<sup>-2</sup>) i polarne komponente (3,46 mJm<sup>-2</sup>),  $\gamma_s=30,13$  mJm<sup>-2</sup> poliamida PA12 (talina) koji je prošao dva ciklusa zagrijavanja (prvo u Brabender gnjetelici a zatim u preši) posljedica je promjena u strukturi nastalih zagrijavanjem i prisutnosti polarnih karboksilnih (-COOH) i amino skupina na površini.<sup>12,36</sup> Nadalje, nešto niže vrijednosti disperzijske (24,66 mJm<sup>-2</sup>) i osobito polarne komponente (1,67 mJm<sup>-2</sup>),  $\gamma_s=26,32$  mJm<sup>-2</sup> poliamida pripremljenog prešanjem praha PA 12 taljenjem mogu se pripisati manjem udjelu polarnih skupina na površini budući je uzorak

prošao samo jedan ciklus zagrijavanja. Konačno, poliamid pripremljen prešanjem praha bez zagrijavanja PA12 (pastila) ima izrazito niske vrijednosti disperzijske ( $10,19 \text{ mJm}^{-2}$ ) i polarne komponente ( $0,31 \text{ mJm}^{-2}$ ). Očito je da se udio polarnih skupina na površini poliamida povećava s brojem ciklusa zagrijavanja kojima se uzorak podvrgava.

#### 4.1.1. Parametri adhezije PA12/TiO<sub>2</sub>

Poznavanjem vrijednosti slobodnih površinskih energija polimera i punila moguće je procijeniti interakcije između faza polimernog kompozita na osnovi proračuna parametara adhezije. Parametri adhezije su termodinamički rad adhezije,  $W$ , koeficijent razlijevanja,  $S$  i slobodna međupovršinska energija,  $\gamma$ . Na temelju podataka slobodnih površinskih energija dobivenih Wu-ovim modelom proračunati su parametri adhezije prema jednadžbama 5-7 i prikazani u tablici 7. Wu model se češće koristi za proračun površinskih karakteristika nepolarnih krutina.

$$\gamma_{12} = \gamma_1 + \gamma_2 - \frac{4*\gamma_1^d*\gamma_2^d}{\gamma_1^d+\gamma_2^d} - \frac{4*\gamma_1^p*\gamma_2^p}{\gamma_1^p+\gamma_2^p} \quad (5)$$

$$W_{12} = \gamma_1 + \gamma_2 - \gamma_{12} \quad (6)$$

$$S_{12} = \gamma_1 - \gamma_2 - \gamma_{12} \quad (7)$$

Tablica 7. Parametri adhezije PA12/TiO<sub>2</sub> nanokompozita

Parametri adhezije, mJm <sup>-2</sup>			
Parovi komponenata	$\gamma_{p/m}$	$W_{p/m}$	$S_{p/m}$
PA12 (prah)/TiO <sub>2</sub>	36,64	79,53	17,77
PA12 (talina)/TiO <sub>2</sub>	26,29	95,97	22,03
PA12 (tablete)/TiO <sub>2</sub>	53,26	47,25	16,81

Interakcije na međupovršini matrica/punilo imaju značajan utjecaj na svojstva kompozitnog materijala. Stoga je jedan od glavnih ciljeva prilikom pripreme kompozita postići optimalnu adheziju između matrice i punila. Za postizanje optimalne adhezije potrebno je zadovoljiti uvjete maksimalnog termodinamičkog rada adhezije,  $W=\max$ , pozitivnog

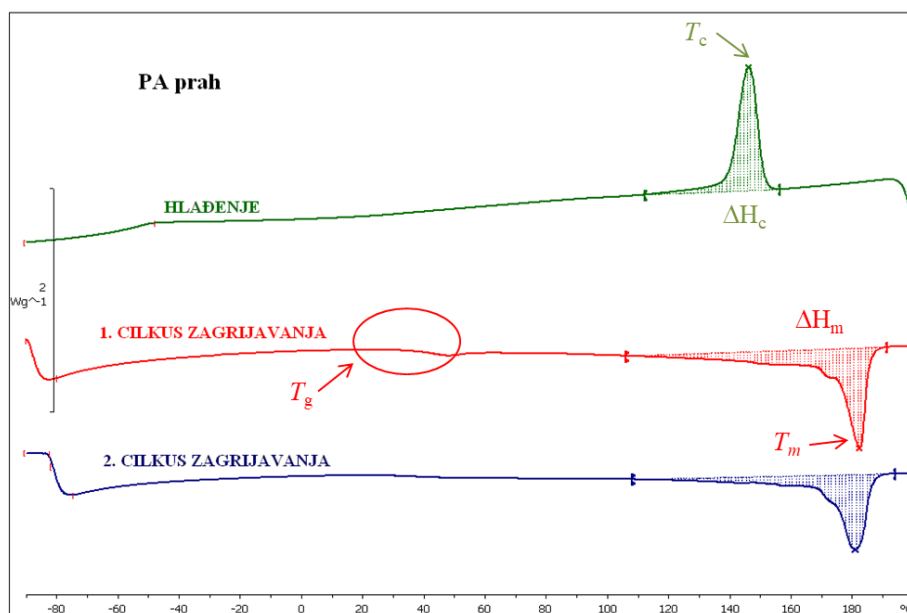
koeficijenta razlijevanja,  $S$  te minimalne vrijednosti slobodne međupovršinske energije,  $\gamma = \min^{33}$  kako bi se dobila što bolja svojstva konačnog materijala.

Na temelju dobivenih rezultata vidljivo je da je najmanja vrijednost slobodne međupovršinske energije dobivena kod uzorka PA12 (talina)/TiO<sub>2</sub> i iznosi 26,29 mJm<sup>-2</sup>. Za isti uzorak dobivena je najveća vrijednost termodinamičkog rada adhezije te pozitivna vrijednost koeficijenta razlijevanja. Dobiveni rezultati ukazuju na mogućnost uspostavljanja najjačih interakcija na međupovršini između matrice i punila kod nanokompozita pripremljenih iz taline, PA12 (talina)/TiO<sub>2</sub>.

## 4.2. Rezultati diferencijalne pretražne kalorimetrije DSC

S ciljem određivanja utjecaja načina pripreme nanokompozita i dodatka TiO<sub>2</sub> punila na toplinske prijelaze polimera PA12 provedena je DSC analiza. Diferencijalnom pretražnom kalorimetrijom (DSC) određeni su fazni prijelazi: temperatura staklastog prijelaza ili staklište ( $T_g$ ), temperatura taljenja ili talište ( $T_m$ ), temperatura kristalizacije ili kristalište ( $T_c$ ), entalpija taljenja ( $\Delta H_m$ ) i entalpija kristalizacije ( $\Delta H_c$ ).

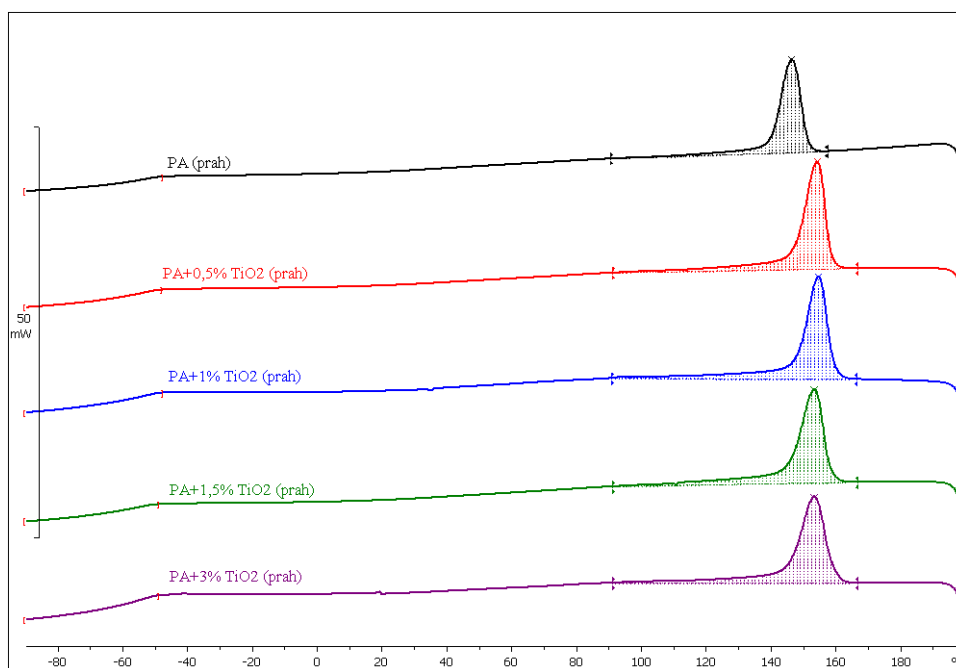
Na slici 24. prikazan je DSC termogram ishodne PA12 matrice pripravljene prešanjem praha zagrijavanjem. Iz termograma ciklusa zagrijavanja očitane su  $T_g$ ,  $T_m$ , te  $\Delta H_m$ , a iz termograma ciklusa hlađenja  $T_c$  i  $\Delta H_c$ . Mjerenja su provedena u dva ciklusa zagrijavanja kako bi se poništila toplinska povijest pripreve uzoraka.



Slika 24. DSC termogrami 2 ciklusa zagrijavanja i hlađenja PA12

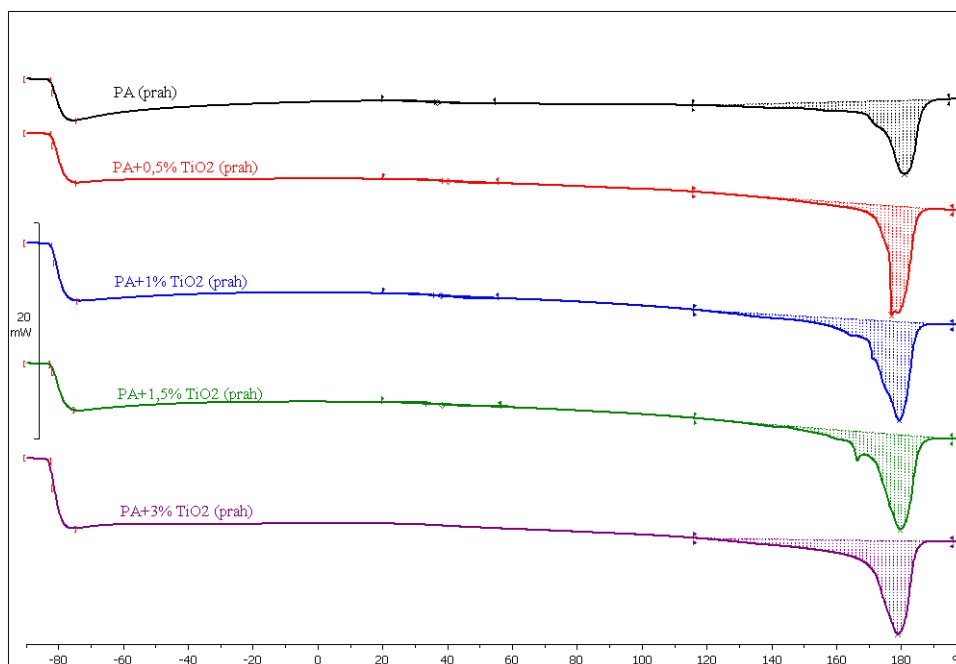
Iz DSC termograma može se zaključiti da je poliamid 12 semikristalasti polimer. U ciklusu hlađenja javlja se egzotermni prijelaz koji odgovara kristalizaciji PA12 u području 155 °C do 110 °C, a maksimum tog prijelaza predstavlja temperaturu kristalizacije ( $T_c$ ) i za PA12 pripravljen prešanjem iz praha iznosi 146,8 °C. Na termogramu ciklusa zagrijavanja vidljiva su dva prijelaza, pri čemu je prvi prijelaz staklište ( $T_g$ ), tj. temperatura pri kojoj polimer prelazi iz staklastog u viskoelastično stanje, a drugi endotermni prijelaz predstavlja taljenje kristalne faze PA12 u području temperatura od 100°C do 190 °C s temperaturom taljenja ( $T_m$ ) 180,6°C.

DSC termogrami ciklusa hlađenja PA12/TiO<sub>2</sub> nanokompozita s različitim udjelima TiO<sub>2</sub> punila za kompozitne sustave pripravljene prešanjem iz praha, prikazane su na slici 25., a termogrami 2. ciklusa zagrijavanja na slici 26. U tablici 8. dane su temperature staklastog prijelaza, kristalizacije, taljenja te entalpije kristalizacije i taljenja.



**Slika 25.** DSC termogrami ciklusa hlađenja PA12/TiO<sub>2</sub> nanokompozita pripravljenih prešanjem iz praha





**Slika 26.** DSC termogrami 2. ciklusa zagrijavanja PA12/TiO<sub>2</sub> nanokompozita pripremljenih prešanjem iz praha

**Tablica 8.** Toplinska svojstva PA12/TiO<sub>2</sub> nanokompozita pripremljenih prešanjem iz praha

UZORAK	$T_c$ °C	$\Delta H_c$ Jg <sup>-1</sup>	$T_g$ °C	$T_m$ °C	$\Delta H_m$ Jg <sup>-1</sup>
PA12 prah	146,8	55,3	37,09	180,62	56,44
PA12/TiO <sub>2</sub> (0,5) prah	154,75	74,14	40,03	176,47	54,03
PA12/TiO <sub>2</sub> (1,0) prah	155,22	73,11	38,01	178,66	68,97
PA12/TiO <sub>2</sub> (1,5) prah	153,84	74,07	38,48	179,02	66,87
PA12/TiO <sub>2</sub> (3,0) prah	153,83	70,36	38,77	178,34	71,11

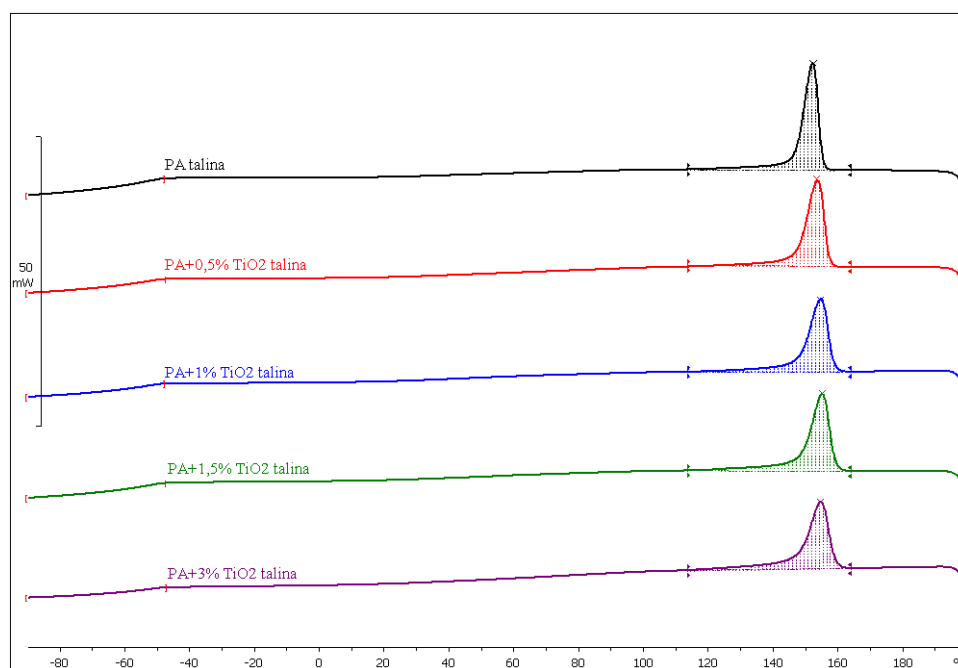
Iz slike 25. i tablice 8. vidljivo je da dodatak punila utječe na temperaturu kristalizacije PA12 matrice pripravljene prešanjem iz praha. Dodatkom već i 0,5% TiO<sub>2</sub> temperatura kristalizacije je za oko 8 °C viša tj. kompozitni sustavi počinju ranije kristalizirati što znači da TiO<sub>2</sub> punilo ubrzava kristalizaciju PA12 matrice. Entalpija kristalizacije PA12 je 55,3 Jg<sup>-1</sup>, a za sve PA/TiO<sub>2</sub> kompozite pripravljene prešanjem iz praha je oko 73 Jg<sup>-1</sup>. Veći udjeli TiO<sub>2</sub> ne dovode do promjena u entalpiji kristalizacije. Porast entalpije kristalizacije ukazuje na nukleacijski utjecaj punila na kristalizaciju PA12 matrice. Oblik egzoterma kristalizacije kompozitnih sustava gotovo je identičan egzotermu kristalizacije PA12 matrice.

U ciklusu zagrijavanja određeno je staklište PA12 matrice i PA/TiO<sub>2</sub> kompozita. Iz dobivenih rezultata vidljivo je da dodatak punila u rasponu koncentracija od 0,5 do 3%

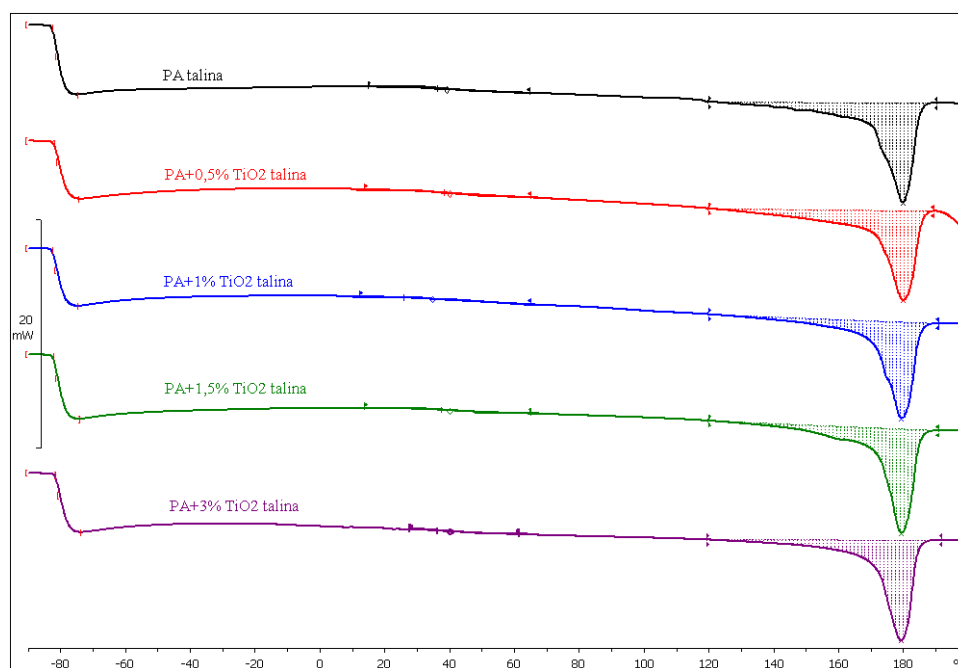
masenih nema značajnog utjecaja na staklište. Može se pretpostaviti da je ovaj rezultat posljedica male količine punila  $\text{TiO}_2$ .

Temperature taljenja su različite ovisno o udjelu punila, međutim nema pravilne promjene temperatura taljenja s povećanjem udjela punila. Pomicanje temperature taljenja na niže upućuju na to da su kristalne forme manje uređene.<sup>12</sup> Entalpija taljenja dodatkom punila raste u odnosu na čistu PA12 matricu što je i u skladu s rezultatima kristalizacije. Iz slike 26. vidljivo je da dodatak punila utječe i na oblik endoterma taljenja. Kod endoterma PA12 matrice i PA12/ $\text{TiO}_2$  sustava s udjelom punila do 1,5% vidljiv je i manji endoterm koji se preklapa s velikim endotermom taljenja. Taj manji endoterm posljedica je toga što se na nižim temperaturama tale manje savršeni kristali, a na višim uređenije kristalne forme.<sup>12</sup> Kod većih udjela punila manji endoterm taljenja nestaje što znači da su kristalne forme uniformnije.

DSC termogrami PA12/ $\text{TiO}_2$  nanokompozita pripremljenih iz taline prikazani su na slici 27. (termogrami hlađenja) te na slici 28. (termogrami 2. ciklusa zagrijavanja).



**Slika 27.** DSC termogrami ciklusa hlađenja PA12/ $\text{TiO}_2$  nanokompozita pripremljenih prešanjem iz taline



**Slika 28.** DSC termogrami 2. ciklusa zagrijavanja PA12/TiO<sub>2</sub> nanokompozita pripremljenih prešanjem iz taline

**Tablica 9.** Toplinska svojstva PA12/TiO<sub>2</sub> nanokompozita pripremljenih iz taline

UZORAK	$T_c$ °C	$\Delta H_c$ Jg <sup>-1</sup>	$T_g$ °C	$T_m$ °C	$\Delta H_m$ Jg <sup>-1</sup>
PA12 talina	153,12	67,47	39,31	179,03	67,52
PA12/TiO <sub>2</sub> (0,5) talina	154,32	67,05	40,06	179,26	65,22
PA12/TiO <sub>2</sub> (1,0) talina	155,22	62,18	34,61	178,72	60,55
PA12/TiO <sub>2</sub> (1,5) talina	155,77	66,39	39,99	178,52	64,39
PA12/TiO <sub>2</sub> (3,0) talina	153,34	60,73	40,08	178,56	61,66

Slike 27. i 28. te tablica 9. prikazuju rezultate diferencijalne pretražne kalorimetrije PA12/TiO<sub>2</sub> nanokompozita dobivenih iz taline. Na temelju dobivenih rezultata vidljivo je da dodatak TiO<sub>2</sub> punila u ovom slučaju nema utjecaja na temperaturu kristalizacije. Također povećanjem udjela punila do  $\varphi=3\%$  nema značajnih promjena entalpije kristalizacije. Međutim, vidljivo je da povećanjem udjela TiO<sub>2</sub> punila egzoterm kristalizacije postaje malo širi u odnosu na egzoterm čiste PA12 matrice, slika 27. Navedeni rezultat upućuje na to da povećanjem udjela punila nastaju kristalne forme različitih veličina<sup>12</sup>.

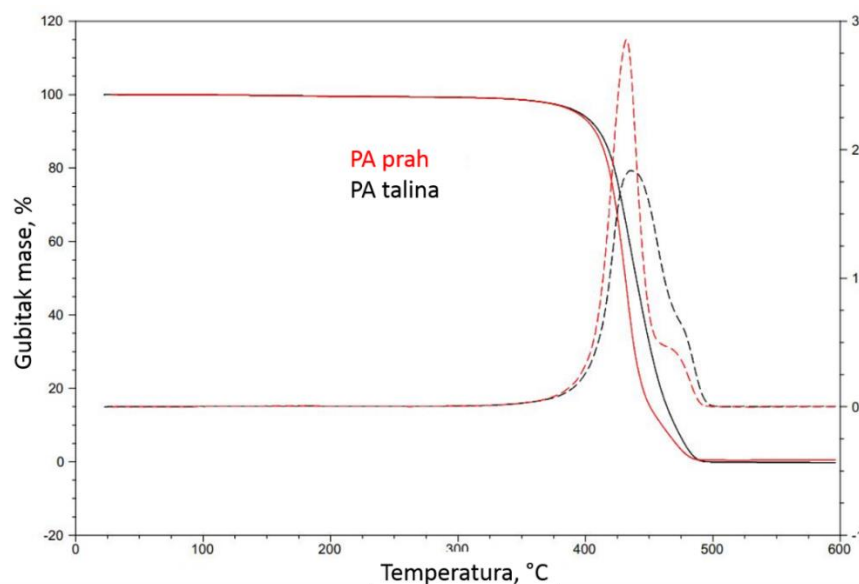
U 2. ciklusu zagrijavanja PA12/TiO<sub>2</sub> kompozita pripremljenih iz taline nije vidljiv značajan utjecaj dodatka punila na temperature staklastog prijelaza, kristalizacije i taljenja kao ni na entalpiju taljenja u odnosu na čistu PA12 matricu pripremljenu iz taline. Utjecaj dodatka punila, i to u većim postotcima: od  $\varphi = 1,5$  i 3% vidljiv je kao i u sustavima pripremljenim prešanjem iz praha, samo na oblik endoterma taljenja (slika 26). Kod većih udjela punila endoterm taljenja poprima pravilniji oblik, što znači da su kod tih sustava kristalne forme koje se tale uniformnije.

Utjecaj načina pripreme čiste PA12 matrice vidljiv je u temperaturi i entalpiji kristalizacije. Temperatura kristalizacije PA12 matrice pripremljene iz taline viša je za oko 6°C u odnosu na PA12 matricu pripremljenu prešanjem iz praha, što znači da PA12 matrica pripremljena iz taline počinje ranije kristalizirati. Međutim, entalpija kristalizacije PA12 matrice pripremljene iz taline niža je u odnosu na entalpiju PA12 pripremljenu iz praha. Iz dobivenog rezultata može se pretpostaviti da prethodna obrada PA12 u Brabender gnjetilici utječe na entalpiju kristalizacije. Kao što je objašnjeno u teorijskom dijelu rada lanac poliamida 12 uvijek se sastoji od jedne amino skupine (-NH<sub>2</sub>) na jednom kraju lanca i jedne karboksilne skupine (-COOH) na drugom kraju. Na povišenim temperaturama (oko 190-200°C) dolazi do reakcije kondenzacije u čvrstom stanju. Tijekom reakcije kondenzacije povezuju se amino i karboksilne skupine dvaju krajeva polimernih lanaca prilikom čega se otpušta molekula vode. Navedenom reakcijom dolazi i do dvostrukog povećanja molekulske mase PA12 te je moguće da stoga nastaje manje kristalne faze zbog otežane mogućnosti slaganja dugačkih polimernih lanaca PA12 u uređene kristalne forme.<sup>12</sup>

Ako se prati utjecaj načina pripreme na toplinska svojstva PA/TiO<sub>2</sub> kompozita vidljivo je da način pripreme kompozita iz praha i taline nema utjecaja na temperature staklastog prijelaza, kristalizacije i taljenja. Utjecaj načina pripreme kod kompozitnih sustava vidljiv je u entalpijama kristalizacije i taljenja. Za sustave koji su pripremani prešanjem iz praha entalpija kristalizacije i taljenja je viša što znači da ovim načinom pripreme nastaje više kristalnih formi tj. da punilo kod ovog načina pripreme pokazuje nukleacijski učinak.<sup>12</sup>

### 4.3. Termogravimetrijska analiza, TGA

S ciljem određivanja utjecaja načina pripreve i dodatka punila  $\text{TiO}_2$  na toplinsku stabilnost PA12 provedeno je termogravimetrijsko mjerenje u atmosferi dušika. Termogravimetrijskom analizom dobivene su dvije krivulje: termogravimetrijska krivulja (TG) i diferencijalna termogravimetrijska krivulja (DTG). Krivulje čiste PA12 matrice pripravljene prešanjem iz praha i iz taline prikazane su na slici 29. Iz dobivenih krivulja određene su temperature početka ( $T_{\text{poč}}$ ) i kraja ( $T_{\text{kraj}}$ ) razgradnje, temperature maksimalnih brzina razgradnje ( $T_{1\text{max}}$ ,  $T_{2\text{max}}$ ), ostatak na  $600^\circ\text{C}$  (R), te temperature na kojima je zabilježen gubitak mase od 5%, 50% i 95% ( $T_{95\%}$ ,  $T_{50\%}$ ,  $T_{5\%}$ ). Dobivene vrijednosti navedene su u tablicama 10 i 11.



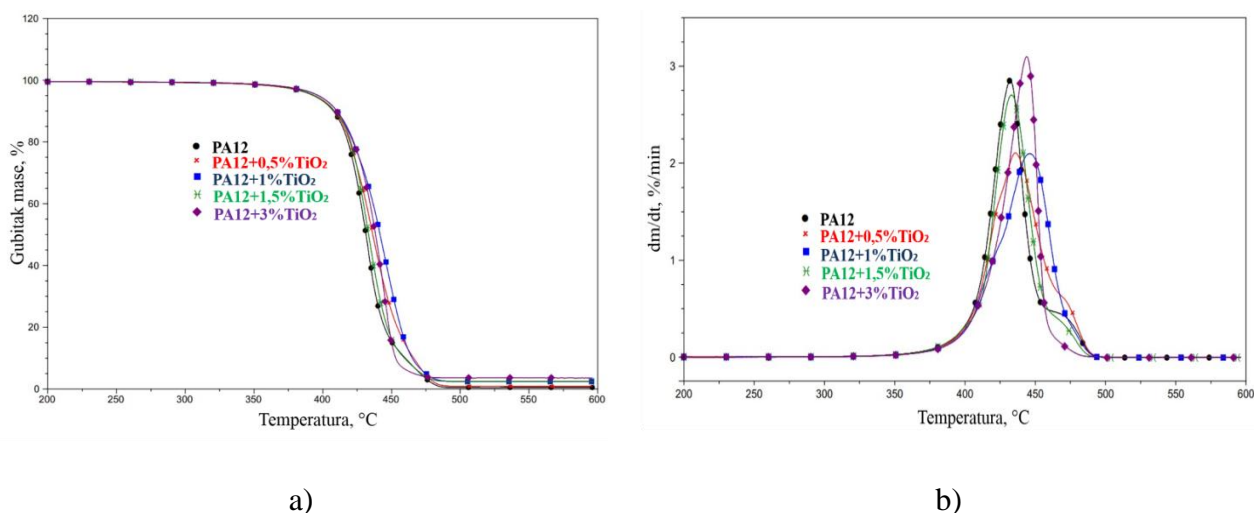
**Slika 29.** DTG/TGA krivulje PA12 pripremljenih iz praha i taline

Iz krivulja je vidljivo da se neovisno o načinu pripreve toplinska razgradnja PA12 odvija u približno jednakom temperaturnom rasponu, s time da je početak razgradnje jednak za oba uzorka te se nalazi kod temperature oko  $410^\circ\text{C}$ , dok je kraj razgradnje za uzorak pripremljen iz praha na temperaturi  $449,96^\circ\text{C}$ , a za uzorak pripremljen iz taline na temperaturi od  $472,9^\circ\text{C}$ .

Iz DTG krivulja vidljivo je da se razgradnja PA12 neovisno o načinu pripreve odvija u dva stupnja razgradnje koji se međusobno preklapaju. Maksimum prvog stupnja razgradnje javlja se na temperaturi od  $432,26^\circ\text{C}$  za prah, odnosno  $436,87^\circ\text{C}$  za talinu. Maksimum drugog

stupnja razgradnje je na temperaturi 471,62°C za prah i 479,56°C za talinu. Iz dobivenih rezultata može se zaključiti da je PA12 pripravljen iz taline toplinski stabilniji u odnosu na PA12 pripravljen prešanjem iz praha što može biti posljedica većih molekulskih masa PA12 pripravljenog iz taline uslijed reakcije kondenzacije tijekom toplinske obrade PA12.

Na slikama 30. i 31. prikazane su TG i DTG krivulje PA/TiO<sub>2</sub> kompozita pripravljenih prešanjem iz praha i taline, a rezultati TG analize u tablicama 10 i 11.



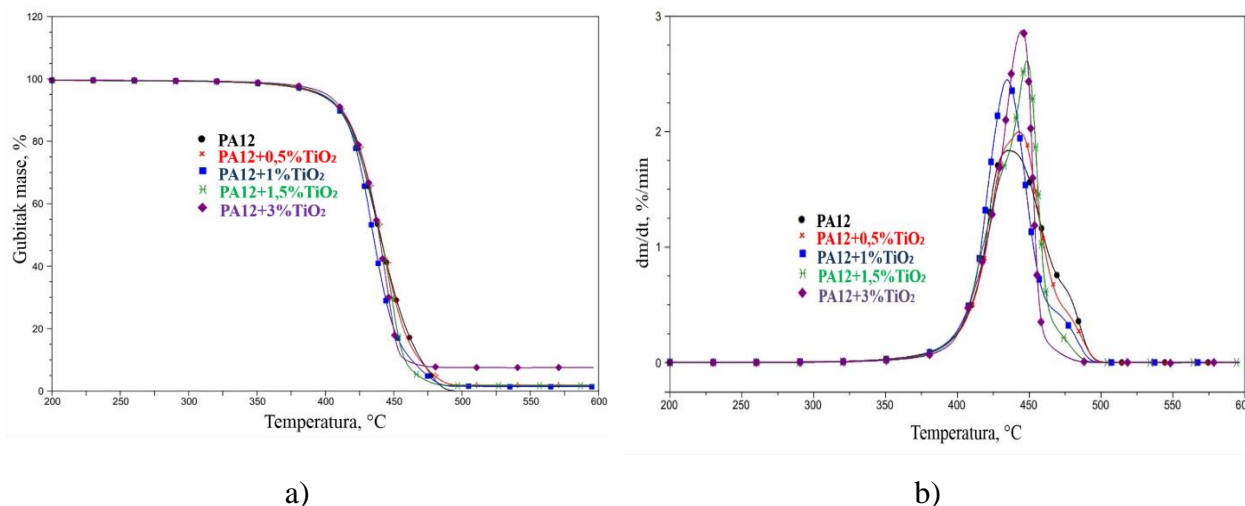
Slika 30. a) TGA i b) DTG krivulje PA12/TiO<sub>2</sub> kompozita pripravljenih prešanjem iz praha

Tablica 10. Rezultati TGA analize PA12/TiO<sub>2</sub> nanokompozita pripravljenih prešanjem iz praha

UZORAK	T <sub>poč</sub>	T <sub>1max</sub>	T <sub>2max</sub>	T <sub>kraj</sub>	T <sub>95%</sub>	T <sub>50%</sub>	T <sub>5%</sub>	R
	°C	°C	°C	°C	°C	°C	°C	%
PA12 prah	410,31	432,26	471,62	449,96	393,36	431,38	470,93	0,48
PA12/TiO <sub>2</sub> (0,5) prah	403,11	435,54	467,05	469,91	394,08	436,38	474,25	0,89
PA12/TiO <sub>2</sub> (1,0) prah	406,33	445,97	/	464,72	396,79	441,73	474,91	2,44
PA12/TiO <sub>2</sub> (1,5) prah	410,86	433,24	475,12	460,96	393,85	433,41	471,86	2,47
PA12/TiO <sub>2</sub> (3,0) prah	407,25	443,81	/	453,57	396,82	438,37	466,54	3,57

Slika 30. Prikazuje TG i DTG krivulje PA/TiO<sub>2</sub> nanokompozita pripravljenih prešanjem iz praha. Iz slike 30. vidljivo je da dodatak punila na početku razgradnje kod sustava pripravljenih iz praha nema utjecaja. Pri 50% razgradnje nanokompozita vidljivo je da dodatak punila pomiče temperature razgradnje prema nešto višim vrijednostima. To je najizraženije za sustav s 1% TiO<sub>2</sub> gdje se temperatura pomiče za 10 °C. Dodatak punila utječe na pomak temperature maksimalne brzine razgradnje (T<sub>max</sub>) (slika 30b) prema višim

vrijednostima, što znači da dodatak  $\text{TiO}_2$  povećava toplinsku stabilnost uzorka. S 3%  $\text{TiO}_2$  punila razgradnja kompozita odvija se u jednom stupnju za razliku od čiste PA12 matrice i kompozita s manjim udjelom punila.

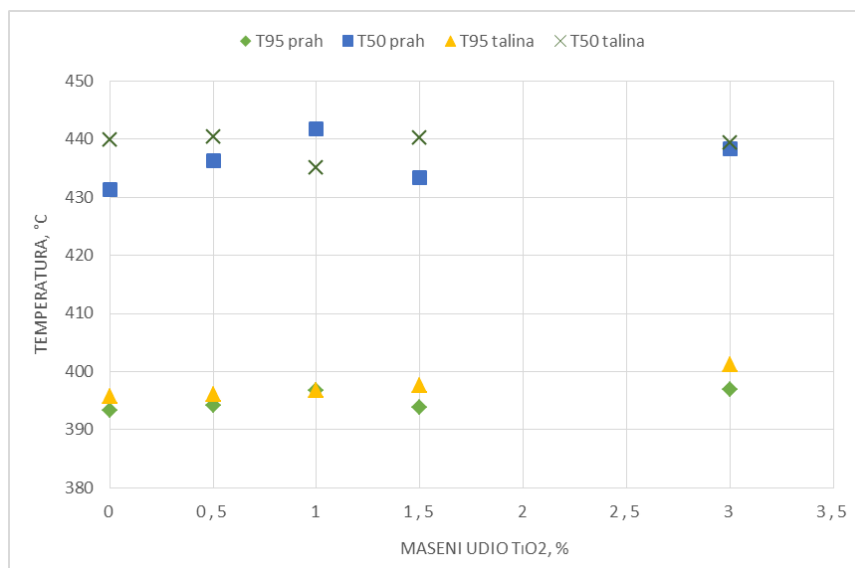


Slika 31. a) TGA i b) DTG krivulje PA12/ $\text{TiO}_2$  kompozita pripremljenih iz taline

Tablica 11. Rezultati TGA analize PA12/ $\text{TiO}_2$  kompozita pripremljenih iz taline

UZORAK	$T_{\text{poč}}$	$T_{1\text{max}}$	$T_{2\text{max}}$	$T_{\text{kraj}}$	$T_{95\%}$	$T_{50\%}$	$T_{5\%}$	R
	°C	°C	°C	°C	°C	°C	°C	
PA12 talina	409,91	436,87	479,56	472,9	395,61	439,88	477,68	0,00
PA12/ $\text{TiO}_2$ (0,5) talina	410,62	442,95	472,43	466	396,04	440,39	479,62	1,85
PA12/ $\text{TiO}_2$ (1,0) talina	410,73	434,59	466,51	457,72	396,69	435,08	474,38	1,46
PA12/ $\text{TiO}_2$ (1,5) talina	408,29	448,32	/	459,25	397,65	440,21	467,85	1,69
PA12/ $\text{TiO}_2$ (3,0) talina	408,37	445,23	/	454,06	401,2	439,37	547,95	7,49

Na slici 31. prikazane su TGA odnosno DTG krivulje PA12/ $\text{TiO}_2$  nanokompozita pripremljenih iz taline s različitim udjelima  $\text{TiO}_2$ . Dodatak punila kao i povećanje njegovog udjela ne utječe na temperaturu početka razgradnje PA12 matrice. Pozitivan učinak dodatka punila vidljiv je samo kod kompozita s 3%  $\text{TiO}_2$  i to u kasnijim stadijima toplinske razgradnje. Temperatura maksimalne brzine razgradnje mijenja se ovisno o dodatku punila, međutim ta promjena nije kontinuirana ovisno o količini dodanog punila. Kao i kod nanokompozita pripremljenih prešanjem iz praha toplinska razgradnja sustava s 3% punila odvija se u jednom stupnju.



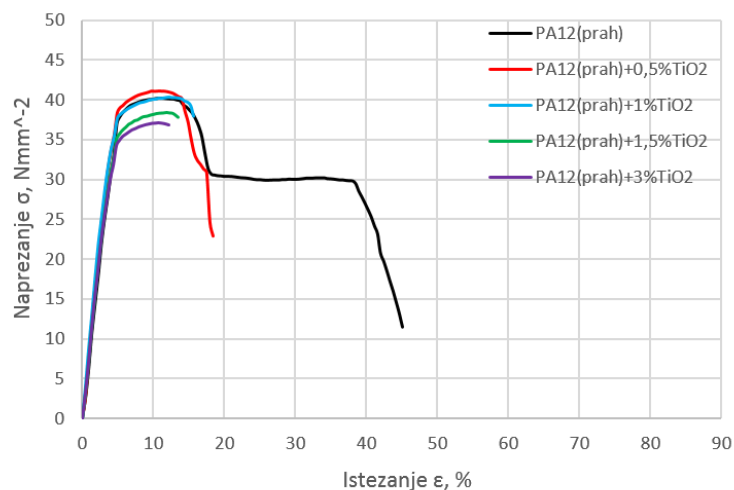
**Slika 32.** Grafički prikaz temperatura  $T_{95}$  i  $T_{50}$  u ovisnosti o vrsti i udjelu  $\text{TiO}_2$  punila te načinu pripreve nanokompozita

Na slici 32. prikazane su temperature kod kojih uzorak izgubi 5% i 50% mase u ovisnosti o udjelu punila  $\text{TiO}_2$ . Temperature  $T_{95}$  su nešto više za PA12/ $\text{TiO}_2$  nanokompozitne sustave pripravljene iz taline. Razlika temperatura ovisno o načinu pripreve je za oko 2 °C. U kasnijim fazama toplinske razgradnje, praćenjem temperature pri kojoj uzorak izgubi 50% mase,  $T_{50}$ , nešto više vrijednosti temperatura pokazuju PA12/ $\text{TiO}_2$  nanokompoziti pripravljene iz praha. Iz TGA rezultata može se zaključiti da dodatak  $\text{TiO}_2$  punila kao i način pripreve kompozita nemaju značajan utjecaj na toplinsku stabilnost PA12 matrice.

#### 4.4. Rezultati mehaničkih svojstava

Mehanička svojstva materijala kao što su krutost, krtost, žilavost, lomljivost, savitljivost itd. izrazito su važna za primjenu materijala. Na slikama 33. i 34. prikazane su krivulje naprežanje-istežanje ispitivanih PA12/ $\text{TiO}_2$  nanokompozita ovisno o načinu pripreve. Vrijednosti maksimalnog naprežanja (rastezne čvrstoće),  $\sigma_M$ , istežanja kod maksimalnog naprežanja (istežanja kod rastezne čvrstoće),  $\varepsilon_M$ , prekidne čvrstoće,  $\sigma_R$ , prekidnog istežanja  $\varepsilon_R$  te rasteznog modula  $E$  i rada,  $W$  prikazani su u tablicama 12. i 13.





**Slika 33.** Grafička ovisnost naprezanja o istezanju PA12/TiO<sub>2</sub> nanokompozita pripravljenih prešanjem iz praha

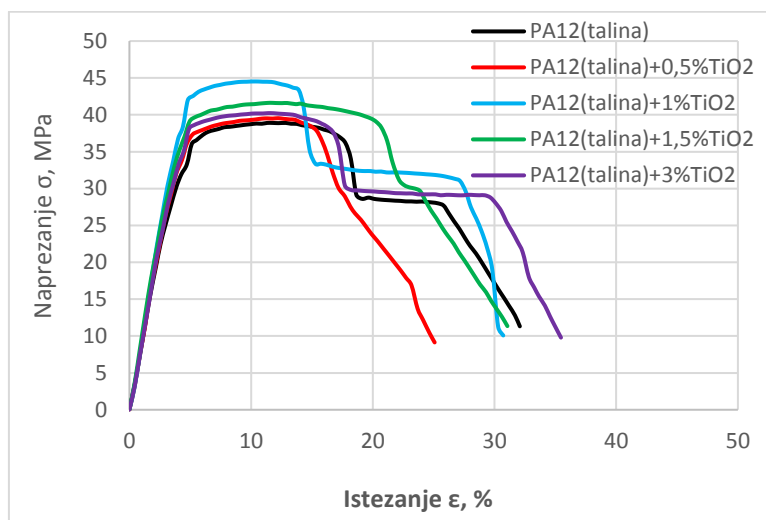
**Tablica 12.** Mehanička svojstva PA12/TiO<sub>2</sub> kompozita pripravljenih prešanjem iz praha

UZORAK	Rastezna čvrstoća $\sigma_M$ , MPa	Istezanje kod $\sigma_M$ , $\epsilon_M$ , %	Prekidna čvrstoća $\sigma_R$ , MPa	Prekidno istezanje $\epsilon_R$ , %	Rastezni modul E, MPa	Rad W, Nm
PA12 prah	40,2±1,7	10,7±0,7	11,4±8,6	45,1±2,4	622,4±125,0	7,7±3,9
PA12/TiO <sub>2</sub> (0,5) prah	41,2±3,0	10,9±1,0	23,0±15,7	18,4±7,7	666,7±159,1	3,2±0,8
PA12/TiO <sub>2</sub> (1,0) prah	40,3±2,8	12,2±0,6	37,9±16,9	15,6±2,9	927,9±222,0	3,1±0,4
PA12/TiO <sub>2</sub> (1,5) prah	38,4±1,8	11,7±0,1	37,8±2,8	13,5±2,4	660,6±115,6	2,4±0,5
PA12/TiO <sub>2</sub> (3,0) prah	37,1±1,8	10,4±1,2	36,8±16,7	12,1±4,6	701,8±97,6	2,2±0,8

Iz slike 33. i tablice 12 vidljivo je da je PA12 krut materijal s izraženom točkom popuštanja i istezanjem do oko 45%. Dodatkom punila  $\geq 1\%$  izgled krivulje naprezanje-istezanje se značajno mijenja, više nije vidljiva točka popuštanja, istezanje se značajno smanjuje te su kompozitni materijali krti obzirom da imaju nisku vrijednost prekidnog istezanja. Svi PA12/TiO<sub>2</sub> nanokompoziti kao i PA12 matrica pokazuju visoke vrijednosti rasteznog modula što upućuje na visoku krutost materijala.

Rastezna čvrstoća čiste PA12 matrice pripravljene prešanjem iz praha iznosi 40,20 MPa. Prema specifikacijama korištenog poliamida 2200 rastezna čvrstoća iznosi 48 MPa. Razlika eksperimentalno dobivene vrijednosti i vrijednosti prema specifikaciji vjerojatno je posljedica termičke obrade tijekom prešanja i različitih uvjeta mjerenja. Dodatak manjih udjela TiO<sub>2</sub> punila nema značajnijeg utjecaja na vrijednosti rastezne čvrstoće PA12 matrice, dok dodatkom punila  $\geq 1,5\%$  dolazi do smanjenja rastezne čvrstoće. Istezanje kod

rastezne čvrstoće za PA12/TiO<sub>2</sub> nanokompozite isto je kao i za PA12 matricu. Dodatak TiO<sub>2</sub> punila povećava prekidnu čvrstoću, a smanjuje prekidno istezanje PA12 matrice. Rezultati ukazuju na značajne interakcije na međupovršini PA12/TiO<sub>2</sub> u nanokompozitnim sustavima pripremljenim prešanjem iz praha.



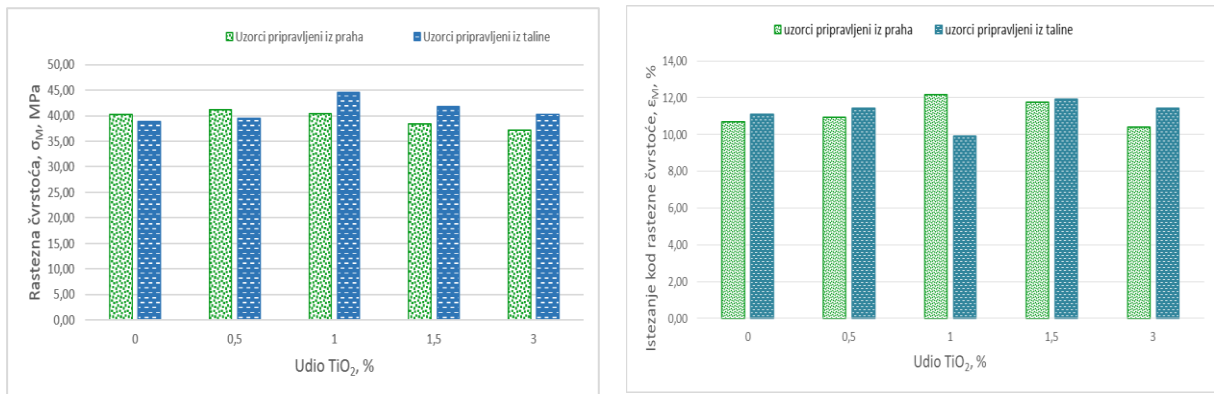
**Slika 34.** Grafička ovisnost napreznja o istezanju PA12/TiO<sub>2</sub> kompozita pripremljenih prešanjem iz taline

**Tablica 13.** Mehanička svojstva PA12/TiO<sub>2</sub> nanokompozita pripremljenih prešanjem iz taline

UZORAK	Rastezna čvrstoća $\sigma_M$ , MPa	Istezanje kod $\sigma_M$ , $\epsilon_M$ , %	Prekidna čvrstoća $\sigma_R$ , MPa	Prekidno istezanje $\epsilon_R$ , %	Rastezni modul E, MPa	Rad W, Nm
PA12 talina	38,9±1,9	11,1±1,1	11,3±5,3	32,1±4,0	834,8±306,7	5,5±0,7
PA12/TiO <sub>2</sub> (0,5) talina	39,5±1,6	11,4±0,7	9,1±5,6	25,1±53,4	815,4±123,4	4,2±8,9
PA12/TiO <sub>2</sub> (1,0) talina	44,6±1,2	9,9±1,4	10,1±7,4	30,7±6,5	687,1±37,9	5,3±1,1
PA12/TiO <sub>2</sub> (1,5) talina	41,7±2,5	11,9±1,2	11,3±11,8	31,1±39,4	865,2±218,5	5,4±7,3
PA12/TiO <sub>2</sub> (3,0) talina	40,2±1,8	11,4±0,7	9,8±8,6	35,5±24,4	748,3±125,0	5,6±3,8

Iz dobivenih rezultata rasteznog ispitivanja PA12 matrice i PA12/TiO<sub>2</sub> nanokompozita pripremljenih iz taline vidljivo je da dodatak punila do 3% nema značajnijeg utjecaja na mehanička svojstva PA12 matrice.

Na slikama 35 i 36. dan je grafički prikaz ovisnosti rastezne čvrstoće, istezanja kod rastezne čvrstoće, rasteznog modula i rada o udjelu TiO<sub>2</sub> te načinu pripreme PA12/TiO<sub>2</sub> nanokompozita.

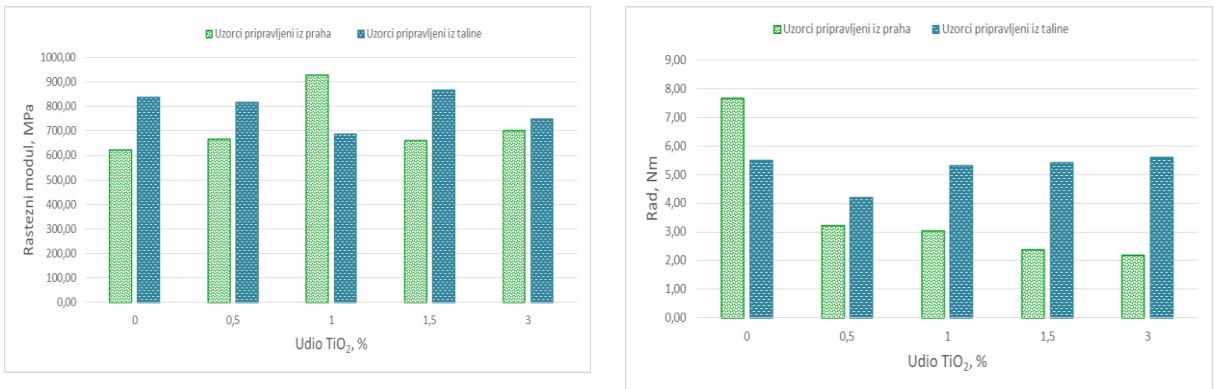


a)

b)

**Slika 35.** Grafička ovisnost a) rastezne čvrstoće i b) istežanja kod rastezne čvrstoće o udjelu  $\text{TiO}_2$  punila PA12/ $\text{TiO}_2$  nanokompozita pripremljenih iz praha i taline

Prema dobivenim rezultatima vidljivo je da prethodna obrada nanokompozita u Brabender gnjetilici ima utjecaja na povećanje vrijednosti rastezne čvrstoće kod nanokompozitnih sustava s višim udjelom  $\text{TiO}_2$  punila. Istezanje kod rastezne čvrstoće je gotovo isto za sve nanokompozitne sustave, osim za kompozit s 1%  $\text{TiO}_2$  punila gdje je vidljiva niža vrijednost istežanja što je moguća posljedica eksperimentalne pogreške.



a)

b)

**Slika 36.** Grafička ovisnost a) rasteznog modula i b) rada o udjelu  $\text{TiO}_2$  punila PA12/ $\text{TiO}_2$  nanokompozita pripremljenih iz praha i taline

Iz rezultata prikazanih na slici 36. vidljivo je da gotovo svi PA12/ $\text{TiO}_2$  nanokompoziti pripremljeni iz taline imaju više vrijednosti rasteznog modula u odnosu na kompozite pripremljene prešanjem iz praha što upućuje na veću krutost materijala i jače interakcije na međupovršini matrica/punilo. Iz slike 36 b. vidljivo je da postoji razlika u vrijednost rada čiste PA12 matrice ovisno o načinu pripreve PA12. PA12 pripremljen prešanjem iz praha pokazuje

---

veću vrijednost rada u odnosu na PA12 pripravljen iz taline. Za PA12/TiO<sub>2</sub> nanokompozite pripravljene prešanjem iz praha dodatkom punila smanjuje se rad, tj. žilavost materijala. Povećanjem udjela punila smanjenje rada je kontinuirano. Kod PA12/TiO<sub>2</sub> nanokompozita pripravljenih iz taline vrijednost rada ne mijenja se značajno u odnosu na nepunjenu PA12 matricu.

Mehanička svojstva PA12/TiO<sub>2</sub> nanokompozita u skladu su s proračunatim parametrima adhezije. Naime, više vrijednosti rastezne čvrstoće i rasteznog modula sustava PA12/TiO<sub>2</sub> pripravljenih iz taline potvrđuju jače interakcije na međupovršini matrica/punilo, kako je i procijenjeno proračunom parametara adhezije.

Iz dobivenih rezultata može se zaključiti da način pripreme nanokompozita prešanjem iz praha i taline nema značajniji utjecaj na rasteznu čvrstoću i istežanje, dok je utjecaj načina pripreme vidljiv za rastezni modul i rad PA12/TiO<sub>2</sub> nanokompozita.

Na temelju provedenih ispitivanja utvrđeno je da način pripreme kompozita prešanjem iz praha i pripravom iz taline nema značajnijeg utjecaja na svojstva kompozita. Jedan od mogućih razloga je kratko vrijeme pripreme uzoraka te samim time kratki period izloženosti visokim temperaturama, što je suprotno od situacije koja se javlja prilikom printanja SLS tehnikom. Tijekom SLS procesa PA12 se nalazi dugo vremena (nekoliko sati) na temperaturi bliskoj temperaturi taljenja ovog polimera, što uvelike utječe na svojstva polimera zbog reakcije kondenzacije krajnjih skupina PA12.

## **5. ZAKLJUČAK**

- 
- Vrijednosti kontaktnog kuta s vodom ukazuju na hidrofilniju prirodu površine poliamida PA12(prah) i PA12(talina) koji su rastaljeni tijekom prešanja u odnosu na netretirani PA12 prah, što je pokazatelj strukturnih promjena na površini uvjetovanih zagrijavanjem.
  - Vrijednosti slobodne površinske energije poliamida PA12 značajno se razlikuju ovisno o načinu pripreme uzorka. Udio polarnih skupina na površini poliamida povećava se s brojem ciklusa zagrijavanja kojima se uzorak podvrgava. Polarnost površine najviša je za poliamid PA12(talina) pripremljen prešanjem iz taline koji je prošao dva ciklusa zagrijavanja što je posljedica promjena u strukturi nastalih zagrijavanjem.
  - Viša vrijednost termodinamičkog rada adhezije i koeficijenta razlijevanja te niža vrijednost slobodne međupovršinske energije poliamida PA12(talina) pripremljenog prešanjem iz taline u odnosu na poliamid pripremljen prešanjem iz praha, PA12(prah), ukazuje na mogućnost uspostavljanja jačih interakcija na međupovršini matrica/punilo nanokompozita pripremljenih iz taline.
  - Način pripreme kompozita nema utjecaj na temperature staklastog prijelaza, kristalizacije i taljenja. Utjecaj načina pripreme vidljiv je u entalpijama kristalizacije i taljenja. Za PA12/TiO<sub>2</sub> nanokompozite koji su pripremljeni prešanjem iz praha entalpija kristalizacije i taljenja je viša u odnosu na PA12 matricu i PA12/TiO<sub>2</sub> nanokompozite pripremljene iz taline, što znači da ovim načinom pripreme nastaje veći udio kristalne faze odnosno da punilo pokazuje nukleacijski učinak.
  - Dodatak TiO<sub>2</sub> punila kao i način pripreme nanokompozita nemaju značajan utjecaj na toplinsku stabilnost PA12 matrice.
  - Porast rastezne čvrstoće i rasteznog modula PA12/TiO<sub>2</sub> nanokompozita pripremljenih iz taline u odnosu na nanokompozite pripremljene iz praha ukazuje na značajnije interakcije između matrice i punila pripremljene u Brabender gnjetilici.
  - Mehanička svojstva PA12/TiO<sub>2</sub> nanokompozita u skladu su s proračunatim parametrima adhezije. Naime, više vrijednosti rastezne čvrstoće i rasteznog modula sustava PA12/TiO<sub>2</sub> pripremljenih iz taline potvrđuju jače interakcije na međupovršini matrica/punilo, kako je i procijenjeno proračunom parametara adhezije.

## **6. POPIS SIMBOLA**

<u>Simboli</u>	<u>Značenje</u>	<u>Jedinica</u>
<b>PA12</b>	Poliamid 12, Poliamid 2200 ili Najlon 12	
<b>PET</b>	Polietilentereftalat	
<b>PA 6</b>	Poliamid 6	
<b>PA 66</b>	Poliamid 66	
<b>PA 11</b>	Poliamid 11	
<b>TiO<sub>2</sub></b>	Titanijev dioksid	
<b>SLS</b>	Selektivno lasersko sinteriranje	
<b>TGA</b>	Termogravimetrijska analiza	
<b>DSC</b>	Diferencijalna pretražna kalorimetrija	
<b>TMA</b>	Toplinska mehanička analiza	
<b>DMTA</b>	Diferencijalna toplinska (mehanička) analiza	
$\gamma_{sv}$	Slobodna međupovršinska energija kruto/zrak	mJm <sup>-2</sup>
$\gamma_{sl}$	Slobodna međupovršinska energija kruto/tekuće	mJm <sup>-2</sup>
$\gamma_{tv}$	Slobodna međupovršinska energija tekuće/zrak	mJm <sup>-2</sup>
<b>W<sub>12</sub></b>	Termodinamički rad adhezije	mJm <sup>-2</sup>
$\gamma_{12}$	Slobodna međupovršinska energija	mJm <sup>-2</sup>
$\gamma^p$	Stupanj polarnosti	%
<b>S<sub>12</sub></b>	Koeficijent razlijevanja	mJm <sup>-2</sup>
<b>T</b>	Temperatura	°C
<b>T<sub>g</sub></b>	Temperatura tališta	°C
<b>T<sub>c</sub></b>	Temperatura kristalizacije	°C
<b>T<sub>m</sub></b>	Temperatura taljenja	°C
<b><math>\Delta H_c</math></b>	Entalpija kristalizacije	Jg <sup>-1</sup>
<b><math>\Delta H_m</math></b>	Entalpija taljenja	Jg <sup>-1</sup>
<b>T<sub>poč</sub></b>	Temperatura početka razgradnje	°C
<b>T<sub>1max</sub></b>	Temperatura prvog maksimuma	°C
<b>T<sub>2max</sub></b>	Temperatura drugog maksimuma	°C
<b>T<sub>kraj</sub></b>	Temperatura kraja razgradnje	°C
<b>T<sub>95%</sub></b>	Temperatura gubitka 5% mase uzorka	°C
<b>T<sub>50%</sub></b>	Temperatura gubitka 50% mase uzorka	°C
<b>T<sub>5%</sub></b>	Temperatura gubitka 95% mase uzorka	°C
<b>R</b>	Ostatak na kraju razgradnje	%
<b><math>\epsilon_M</math></b>	Istezanje kod $\sigma_M$ ,	%
<b><math>\sigma_v</math></b>	Rastezna čvrstoća	MPa
<b><math>\epsilon_R</math></b>	Prekidno istezanje	%
<b><math>\sigma_R</math></b>	Prekidna čvrstoća	MPa
<b>E</b>	Rastezni modul	MPa
<b>W</b>	Rad	Nm



## **7. LITERATURA**

1. M. Franj, S. B. Joshi, J. A. Wysk, *Journal of the Chinese Institute of Industrial Engineers*, 20 (2003) 240-246
2. E. Manias, G. Polizos, H. Nakajima, M. J. Heidecker: *Fundamentals of Polymer Nanocomposite Technology*, Chapter 2 in *Flame Retardant Polymer Nanocomposites*, Morgan, A. B., Wilkie, C. A. (eds), John Wiley & Sons, New Jersey, 2007.
3. M. Olivera, A. V. Machado, *Preparation of polimer-based nanocomposites by different routes*, Department of Polymere engineering, Institute for Polymers and Composites, University of Minho, Portugal (2013.)
4. M. Ivanković, *Polimeri*, 28 (2008) 156-167
5. M. Alexandre, P. Dubois, *Material Science and Engineering: R Reports* 28 (2000) 1–63.
6. N. Herron, D. L. Thorn, *Advanced Materials* 10 (1998) 1173–84
7. A. P. Kumar, D. Depan, N. S. Tomer, R. P. Singh, *Progress in Polymer Science* 34 (2009) 479–515
8. Polymer Properties Database:  
<http://polymerdatabase.com/polymer%20classes/Polyamide%20type.html> (pristup 6.6.2018.)
9. <http://www.resinex.hr/polimer-vrste/pa.html> (Pristup 6.6.2018.)
10. <http://www.pkkaps.dk/pkk-uk/materialer-uk.html> (Pristup 17.6.2018.)
11. Informacije o proizvodu: PA2200, EOS GmbH ([https://www.sculpteo.com/static/0.30.0-49/documents/materials/polyamide\\_PA2200/PA2200\\_Product\\_information\\_03-10\\_en.pdf](https://www.sculpteo.com/static/0.30.0-49/documents/materials/polyamide_PA2200/PA2200_Product_information_03-10_en.pdf)) (Pristup 18.6.2018.)
12. M. Schmid, A. Amado, *Journal of Materials Research* 29 (2014)
13. <https://proto3000.com/what-is-rapid-prototyping.php> (Pristup 22.6.2018.)
14. R. D. Goodridge, C. J. Tuck, R. J. M. Hague, *Progress in Materials Science* 57 (2012) 229-267
15. X. Chen, S.S. Mao, *Chemical Review* 107 (2007) 2891-2959
16. M. R. Hoffmann, S. T. Martin, W. Choi, D. W. Bahnemann, *Chemical Review* 95 (1995) 69-96.
17. S. Kurajica, S. Lučić Blagojević, *Uvod u nanotehnologiju*, Hrvatsko društvo kemijskih inženjera i tehnologa, Zagreb 2017.
18. <https://www.brabender.com/typo3conf/ext/cokcbsearch/Resources/Public/Files/download/WIRZeG1aaU5FME56aVptWllqSTRHTmxaUTNNbTBZbUZOR1U9X01qZGxaaklr/M>

- 
- easuring%20mixer%2050%20EHT%20835205.090%20IM%20EN.pdf/835205-090\_Kneter-50-EHT\_BA-04-e.pdf (pristup 23.5.2018.)
19. J. B. Choi, H. G. Lyu, W. S. Lee, J. S. Lee, *Powder Technology*, 261 (2014) 201-209.
  20. S. Sethi, G. Manik, *Polymer-Plastics Technology and Engineering*, 2018, DOI: 10.1080/03602559.2018.1447128
  21. M. K. Chaudhury: Surface free energies of alkylsiloxane monolayers supported on elastomeric polydimethylsiloxanes, in K. L. Mittal (Ed.): *Contact angle, Wettability and Adhesion*, VSP, Utrecht, (1993) 691 – 697.
  22. M. Földvári, *Handbook of thermogravimetric system of minerals and its use in geological practice*, Occasional Papers of the Geological Institute of Hungary, Budapest, 213 (2011.)
  23. <http://struna.ihj.hr/naziv/diferencijalna-pretrazna-kalorimetrija/6339/> (pristup 19.5.2018.)
  24. K. V. Kodre, S. R. Attarde, P. R. Yendhe, P. Y. Patil, V. U. Barge, *Journal of Pharmaceutical Analysis*, 3 (2014) 1-22 (DSC)
  25. [https://www.mt.com/be/en/home/supportive\\_content/matchar\\_apps/MatChar\\_HB400.html](https://www.mt.com/be/en/home/supportive_content/matchar_apps/MatChar_HB400.html) (pristup: 21.5.2018.)
  26. Termogravimetrija <https://www.slideshare.net/nimmidalwadi5/tga> (pristup 22.5.2018.)
  27. Z. Janović, *Polimerizacije i polimeri*, Hrvatsko društvo kemijskih inženjera i tehnologa, Zagreb, 1997.
  28. Product information PA2200 powder.pdf
  29. H. P. Boehm, *Kolloid Z. & Z. Polym.* 227 (1 – 2), 17 (1968.)
  30. TI-1243-Titanium-Dioxide-as-Photocatalyst-EN.pdf
  31. D. K. Owens, R.C. Wendt, *J. Appl. Polym. Sci.*, 13 (1969) 1741
  32. S. Wu, *J. Adhesion*, 5 (1973) 39
  33. K. L. Mittal, *Electrocomponent Science and Technology* 3 (1976) 21-42.
  34. G. Ström, M. Fredriksson, P. Stenius, *Journal of Colloid Interface Science* 119 (1987) 352–361.
  35. L. J. Van Oss, M. K. Chaudhury, R. J. Good, *Journal of Colloid Interface Science* 128 (1989) 313–319.
  36. T. N. A. T. Rahim, A. M. Abdullah, H. Md Akil, D. Mohamad, Z. A. Rajion, *eXPRESS Polymer Letters* 11(12) (2017) 963–982.

---

## ŽIVOTOPIS

**Anamarija Turković** [REDACTED] Nakon završene Prve osnovne škole u Ogulinu, pohađa Opću gimnaziju Bernardina Frankopana u Ogulinu, smjer opća gimnazija, gdje je maturirala 2012. godine. Iste godine upisuje Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, smjer Kemija i inženjerstvo materijala. Tijekom treće godine studija odrađuje praksu u trajanju od mjesec dana u Vodovodu i kanalizaciji u Ogulinu na Uređaju za pročišćavanje otpadnih voda. Preddiplomski studij završila je 2016. godine sa završnim radom *Elektrokromizam grafenov oksid/polianilin kompozitnih materijala* pod mentorstvom izv. prof. dr. sc. Zorana Mandića. Iste godine upisuje diplomski studij Kemija i inženjerstvo materijala. Pod vodstvom mentorice dr. sc. Vesne Očelić Bulatović, zajedno s kolegicom Lucijom Mandić, radila je istraživački rad na temu *Utjecaj kompatibilizatora na primjenaska svojstva biorazgradljivih PE-LD/TPS mješavina* za koji su dobile Rektorovu nagradu. Iste godine koautor je znanstvenog članka izdanog za I. međunarodnu konferenciju „Cjeloviti pristup okolišu“ pod nazivom *Ekološki prihvatljivi biokompoziti*.