

Toplinska svojstva i stabilnost PE/MWCNT nanokompozita

Schlosser, Dina

Undergraduate thesis / Završni rad

2016

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

Permanent link / Trajna poveznica: <https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:149:689384>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2025-01-03**



Repository / Repozitorij:

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



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU

FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE

SVEUČILIŠNI PREDDIPLOMSKI STUDIJ

Dina Schlosser

TOPLINSKA SVOJSTVA I STABILNOST PE/MWCNT

NANOKOMPOZITA

ZAVRŠNI RAD

Voditelj rada: Prof. dr. sc. Sanja Lučić Blagojević

Članovi ispitnog povjerenstva: Prof. dr. sc. Sanja Lučić Blagojević
Prof. dr. sc. Mirela Leskovic
Doc. dr. sc. Marijana Kraljić Roković

Zagreb, rujan 2016.

*Zahvaljujem se prof. dr.sc Sanji Lučić Blagojević
na mentorstvu i strpljenju prilikom izrade završnog rada.*

SAŽETAK

Polimeri sve više zamjenjuju obične materijale te je istraživanje njihovih svojstava važan korak prema stvaranju materijala sa poboljšanim svojstvima.

U ovom radu cilj je bio istražiti utjecaj višestijenih ugljikovih nanocijevčica (MWCNT), masenih udjela od 0,5 do 4 mas % , na toplinska svojstva i stabilnost polietilena niske gustoće PE-LD te polietilena visoke gustoće PE-HD. Toplinska svojstva u neizotermnim i izotermnom uvjetima ispitivana su tehnikom diferencijalne pretražne kalorimetrije (DSC), a toplinska stabilnost termogravimetrijskom analizom (TGA).

Uzorci nanokompozita PE-LD/MWCNT i PE-HD/MWCNT pripremljeni su u dvopužnom ekstruderu te zatim prešanjem u hidrauličkoj preši. Uzorci su sadržavali od 0-4 mas % nanopunila MWCNT.

DSC analiza u neizotermnim uvjetima je pokazala da PE-HD brže kristalizira i ima uređeniju strukturu u odnosu na PE-LD. Do određenog udjela, dodatak MWCNT ubrzava kristalizaciju PE-HD matrice te potiče kristalizaciju PE-HD matrice što je najizraženije u sustavu s 1 % mas. udjela nakon čega se učinak smanjuje. Također, dodatak MWCNT matrici PE-LD ubrzava kristalizaciju što je najizraženije u sustavu s 3 % mas udjela nakon čega se učinak smanjuje. Male količine punila MWCNT do 0,5 mas % neznatno potiču kristalizaciju PE-LD matrice dok daljnji dodatak ometa kristalizaciju. Entalpije kristalizacije i entalpije taljenja za nanokompozitni sustav PE-LD/MWCNT su različite dok su za nanokompozitni sustav PE-HD/MWCNT sličnih vrijednosti što ukazuje da PE-HD ima savršenije kristalne strukture te da su procesu zagrijavanja ne dolazi do rekristalizacije. Također, DSC analiza je pokazala da dodatak punila ubrzava izotermnu kristalizaciju PE-LD i PE-HD matrica.

Rezultati termogravimetrijske analize (TGA) pokazali su da bolju toplinsku stabilnost ima matrica PE-HD u odnosu na PE-LD te da dodatak MWCNT poboljšava toplinsku stabilnost obje polietilenske matrice pri čemu je učinak znatno izraženiji za PE-HD.

Ključne riječi: polietilen niske gustoće (PE-LD), polietilen visoke gustoće (PE-HD), višestijene ugljikove nanocijevčice (MWCNT), toplinska svojstva polimera, toplinska stabilnost polimera

ABSTRACT

Polymers are common substitutes for the usual materials so their research is very important step towards creation of materials with improved performances.

The objective of this study was to determine influence of multiwall carbon nanotubes (MWCNT), in amount from 0,5 to 4 % wt, on thermal properties and stability of low-density polyethylene (PE-LD) and high-density polyethylene (PE-HD). Thermal properties under isothermal and non-isothermal conditions were investigated by differential scanning calorimetry (DSC) and thermal stability was determined by thermogravimetric analysis.

Nanocomposite samples PE-LD/MWCNT and PE-HD/MWCNT were prepared in twin screw extruder and then pressed on hydraulic press. Samples containing from 0-4 % wt of MWCNTs were prepared.

DSC analysis under non-isothermal conditions showed that crystallization of PE-HD is faster and more arranged crystals are formed than in PE-LD. Till certain amount, addition of multiwall carbon nanotubes accelerates crystallization and raises crystallization of PE-HD matrix which is the most prominent in the system with 1 % wt MWCNT after which this effect decreases. Also, addition of MWCNT to the matrix PE-LD accelerates crystallization which is the most prominent in the system with 3 % wt MWCNT after which the effect decreases. Small amounts of fillers till 0,5 % wt MWCNT slightly raises crystallization while further addition disrupts crystallization. Enthalpy of crystallization and melting enthalpy of the nanocomposite system PE-LD/MWCNT are different while for the nanocomposite system PE-HD/MWCNT have similar values which points out that the PE-HD has the perfect crystal structure and that in process of heating there is no recrystallization. Also, DSC analysis showed that addition of the fillers accelerates isothermal crystallization both PE-LD and PE-HD matrix.

Results of the thermogravimetric analysis showed that matrix PE-HD is more thermally stable than the PE-LD matrix and that addition of the MWCNT improves thermal stability of both polyethylene matrices wherein that effect is the more prominent for PE-HD matrix.

Keywords: low-density polyethylene (PE-LD), high-density polyethylene (PE-HD), thermal properties of polymers, thermal stability of polymers

SADRŽAJ

1. UVOD	1
2. TEORIJSKI DIO	3
2.1. Podjela polimernih materijala	3
2.2. Struktura polimernih molekula	4
2.2.1. Veličina makromolekula.....	4
2.2.2. Broj tipova ponavljanih jedinica u makromolekuli.....	5
2.2.3. Opći izgled makromolekule.....	6
2.2.4. Konfiguracija makromolekula.....	7
2.2.5. Konformacije makromolekula.....	9
2.3. Nadmolekulna struktura polimera	10
2.4. Toplinska svojstva polimera	12
2.4.1. Fazna stanja polimera.....	13
2.4.2. Određivanje toplinskih značajka polimera.....	14
2.4.2.1. <i>Diferencijalna pretražna kalorimetrija</i>	14
2.5. Toplinska razgradnja polimera	17
2.5.1. Termogravimetrijska analiza.....	19
2.6. Polietilen	20
2.7. Polimerni nanokompoziti	23
2.8. Ugljikove nanocijevčice	25

3. EKSPERIMENTALNI DIO	28
3.1. Materijali.....	28
3.2. Priprava uzoraka.....	28
3.3. Određivanje toplinskih svojstava polimera tehnikom diferencijalne pretražne kalorimetrije (DSC).....	29
3.4. Određivanje toplinske razgradnje polimera tehnikom termogravimetrijske analize (TGA).....	30
4. REZULTATI I RASPRAVA.....	32
4.1. Određivanje toplinskih svojstava polimera.....	32
<i>4.1.1. Neizotermna mjerenja.....</i>	<i>32</i>
<i>4.1.2. Izotermna mjerenja.....</i>	<i>42</i>
4.2. Određivanje toplinske stabilnosti polimera.....	45
5. ZAKLJUČCI.....	48
6. LITERATURA.....	50

Životopis

1. UVOD

Polimeri su visokomolekulni spojevi sastavljeni od velikog broja atomskih skupina povezanih kovalentnim vezama. Ponavljane atomske skupine tvore konstitucijske ili strukturne jedinice.

Polimeri se sastoje od dugih savitljivih makromolekula, slično vrpci konca, koje stalno mijenjaju oblik i ne sadrže određenu, za svaku polimernu vrstu jednaki broj ponavljanih jedinica, mera, već taj broj mora biti dovoljno velik, da se s povećanjem ili smanjenjem za jednu jedinicu, većina njegovih svojstava značajno ne mijenja.¹ Broj ponavljanih jedinica neke polimerne molekule naziva se stupanj polimerizacije, DP. Molekulna masa polimera je produkt umnoška stupnja polimerizacije i molekulne mase ponavljane jedinice. Polimeri s malim stupnjem polimerizacije su viskozne kapljevine ili lako taljive krutine, lako su topljivi i nazivaju se oligomerima. Polimeri s većim stupnjem polimerizacije stvaraju čvrste filmove ili vlakna.¹

Prirodni polimeri upotrebljavaju se od postanka ljudskog roda (za hranu, odjeću, obuću, ogrjev...), a prvi sintetski i modificirani polimeri proizvode se tek od druge polovice 19. stoljeća. Danas se količinski najviše proizvede četiri polimera: polietilen, polipropilen, poli(vinil-klorid) i polistiren.¹

Polimeri su obilježili 20. stoljeće koje se još naziva i "polimerno doba", jer se ubrajaju među najvažnije tehničke materijale i vlakna te su zamijenili uobičajene materijale i ubrzali napredak mnogih djelatnosti pa se nazivaju i "novi materijali".

Mogu se podijeliti s obzirom na podrijetlo i primjenu. S obzirom na podrijetlo postoje prirodni (celuloza, škrob, svila, pamuk...) i sintetski, koji se dalje dijele prema reakcijskom mehanizmu nastajanja, prema vrsti ponavljanih jedinica i prema oblicima makromolekula.

Polimeri se dobivaju polimerizacijom, tj. monomeri se međusobno povezuju kovalentnim vezama te tvore polimere, i rjeđe modifikacijama prirodnih makromolekulnih tvari. Polimeri tvore i nadmolekulne strukturne oblike različitih stupnjeva središtenosti, što su strukture sastavljene od strukturnih elemenata većih u odnosu na atome u molekularnoj strukturi. Ovisi o prostornom uređenju molekula zbog međumolekulskih privlačnih sila. S obzirom na nadmolekulnu strukturu polimeri mogu biti amorfni, kristalni, kristalasti i kapljevit kristalni.²

Ovisno o temperaturi polimeri imaju tri fizička stanja: staklasto (kristalno), u kojem ne postoji pokretljivost, i viskokoelastično (gumasto), u kojem polimerni lanac postaje fleksibilan pa se mijenja konformacija makromolekule, koja odgovaraju čvrstom faznom

stanju, te visokofluidno koje odgovara kapljevitom faznom stanju u kojem su prisutna velika gibanja dijelova i čitavih makromolekula. Zagrijavanjem polimera povećava se pokretljivost najprije segmenata, zatim lanaca te linearni čvrsti polimer prelazi iz staklastog, odnosno kristalnog stanja, preko viskoelastičnog u viskofluidno stanje.² Te prijelaze fizičkih stanja karakteriziraju temperature prijelaza: staklište (T_g , prijelaz iz staklastog u viskoelastično stanje), talište (T_m , temperatura taljenja kristalne faze), tecište (T_t , prijelaz iz viskoelastičnog u visokofluidno stanje –nije fazni prijelaz, to je kinetički parametar).

Toplinska razgradnja polimera, koja određuje toplinsku stabilnost polimera, odvija se lančanom reakcijom, mehanizmom slobodnih radikala, a sastav produkta ovisi o njegovom kemijskom sastavu.¹ Toplinska razgradnja polimera ubrzava se uz tvari koje lako stvaraju slobodne radikale (radikalni inicijatori), a usporava tvarima koje brzo reagiraju s nastalim radikalima. Stabilnost polimera ovisi o jakosti primarnih veza jer proces razgradnje, tj. smanjenje molekulne mase i odvajanje krajnjih funkcionalnih skupina u polimernim molekulama posljedica je pucanja primarnih veza.

Cilj ovog rada bio je istražiti utjecaj višestijenih ugljikovih nanocijevčica na toplinska svojstva i stabilnost polietilena visoke gustoće (PE-HD) i polietilena niske gustoće (PE-LD).

2. TEORIJSKI DIO

2.1. Podjela polimernih materijala¹

Polimerne tvari razvrstavaju se na nekoliko načina i skupina:

1. Prema podrijetlu

A. Prirodni polimeri : celuloza, škrob, kaučuk , svila , vuna, pamuk i biopolimeri.

B. Sintetski polimeri

a) prema reakcijskom mehanizmu nastajanja

- stupnjeviti (postupni, kondenzacijski)
- lančani (adicijski)

b) prema vrsti ponavljanih jedinica

- homopolimeri (jedna vrsta ponavljanih jedinica)
- kopolimeri (dvije ili više vrsta ponavljanih jedinica)

c) prema oblicima makromolekula

- linearne
- granate
- umrežene
- trodimenzionalne

2. Prema primjenskim svojstvima

a) poliplasti (plastični materijali)

- plastomeri (termoplastične mase)
- duromeri (termoreaktivne plastične mase)

b) elastomeri

c) vlakna

d) premazi, ljepila, veziva, funkcionalni polimeri (katalizatori, ionski izmjenjivači, poboljšivači viskoznosti, membrane, monitori ...)

Linearne makromolekule imaju visok stupanj simetrije, a zbog velikog broja ponavljanih jedinica terminalne skupine nemaju veliki utjecaj na svojstva polimera.

Granate makromolekule sastoje se od temeljnog linearnog lanca poredanih ponavljanih jedinica i manjeg broja bočnih lanaca. Raspored i veličina bočnih lanaca ovisi o vrsti polimera. Ako u mernoj jedinici postoji veći broj funkcionalnih skupina, nastaju polimeri trodimenzionalne, umrežene strukture.¹

Homopolimeri se sastoje od makromolekula kemijski istovrsnih ponavljanih jedinica, a kopolimeri se sastoje od dvije ili više vrsta ponavljanih jedinica. Svojstva kopolimera ovise o kemijskoj prirodi, udjelu pojedinih monomera te o njihovom rasporedu uzduž lanaca makromolekula.¹

Polimeri su pretežito organskog podrijetla i sastoje se pretežito od ugljika, vodika, kisika, dušika, a rjeđe sadrže anorganske elemente kao B, Si, P, S, F i Cl, pa s obzirom o njihovom udjelu mogu biti poluorganski ili potpuno anorganski polimeri. Svojstva im ovise o jakosti kemijskih veza. Anorganski polimeri ne sadrže ugljikove atome, već su građeni od makromolekula koje sadrže anorganske temeljne lance i bočne skupine. Poluorganski polimeri imaju anorganske elemente u temeljnom lancu ili bočnim skupinama.¹

Većina sintetskih polimera su neutralne molekule, no mogu imati ionizirajuće skupine u ponavljanim jedinicama i tada se nazivaju polielektroliti, a pri disocijaciji stvaraju poliione. Makromolekulne tvari koje sadrže i pozitivne i negativne naboje nazivaju se poliamfolitima.

2.2. Struktura polimernih molekula²

Struktura tvari iskazuje se kroz dva vida, statistički i dinamički aspekt strukture.² Dinamički aspekt strukture opisuje gibljivost makromolekula, koji posebno dolazi do izražaja kada se povežu struktura tvari i fizička svojstva. Aspekti su nedjeljivi jedan od drugog jer se u svim molekulnim strukturama, pri temperaturama od interesa, strukturni elementi gibaju barem oko ravnotežnih položaja. Struktura makromolekule definira se pomoću nekoliko skupina podataka: veličina makromolekule, broj ponavljanih jedinica u strukturi, opći izgled makromolekule, konformacija i konfiguracija makromolekula.

2.2.1. Veličina makromolekula

Biopolimeri, tj. male molekule su monodisperzni sustavi. Sintetski polimer je sustav makromolekula različitog broja ponavljanih jedinica i stoga različitih molekulnih masa, on je polidisperzan sustav. Takve makromolekule karakteriziraju se pomoću dva statička parametra: prosječnom molekulskom masom i raspodjelom molekulskih masa.

Prosječna molekulska masa ovisi o eksperimentalnoj metodi kojom se određuje. Postoji brojčani prosjek molekulnih masa i maseni prosjek molekulnih masa. Omjer masenog i brojčanog prosjeka molekulnih masa je polidisperznost. To je mjera heterogenosti sustava, tj. raspodjela molekulnih masa u polimeru. Za biopolimere polidisperznost je oko 1, a

sintetski polimeri imaju polidisperznost veću od 1. Predodžbu o polidisperznosti polimernog sustava pokazuje nam krivulja raspodjele molekulskih masa (slika 1.). Krivulja opisuje ovisnost molnog udjela (x_i) pojedinih molekula o molekulskoj masi, tj. stupnju polimerizacije (DP_i).



Slika 1. Diferencijalna krivulja raspodjele molekulnih masa

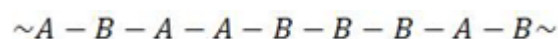
2.2.2. Broj tipova ponavljanih jedinica u makromolekuli

S obzirom na broj ponavljanih jedinica u makromolekuli razlikujemo dvije grupe polimera:²

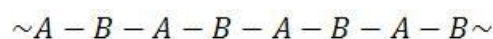
- Homopolimeri- izgrađeni od kemijski jednog tipa ponavljanih jedinica
- Kopolimeri- izgrađeni od kemijski različitih tipova ponavljanih jedinica

S obzirom na redoslijed pojavljivanja ponavljanih jedinica, kopolimeri mogu biti:

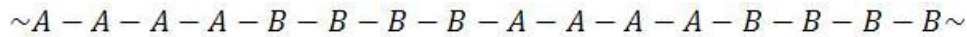
- Statistički - ponavljane jedinice pojavljuju se slučajnim redoslijedom:



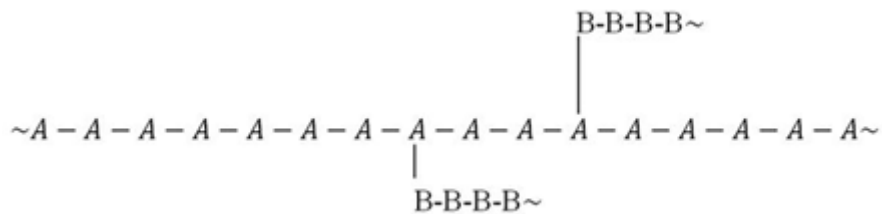
- Alternirajući - ponavljane jedinice pojavljuju se nekim pravilnim redoslijedom:



- Blok kopolimeri - u lančastom nizu naizmjenično se smjenjuju duži odsječi s jednom ili drugom vrstom ponavljanih jedinica:



- Cijepljeni - na glavni lanac jednog tipa ponavljanih jedinica, kemijski se vežu kraći lanci drugog tipa ponavljanih jedinica:

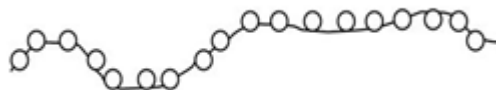


2.2.3. Opći izgled makromolekule²

Makromolekule mogu biti linearne, granate, umrežene i ljevaste.

1. Linearne makromolekule

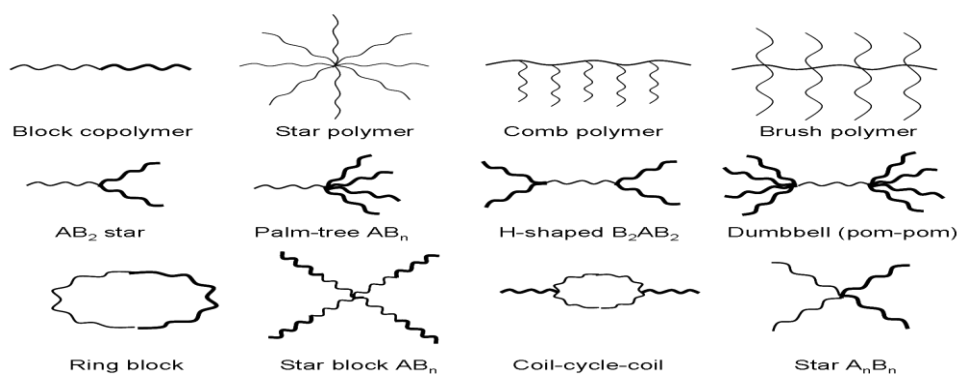
Ponavljane jedinice linearnih makromolekula vezane su u kontinuiranom nizu u lancu. Svaka ponavljana jedinica vezana je za dvije susjedne skupine, molekula ima dvije terminalne skupine, koje zbog velikog broja ponavljanih jedinica nemaju velikog učinka na konačna svojstva polimera.



Slika 2. Linearne makromolekule - shematski prikaz

2. Granate (razgranate makromolekule)

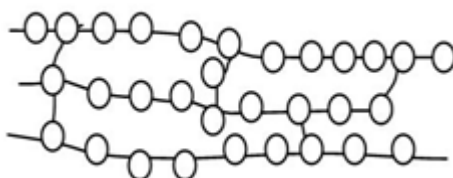
Za neke od ponavljanih podjedinica glavnog lanca vezani su bočni lanci manjeg stupnja polimerizacije, a raspored i veličina tih bočnih lanaca određuju svojstva makromolekule. Polimer s kraćim bočnim lancima u odnosu na glavni lanac zadržava većinu svojstava linearne makromolekule, što se gubi s velikom duljinom bočnih lanaca. Polimer s kraćim bočnim lancima ima veću središnjost strukture, molekule su gušće pakirane što rezultira većom gustoćom i stupnjem kristalnosti. Modeli grananja mogu biti različiti: model zvijezde, češlja, dendridi...



Slika 3. Modeli grananja makromolekula

3. Umrežene makromolekule

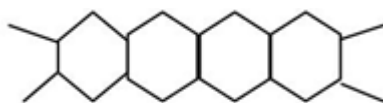
Nema glavnog lanca, sve ponavljanje jedinice su spojene u jednu trodimenzijsku mrežu, a bočni lanci su međusobno povezani kovalentnim vezama. Imaju bitno različita svojstva u odnosu na linearne makromolekule, netopljivi su, termostabilni....



Slika 4. Umrežene makromolekule-shematski prikaz

4. Ljestvaste makromolekule

Dvolančane linearne makromolekule u kojima su ponavljane jedinice dvaju lanaca vezane međusobno s po dvije kemijske veze, to je niz prstena koji zajedno daju oblik ljestava.



Slika 5. Ljestvaste makromolekule-shematski prikaz

2.2.4. Konfiguracija makromolekula²

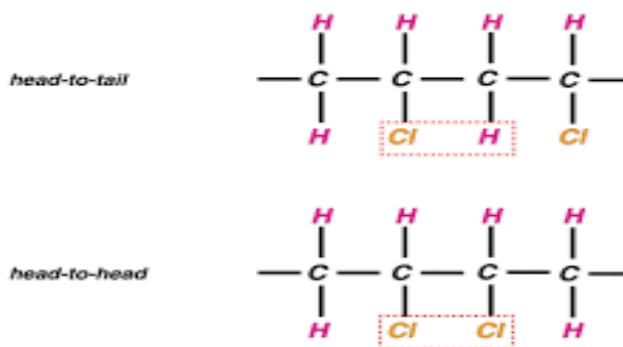
Konfiguracija makromolekula definira prostorni razmještaj skupina atoma oko jednog ugljikovog atoma, tj. broj tipova ponavljanih jedinica, kemijsku strukturu ponavljanih jedinica te redoslijed i način vezivanja ponavljanih jedinica.²

Četiri hijerarhijske razine strukturiranja:

1. Konfiguracija ponavljane jedinice - određuje konfiguraciju bočnih skupina (primjerice orto- ili para- izomeri), ali za složenije ponavljane jedinice treba definirati i konfiguraciju skeletnih atoma koji čine okosnicu makromolekulnog lanca.
2. Bliski konfiguracijski poredak-opisuje vezu između susjednih ponavljanih jedinica.

Moguće su slijedeće konfiguracijske strukture:

- a) **REGULARNE VEZE** - opisuju pravilan poredak ponavljanih jedinica uzduž lanca makromolekule, a ovakvi polimeri nazivaju se regularni/pravilni polimeri. Vezivanje može biti po tipu 1-3, tj. „glava-rep“ ili 1-2-1-4 tj. „glava-glava“, odnosno „rep-rep“:



Slika 6. Prikaz mogućih regularnih veza

- b) **NEREGULARNE VEZE**- kada se u nekom dijelu lanca s vezom „glava-rep“ pojavi veza „glava-glava“ i time remeti pravilan redoslijed ponavljanih jedinica. Ovakvi polimeri se nazivaju neregularni polimeri i u pravilu su razgranati.

TAKTNI POLIMERI su regularni polimeri koji se sastoje od jedne vrste ponavljanih jedinica s pravilnim rasporedom svih atoma u prostoru, a s obzirom na oblik ponavljane jedinice dijele se na:

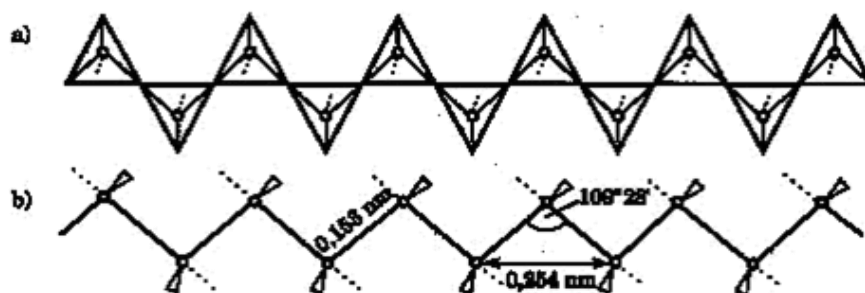
- **IZOTAKTNE** polimere - u kojima su ponavljane jedinice uvijek u istom sferičkom tj. konfiguracijskom položaju (supstituenti se nalaze s iste strane polimernog lanca)
- **SINDIOTAKTNE** polimere - u kojima ponavljana jedinica naizmjenice zauzima suprotne konfiguracije (supstituenti se nalaze na suprotnim stranama glavnog polimernog lanca)
- **ATAKTNE** polimere - imaju nepravilno raspoređene supstitente

- STEREOREGULARNE polimere - u kojima se molekule sastoje od samo jedne vrste ponavljanih jedinica, povezanih istim slijedom. Konfiguracija svih stereoisomernih mjesta mora biti definirana. Ako se makromolekule sastoje od dugih sekvenca stereoregularne (taktne) konfiguracije, polimer se onda naziva stereo-blok-polimer, a ovisno o broju sekvenca razlikuju se diade, triade itd.

Makromolekulni lanac regularnih, taktnih ili stereoregularnih polimera može se zbog simetrične strukture dobro uklopiti u model kristalne rešetke i zato takvi polimeri posjeduju neka tipična svojstva, kao npr. veći stupanj kristalnosti, veću gustoću, više talište i bolja mehanička svojstva.²

2.2.5. Konformacije makromolekula

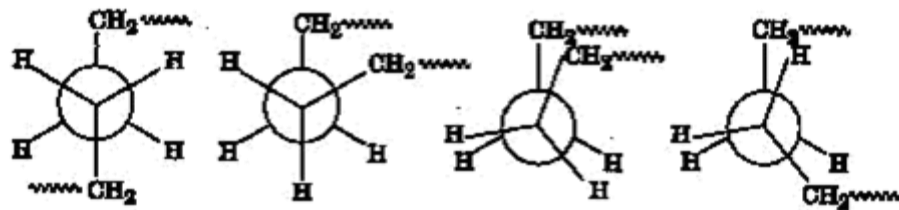
Većina polimera sastavljena je od ugljikovih atoma, povezanih u lančane molekule, koji sadrže četiri ekvivalentne sp^3 hibridne orbitale, raspoređene u oblik tetraedra pod kutem $109^\circ 28'$. Rotacija C-C veza može biti ograničena zbog strukturnih prednosti kao kod umreženih, granatih molekula ili makromolekula s krutim aromatskim ili heterocikličkim ponavljanim jedinicama, dok linearne makromolekule imaju veliku slobodu gibanja oko jednostrukih veza i stvaraju povoljnije konformacije kod kojih je najveća entropija. Stabilna konformacija je ona u kojoj je (potencijalna energija) molekule minimalna, a sve ostale konformacije su nestabilne i predstavljaju samo prijelazne oblike između dvije stabilne konformacije.² U idealnom slučaju, najjednostavnija konformacija linearnih makromolekula je planarna izdužena, cik-cak-konfiguracija. Takvu strukturu posjeduju npr. polietilen (slika 7.)



Slika 7. Shematski prikaz izdužene konformacije molekule polietilena: a) tetraedarski prikaz, b) planarni prikaz

Konformacijska promjena je promjena oblika makromolekule rotacijom C-C veza, a do nje dolazi zbog toplinskih gibanja ili utjecajem sekundarnih veza. Najčešće konformacije makromolekula su :

- antiperiplanarna (T-konformacija)
- sinklinalna (G- konformacija)
- sinperiplanarna (C-konformacija)
- antiklinalna (A-konformacija)

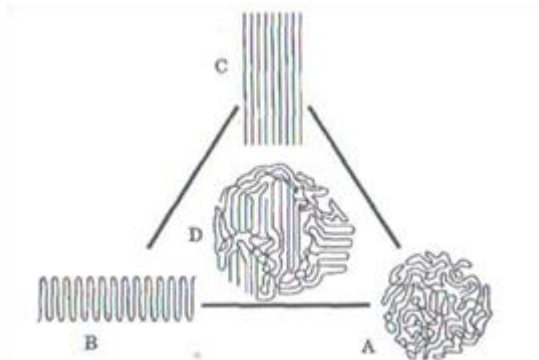


Slika 8. Konformacije makromolekula : a) antiperiplanarna, b) sinklinalna, c) sinperiplanarna, d) antiklinalna

Trans-oblik (T) je energetski najpovoljniji jer su dva ostatka polimernog lanca međusobno maksimalno udaljena.

2.3. Nadmolekulska struktura polimera

Polimeri tvore posebne strukture koje su sastavljene od strukturnih elemenata većeg reda u odnosu na atome u molekularnoj strukturi, a zovu se „nadmolekulne strukture“.² One su posljedica prostornog uređenja molekula zbog djelovanja privlačnih sila među molekulama. Nadmolekulne strukture mogu imati različite stupnjeve središtenosti : od potpuno nesređenih amorfnih područja kao u kapljevinama , do sređenih kristalnih područja, kada dolazi do ponavljanja određenog strukturnog trodimenzijskog motiva. Shematski prikaz prikazuje slika 9.



Slika 9. Shematski prikaz morfološke građe polimernih tvari. A- amorfno , B- savijeno,kristalno , C-izduženo,kristalno; D-amorfno-kristalno područje

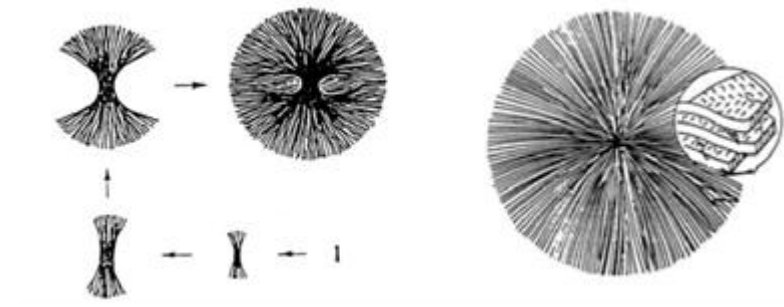
S obzirom na nadmolekulnu strukturu, polimeri mogu biti: amorfni, kristalni, kristalasti i kapljevit kristalni.

Amorfna struktura predstavlja potpuno nesređena područja u strukturi polimera, sustav je u stanju nereda. Postoje neki elementi pravilnog poretka u strukturi, ali nije ni približno kao kod kristalne strukture. Amorfno stanje karakterizira skup međusobno gusto isprepletenih makromolekula. Amorfni čvrsti polimeri mogu biti u staklastom ili gumastom stanju (elastomeri), ako imaju lance koji su međusobno poprečno povezani. Uobičajeno se polimerne molekule u amorfnom stanju opisuje kao niz potpuno isprepletenih makromolekula, tzv. „statističko klupko“.

Kristalnom strukturom tako predstavlja područja gdje dolazi do ponavljanja određenog trodimenzijskog motiva. Uvjet stvaranja ovih kristalnih područja je postojanje regularnih makromolekula i konformacija velike pravilnosti te također utječu međumolekulna privlačenja. Neki polimeri imaju veliki stupanj kristalnosti jer im linearne makromolekule imaju sklonost međusobnom pakiranju u snopove paralelnih molekula, dok druge vrste makromolekula za povezivanje koriste jake sekundarne sile, ili pak kombinacije oba svojstva. Primjeri kristalnih polimera su: polietilen, poliamini, polipropilen i sl. Primjeri malog ili nikakvog stupnja kristalnosti su polistiren, poli(vinil-klorid); zbog krutih skupina u ponavljanim jedinicama koje ukrućuju makromolekule i ne dopuštaju viši stupanj uredenosti. Osim vrlo velike krutosti, velika elastičnost također sprječava nastajanje kristalnih struktura, što elastomere čini amorfnim polimerima.

Većina polimernih sustava su kristalasti te se sastoje od kristalnih (trodimenzijski uređenih) i amorfni (neuređenih) područja tj. područja s uređenim i savijenim lancima i područja s nasumce zapletenim lancima.² To su polimerni sustavi sastavljeni od kristalnih područja u nasumice zapletenim lancima, tj. amorfnoj osnovi. Odnos kristalnog i amorfnog dijela naziva se stupanj kristalnosti i može iznositi od 5-95 % . Veći udio kristalne faze uzrokuje povećanje tvrdoće, gustoće i smanjuje topljivost, dok veći udio amorfne faze povećava elastičnost.

Prilikom kristalizacije iz razrjeđenih otopina polimerne makromolekule zauzimaju najpovoljnije konformacije, presavijaju se i pakiraju tvoreći monokristale koji imaju oblik lamela.² Lamelle su sklone grupiranju u lamelarne nakupine. Lamelarne nakupine imaju dominantan smjer rasta te formiraju fibrilne (vlaknaste) strukture koje potom tvore sferolit. Fibrile su dugački nizovi lamela te se još nazivaju dugi intervali kristalita. Rast sferolita počinje iz jednog nukleusa iz kojeg se šire fibrili te se pritom zakreću i granaju.²



Slika 10. Shematski prikaz formiranja sferolita i njegove strukture

Liotropni kapljeviti kristali formiraju uređenu otopinu u koncentriranim otopinama, pri određenoj kritičnoj koncentraciji. Primjeri polimera ovoga tipa su poliamidi s aromatskim skupinama, a mogu biti neki prirodni polimeri npr. derivati celuloze.²

Termotropni kapljeviti kristali zadržavaju uređenost molekula i u taljevinama. Primjeri su aromatski kopoliesteri. Homopolimeri ne mogu praviti termotropne međufaze bez razgradnje, zbog visokih tališta, no talište se može spustiti kopolimerizacijom i ugradnjom fleksibilnih lanaca (spacera).²

Oba tipa kapljevutih kristala ne upotrebljavaju se u kapljevitom stanju, već se prerađuju u visoko kristalne oblike sušenjem ili hlađenjem.²

2.4. Toplinska svojstva polimera

Tvari mogu postojati u tri fazna stanja koja se međusobno razlikuju po pokretljivosti molekula i rasporedu molekula i atoma.²

U plinovitom stanju molekule ostvaruju translacijsko, vibracijsko i rotacijsko gibanje te su molekule rijetko pakirane, tj. udaljenost između molekula je velika. U čvrstom stanju molekule su gusto pakirane, tj. udaljenost između molekula je mala te imaju samo vibracijsko gibanje. Gustoća pakiranja kapljevina i krutina približno je jednaka (intermolekulne privlačne sile su jake). Kapljevito stanje je intermedijar između plinovitog i krutog stanja. Pokretljivost molekula slična je pokretljivosti plinova pa kapljevina stalno mijenja svoj oblik.²

Fazna stanja razlikuju se s obzirom na termodinamička (H , S , C_p) i strukturna svojstva (uređenost). Fazni prijelazi su prijelazi iz jedne faze u drugu, uslijed čega se mijenjaju upravo termodinamička i strukturna svojstva tvari. Razlikuju se fazni prijelazi prvog i drugog reda.²

- Fazni prijelazi prvog reda popraćeni su kontinuiranom promjenom Gibbsove energije i oštrim diskontinuitetom njezine prve derivacije (H, S, V) te oštrim diskontinuitetom njezine druge derivacije (C_p, α, κ) – $\Delta Q \neq 0$. Također, toplina se apsorbira ili oslobađa (toplina prijelaza), a tipični prijelazi su: čvrsto-kapljevito (talište), kapljevito-plinovito (vrelište), čvrsto-plinovito (točka sublimacije).
- Kod faznih prijelaza drugog reda- termodinamički potencijal i njegova prva derivacija mijenjaju se kontinuirano, $\Delta Q=0$ – toplina se ne oslobađa niti apsorbira, a tipični prijelazi: staklište, rotacijski kristalni prijelazi, iščezavanje feromagnetizma u Curierovoj točki.

2.4.1. Fazna stanja polimera

Fazna stanja polimera pokazuju vrlo specifična svojstva zbog veličine makromolekula. Količina topline za održavanje sustava u plinovitom stanju je velika, zbog veličine makromolekula, pa prije dolazi do kidanja kemijskih veze nego do prijelaza u plinovito stanje. Moguća su samo dva fazna stanja polimera: čvrsto i kapljevito; međutim zbog složenosti se opisuju s nekoliko fizičkih stanja.

Fizička stanja polimera posljedica su gibljivosti kinetičkih jedinica, segmenata i čitavih makromolekula, zbog djelovanja topline. Ovisno o temperaturi moguća su tri fizička stanja polimera: ²

- staklasto, kristalno - ne postoji pokretljivost makromolekula, prisutno vibracijsko gibanje
- viskoelastično ili gumasto –zbog toplinske energije lanac postaje fleksibilan, mijenja se konformacija
- viskofluidno ili kapljevito-zbog povećanog temperaturnog utjecaja, veliko gibanje dijelova i čitavih makromolekula

Staklasto, kristalno i viskoelastično fizičko stanje odgovaraju čvrstom faznom stanju dok viskofluidno stanje odgovara kapljevitom faznom stanju. Prijelazi iz jednog u drugo fizičko stanje karakterizirani su temperaturama prijelaza:

- staklište, T_g – temperatura staklastog prijelaza, iz staklastog u viskoelastično stanje
- talište, T_m – temperatura taljenja kristalne faze, iz kristalnog u kapljevito stanje

- tecište, T_t – iz viskoelastičnog u visokofluidno stanje, nije fazni prijelaz, već kinetički parametar

S obzirom da čvrsti polimeri mogu biti u kristalnom ili staklastom fizičkom stanju, moguća su dva tipa prijelaza iz čvrstog u kapljevito stanje. To su talište i staklište, prijelaz u kojem čvrsta tvar poprima značajke kapljevine bez promjene faze (termodinamičkih svojstava) i zadržava središnost bliskog poretka, to znači da staklište nije pravi fazni prijelaz. Talište je fazni prijelaz pri kojemu kristalni polimer prelazi u polimernu taljevinu, a mijenjaju se entalpija i entropija.² Talište polimera povisuje se sa porastom stupnja kristalnosti.

2.4.2. Određivanje toplinskih značajka polimera

Toplinske značajke polimera mogu se odrediti termoanalitičkim metodama, tj. metodama u kojima se fizička svojstva neke tvari ili produkata prate u funkciji u funkciji temperature ili vremena.²

Neke od važnih termoanalitičkih metoda su:

- diferencijalna termička analiza (DTA) i diferencijalna pretražna kalorimetrija (DSC) - mjeri se količina topline koja se uzorku dovodi ili odvodi u jedinici vremena tijekom izotermnog postupka ili u funkciji temperature tijekom neizotermnog postupka
- termogravimetrijska analiza (TGA) - mjeri promjenu mase tvari u funkciji temperature tijekom neizotermnog postupka ili vremena tijekom izotermnog postupka
- termomehanička analiza (TMA) - mjeri mehaničko svojstvo tj. promjenu dimenzije uzorka tijekom programiranog grijanja ili hlađenja

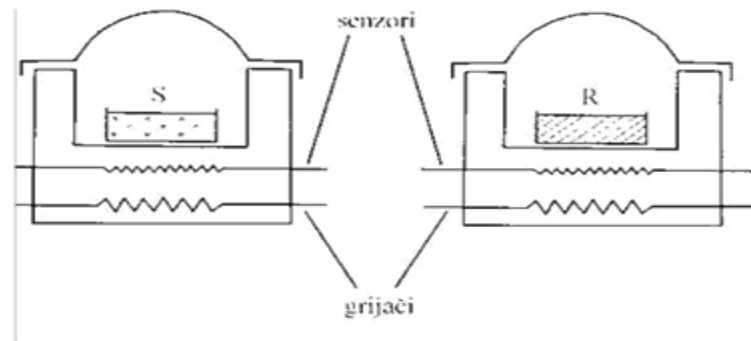
2.4.2.1. Diferencijalna pretražna kalorimetrija (DSC)

Diferencijalna pretražna kalorimetrija je metoda kojom se bilježi toplinski tok u ovisnosti o temperaturi ili vremenu pri programiranom zagrijavanju, uz protjecanje određenog plina². Postoje dva tipa uređaja:

1. Uređaj sa kompenzacijom snage (slika 11.) koji ima dvije gotovo identične ćelije s uzorkom i referentnim uzorkom se posebno zagrijavaju prema zadanom temperaturnom programu, a njihove se temperature mjere odvojenim senzorima. Temperature uzorka i referentne tvari su jednake vrijednosti. Kada instrument registrira razliku temperatura, nastalu

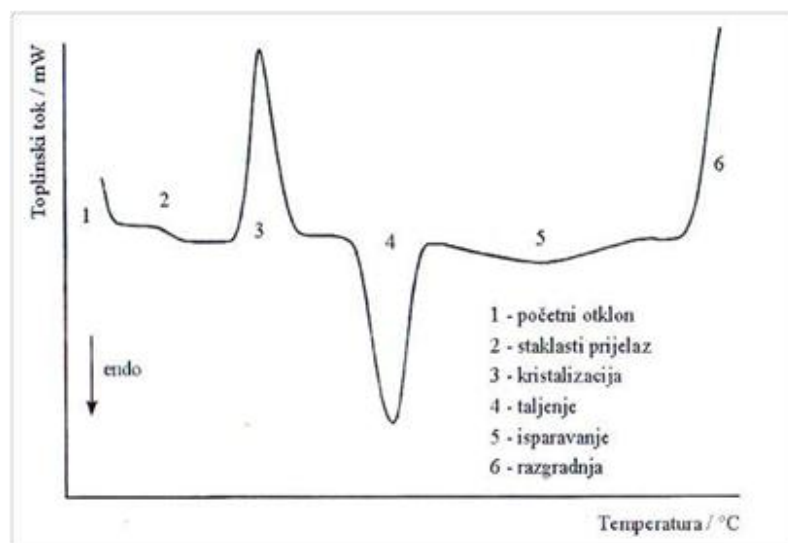
zbog neke egzotermne/endotermne promjene, on podešava ulazni signal snage te kontinuirano registrira promjenu snage kao funkcija trenutne vrijednosti temperature uzorka.

2. Uređaj sa toplinskim tokom-ima jedan grijač kojim se griju obje ćelije, a male razlike u temperaturi nastale zbog egzotermnih/endotermnih procesa u uzorku bilježe se u funkciji programirane temperature.



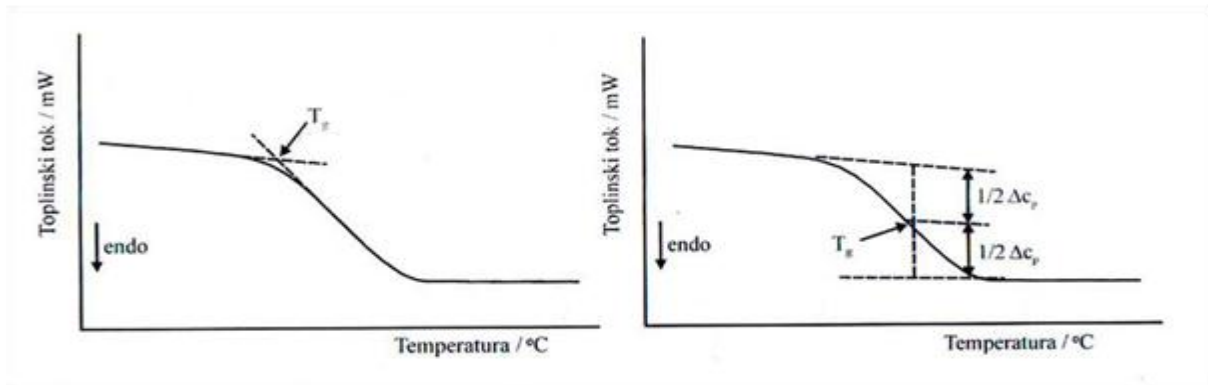
Slika 11. Shema DSC uređaja sa kompenzacijom snage

Na slici 11. prikazan je opći DSC termogram sa svim mogućim toplinskim promjenama uzorka. Iz termograma se mogu izravno očitati: temperatura uzorka, toplinski tok u ili iz uzorka (dH/dt) te djelomična ili ukupna entalpija (H). Odstupanje od bazne linije predstavlja diskontinuiranu promjenu druge derivacije Gibbsove energije G , entalpije E i entropije S , tj. specifični toplinski kapacitet (c_p). Entalpijske promjene prikazane su na termogramu maksimumom ili minimumom na krivulji. Površina ispod pika definira entalpiju procesa. Iz entalpijske promjene pri taljenju ili kristalizaciji moguće je odrediti talište odnosno kristalište i to kao temperaturu u maksimumu krivulje ili kao temperaturu sjecišta pravaca na početku entalpijske promjene. DSC i DTA metodama mogu se dobiti tri skupine podataka.²



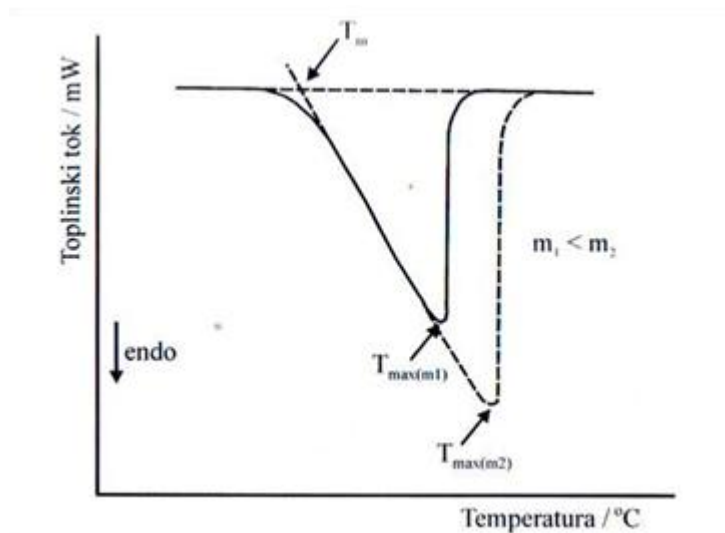
Slika 12. Opći DSC termogram

Staklište, T_g je termodinamički prijelaz II. reda, opaža se kao diskontinuirana promjena specifičnog toplinskog kapaciteta² te se očitava se iz termograma drugog zagrijavanja kao temperatura u sjecištu produžetaka pravaca staklastog stanja i prijelaznog područja ili kao temperatura na polovini visine ukupne promjene c_p u prijelaznom stanju (slika 13.).



Slika 13. Određivanje staklišta iz DSC krivulje²

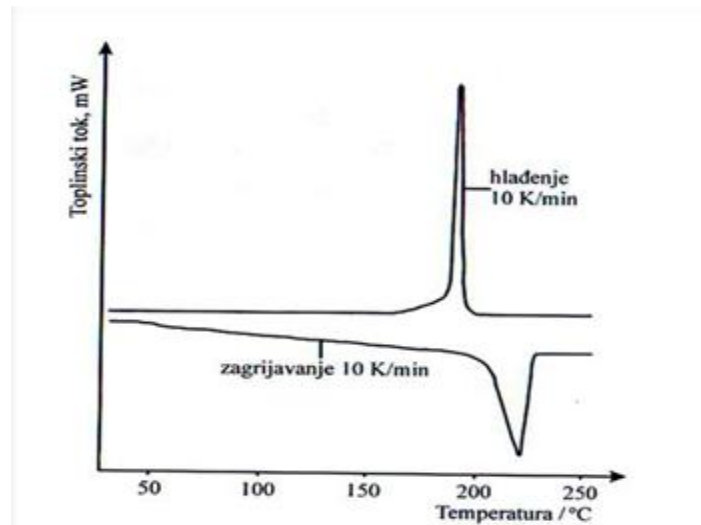
Talište, T_m je vrlo oštri fazni prijelaz I. reda čistih tvari i očitava se kao temperatura u maksimumu krivulje taljenja². Kristalasti polimeri uglavnom sadrže i amorfne nadmolekulne strukture pa je njihova krivulja taljenja široka, T_m se može očitati prva detektirana temperatura pri faznom prijelazu, tj. početna temperatura pika (slika 14.).



Slika 14. Određivanje tališta iz DSC krivulje

Toplina taljenja i toplina kristalizacije - površina ispod pika taljenja izravna je mjera topline taljenja ΔH_m . Omjer izmjerene entalpije taljenja i entalpije taljenja potpuno kristalnog polimera naziva se „stupanj kristalnosti“. Tvar koja se zagrijavanjem tali, hlađenjem se

kristalizira što se evidentira kroz oštri egzotermni pik na termogramu (slika 15.). Ako je kristalizacija potpuna, površine ispod pika taljenja i kristalizacije bit će jednake.



Slika 15. DSC krivulja taljenja i kristalizacije²

2.5. Toplinska razgradnja polimera

Polimerne tvari podložne su procesima razgradnje čime se pogoršavaju svojstva (kemijska, mehanička, toplinska...). Znači, razgradnja je proces koji dovodi do pogoršanja svojstava, a dugotrajna razgradnja još se naziva i starenje materijala. Posljedica su promjene na polimernim molekulama, njihovoj veličini, bočnim skupinama,... Promjene ovise o vrsti polimera i dodataka, a mogu biti izazvane toplinskim kemijskim, mehaničkim i drugim utjecajima te njihovom kombinacijom što je najčešći slučaj. Na tijek razgradnih procesa u polimerima, osim kemijskog sastava utječu i strukturne veličine kao što su molekulska masa i njena raspodjela, konfiguracija i konformacija, granatost, umreženost i prisutnost reaktivnih skupina u makromolekuli. Sve te značajke određuju svojstva polimera, a njihovim promjenama procesima razgradnje, kao što je već rečeno, dolazi i do odgovarajućih promjena tih svojstava. Tako smanjenjem molekulske mase polimera dolazi do smanjenja mehaničke čvrstoće, točke mekšanja i sl., dok se umrežavanjem povećava broj primarnih kemijskih veza makromolekula, čime se ograničava njihova pokretljivost što ima za posljedicu povećanje krtosti materijala.¹ Jake međumolekulne sile nisu dovoljne da se postigne povećana toplinska postojanost, no ona se može postići ako dolazi do kristalizacije zbog utjecaja sekundarnih veza. Posljedica je da su kristalni polimeri, posebno oni s visokim talištem stabilniji prema

kemijskog oksidacijskoj razgradnji od amorfni, jer su samo amorfna područja podložna utjecaju kisika. Postojanje slabih veza (glava-glava strukture, grananje, onečišćenja...) je posljedica da su te nepravilnosti u strukturi manje stabilne od ostalih ponavljanih jedinica. Broj slabih veza po makromolekuli je malen, ali je njihovo pucanje dovoljno za znatno smanjenje molekulske mase. Slabe veze sadrže uglavnom polimeri nastali stupnjevitim reakcijama polimerizacije. Na stabilnost veza može također utjecati i priroda krajnjih skupina kao i reaktivne skupine dijela ponavljanih jedinica kao što su -OH, -NH i sl.¹

Toplinska razgradnja polimera odvija se tipičnom lančanom reakcijom u tri stupnja. U stupnju inicijacije, nastaju slobodni radikali, a reakcijom propagacije dolazi do pucanja primarnih veza uz smanjenje molekulske mase. Reakcijom terminacije dolazi do disproporcioniranja ili kombinacije dvaju radikala uz nastajanje monomera i kraćih ili duljih segmenata polimernih molekula.

Reakcije toplinske razgradnje polimera mogu se podijeliti na tri skupine ovisno o nastalim produktima:

1. reakcije depolimerizacije
2. statističko pucanje primarnih kemijskih veza
3. reakcije u polimerima s funkcionalnim skupinama gdje zagrijavanjem dolazi do njihove eliminacije

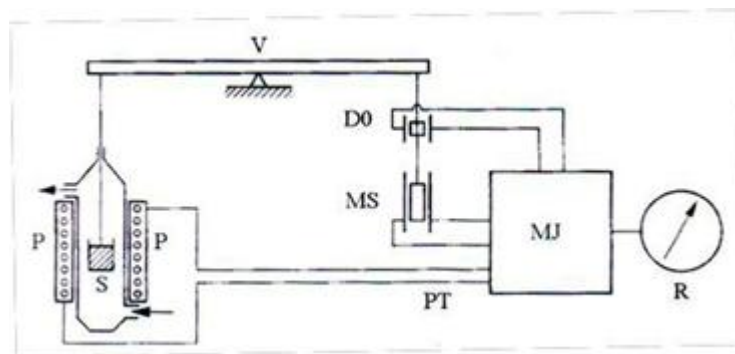
Toplinska razgradnja polimera može se ubrzavati tvarima koje lako stvaraju slobodne radikale, kao što su radikalski inicijatori, a usporavati tvarima koje brzo reagiraju s nastalim radikalima. Smanjenje molekulske mase te odvajanje pokrajnjih skupina je posljedica pucanja primarnih veza, pa je stabilnost polimera ovisna o njihovoj jakosti (tablica 1).

Tablica 1. Energije kemijskih veza (kJmol^{-1})

C-F	485,6	C _{ar} -C _{ar}	418,6
C-H	406,0	C _{ar} -H	418,6
Si-O	443,7	C _{ar} -N	460,5
C-C	347,4	C _{ar} -O	447,9

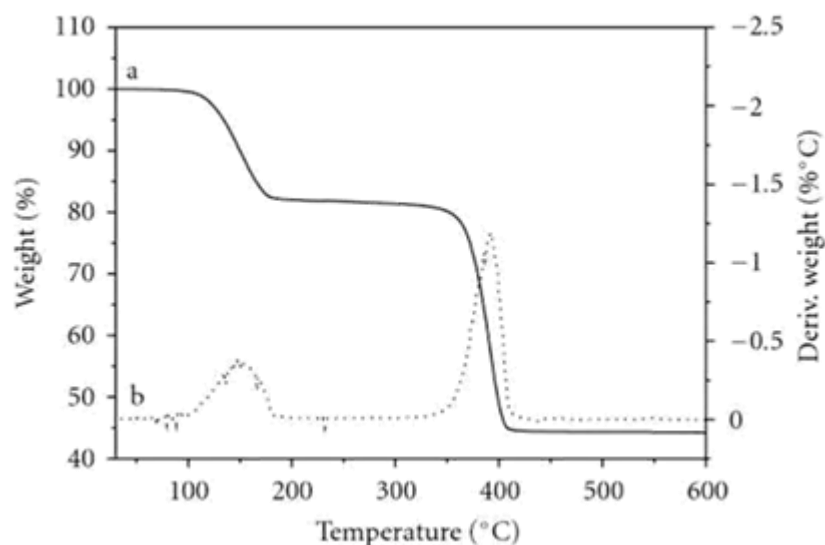
2.5.1. Termogravimetrijska analiza

Proces razgradnje uključuje promjenu svojstva polimera zbog različitih utjecaja. Termogravimetrijskom analizom mjeri se promjena mase uzorka tijekom programiranog zagrijavanja definiranom brzinom. Osnovni dio uređaja je termovaga čiji je jedan krak na kojem se nalazi ispitni uzorak umetnut je u termopec. Otklon vage iz ravnoteže, nastao zbog promjene mase uzorka, kompenzira se automatski pomoću električnog modulatora, a promjena jakosti struje izravno je proporcionalna promjeni mase uzorka (slika16.).²



Slika 16. Shema TG uređaja: V-vaga, S-uzorak, P-peć, PT-programiranje temperature, DO-detektor nulte točke, MS-magnetski svitak za kompenzaciju mase, MJ-modularna jedinica, R-registracijski uređaj

Također, uređaj bilježi i prvu derivaciju mase po vremenu odnosno temperaturi (slika 17.). Oblik termogravimetrijske krivulje ovisi o raznim uvjetima eksperimenta: brzini grijanja, masi uzorka, vrsti plina koji protječe kroz pec i sl. Na krivulji su vidljive serije manje ili više oštrog gubitka mase međusobno odijeljenih platoima konstante mase. Iz krivulje se kvantitativno može odrediti gubitak mase uslijed toplinske obrade, sadržaj pojedine komponente u tom uzorku, udio toplinski razgrađene tvari i interval temperatura tijekom kojeg se događa neka toplinska promjena. Termogravimetrijska analiza omogućava praćenje fizikalnih promjena te kemijskih reakcija koje se zbivaju uz gubitak mase tvari.



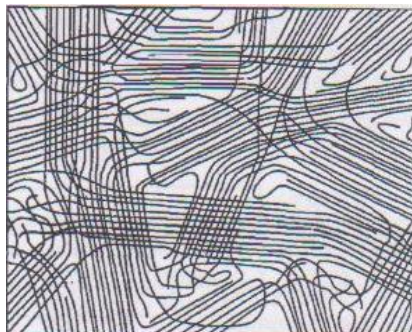
Slika 17. TG (a) i DTG (b) krivulje

2.6. Polietilen

Polietilen (PE) je najjednostavniji poliugljikovodik i makromolekularni proizvod koji se industrijski proizvodi polimerizacijom etilena, dok se laboratorijski dobiva od diazometana CH_2NH_2 te je ujedno jedan od najčešće korištenih plastičnih masa. Polietilen se odlikuje brojnim karakteristikama kao otpornost na brojne kemijske supstance (osim na oksidirajuće kiseline i halogene elemente), pri sobnoj temperaturi netopljiv je u svim otapalima, a do bubrenja dolazi prilikom duljeg izlaganja. Iznad $60\text{ }^\circ\text{C}$ postupno se otapa u ugljikovodičnim i kloriranim otapalima te je potpuno postojan i na utjecaj i adsorpciju vode. Ukoliko se PE izloži UV zračenju, podložan je procesima razgradnje, kemijskoj ili toplinskoj oksidaciji, osobito na povišenim temperaturama. PE je žilav materijal, velikog modula elastičnosti te povećanjem njegove gustoće linearno rastu modul elastičnosti i prekidna čvrstoća, povećavaju se krutost i tvrdoća površine, dok se postupno smanjuje udarna žilavost.

Izgrađen je od ponavljajućih $(-\text{CH}_2 - \text{CH}_2 -)_n$ jedinica što zbog njegove jednostavne strukture omogućuje lakšu kristalizaciju. PE kristalizira iz taljevine ili otopine u uvjetima ortorombskom jediničnom ćelijom s planarnom, izduženom cik-cak, trans-konformacijom presavijenih makromolekula, dok temeljna svojstva materijala ovise o stupnju kristalne tj. amorfne faze.

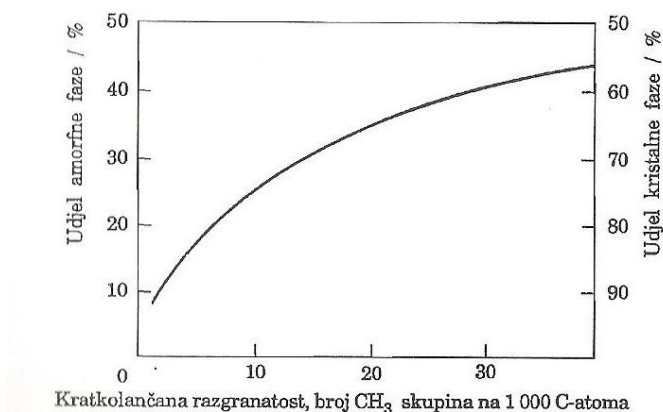
U komercijalnom polietilenu izmjenjuju se kristalna i amorfna područja, izgrađujući različite morfološke strukture, *sferolite* (slika 18.)



Slika 18. Shematski prikaz rasporeda makromolekula u polietilenu

Kod monokristalnog PE, dobivenog iz otopine, talište iznosi 143 °C, gustoća 1,002 gcm⁻³, dok je staklište amorfne faze -85 °C i gustoća 0,847 g cm⁻³. Gustoća komercijalnog PE je u rasponu od 0,910 do 0,980 g cm⁻³, visoko je kristaliničan, uz stupanj kristalnosti 40-90%, stoga temperatura staklišta nema značajan utjecaj na njegova svojstva^{1,3}.

Stupanj kristalnosti, kao posljedica sređene strukture ovisi o građi makromolekula¹. Linearne polietilenske makromolekule mogu sadržavati i određeni broj bočnih skupina koje onemogućuju gusto slaganje lančanih segmenata, pa se s povećanjem granatosti smanjuje stupanj kristalnosti (slika 19). Bočne skupine mogu biti dugolančane i kratkolančane.



Slika 19. Ovisnost stupnja kristalnosti o kratkolančanoj granatosti makromolekula PE

U tablici 2. prikazane su vrste polietilena s obzirom na svojstva i molekulsku strukturu.

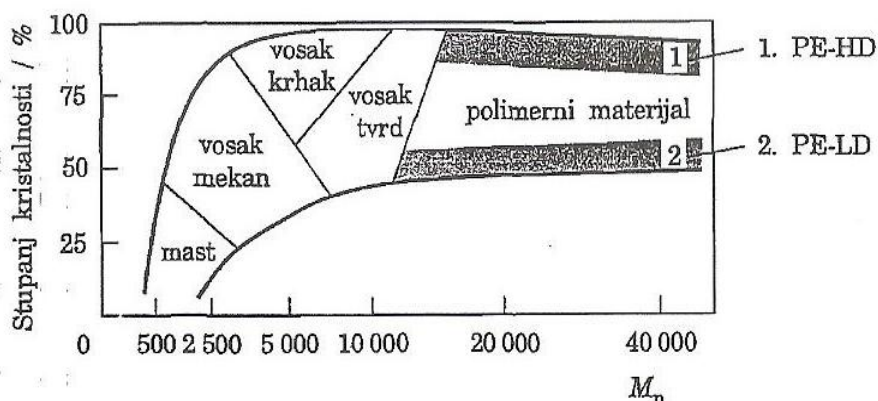
Tablica 2. Shematski prikaz strukture i gustoće temeljnih vrsta polietilena

Naziv	Kratica	Struktura	Gustoća/(gcm ⁻³)
Polietilen visoke gustoće	PE-HD		0,941...0,960
Polietilen srednje gustoće	PE-MD		0,926...0,940
Polietilen niske gustoće	PE-LD		0,910...0,925
Linearni polietilen niske gustoće	PE-LLD		0,925...0,940
Polietilen vrlo niske gustoće	PE-VLD		< 0,910

Na temelju molekularne strukture i svojstava, polietilen se kao konstrukcijski materijal svrstava u PE niske gustoće (PE-LD), PE srednje gustoće (PE-MD), PE vrlo niske gustoće (PE-VLD), PE vrlo velikih molekularnih masa (PE-UHMW), linearni polietilen niske gustoće (PE-LLD) i polietilen visoke gustoće (PE-HD).

Polietilen visoke gustoće (PE-HD) ima linearnu strukturu makromolekula, što rezultira većim udjelom kristalne faze, gustoćom i talištem. Polietilen niske gustoće (PE-LD) nastaje lančanom polimerizacijom etilena (radikalnim mehanizmom), što dovodi do vrlo velike granatosti molekula. Veću postojanost na utjecaj otapala i propusnost plinova i para ima PE-HD.

Na slici 20. prikazan je odnos između molekularne mase, kristalnosti i vrsta polietilena.



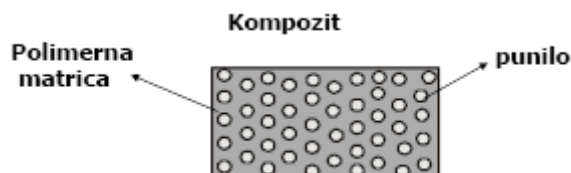
Slika 20. Utjecaj molekularne mase i stupnja kristalnosti na konzistenciju polietilena¹

Na svojstva polietilena utječe i veličina molekulnih masa i njihova raspodjela. Kod PE-LD-a taljevina je niske viskoznosti pri visokim smičnim brzinama, što omogućuje laku preradljivost ekstrudiranjem i injekcijskim prešanjem.

2.7. Polimerni nanokompoziti

Naziv nanokompozit koristi se za opisivanje širokog spektra materijala u kojima bar jedna komponenta ima submikronske dimenzije ($< 1 \mu\text{m} = 10^{-6} \text{ m} = 10^3 \text{ nm}$). Prema definiciji pravi nanokompoziti su iz temelja novi materijali (hibridi) u kojima komponente ili strukture nanometarskih dimenzija pridonose novim svojstvima koja ne posjeduju klasični kompoziti.⁴

Polimernim nanokompozitima nazivaju se višekomponentni sustavi koji u sebi sadrže polimer (matrica) i anorgansku komponentu (punilo) kojoj je najmanje jedna dimenzija manja od 100 nm. Razlike između mikro i nanokompozita su posljedica razlika u veličini čestica punila, veličini međupovršine, morfologiji kompozita i udjelu matrice u međufaznom sloju. Višefazni sustavi u kojima je polimerna matrica kontinuirana faza sustava, a anorganska komponenta (punilo) diskontinuirana faza sustava nazivaju se polimernim kompozitima (slika 21).



Slika 21. Prikaz polimernog kompozita kao višefaznog sustava

U cilju poboljšanja njihovih svojstava, polimernim materijalima dodaju se prirodni ili sintetski materijali, kao mikro punila u obliku čestica (kalcijev karbonat), vlakana (staklena vlakna) ili pločastih punila (mica). S druge strane dodatak mikropunila ima svoje nedostatke i ne rijetko rezultira narušavanjem nekih od svojstava kao što su, porast mase i krtosti.

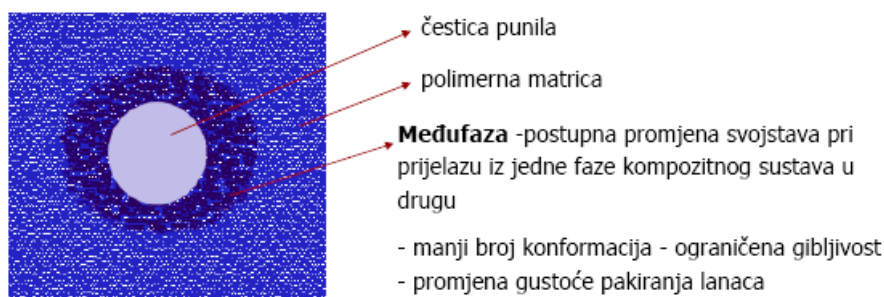
Kada govorimo o veličini čestica punila, postoje određene razlike između mikrokompozita i nanokompozita. Istraživanja su potvrdila da je s malim česticama moguće dobiti kompozit s dobrim električnim i mehaničkim svojstvima iz razloga što manje čestice ne skreću svjetlo pa je moguće održati optičku prozirnost. Male čestice ne utječu na stvaranje velike koncentracije naprezanja pri djelovanju vanjskog opterećenja pa se može ostvariti

značajnije povećanje čvrstoće kompozita. Također, mala veličina čestica može utjecati na jedinstvena specifična svojstva samih čestica. Čestice izgrađene od jednog kristala koje su optički aktivne, na makrorazini nisu podesne za rukovanje, ali se kombiniranjem s polimerom može dobiti optički kvalitetan materijal uz jednostavnost proizvodnje koju osigurava polimer.⁵

Značajne razlike između mikrokompozita i nanokompozita proizlaze iz razlike u veličini međupovršine koja se formira u kompozitu između polimera i punila. Međupovršina je izuzetno važna jer se na kontaktu dvije faze uspostavljaju međudjelovanja (disperzne, polarne ili kemijske veze). O jačini ovih međudjelovanja ovisi da li će međupovršina biti slabo mjesto u strukturi kompozita, na kojoj će doći do popuštanja ukoliko se kompozit podvrgne vanjskom opterećenju. Veličina međupovršine odgovara veličini specifične površine punila koja značajno ovisi o veličini čestica punila. Za isti volumni udio nanopunilo ostvaruje daleko veću površinu kontakta (veću međupovršinu) s okolnom polimernom matricom. Međupovršina kontrolira stupanj interakcija u sustavu, a time i svojstva kompozita⁵.

Smanjenjem veličine čestica punila na nanodimenzije za isti volumni udio u polimernoj matrici dolazi do značajnijih promjena u morfologiji višefaznih kompozita; smanjuje se udaljenost između čestica punila, što osobito dolazi do izražaja u sustavima s nižim volumnim udjelom punila.

Kontakt između faza sustava je trodimenzionalan, odnosno definira se međufazni sloj ili međufaza. Promjene svojstava polimernih molekula koje su u direktnom kontaktu s površinom punila prenose se na slijedeći sloj polimernih molekula itd. dublje u masu polimera dok se razlike između slojeva u potpunosti ne izgube (slika 22).



Slika 22. Prikaz međufaznog sloja u polimernom kompozitu

U nanokompozitnim sustavima znatno je veći udio matrice u međufaznom sloju, u odnosu na sustave s mikro punilima. Stoga se većina utjecaja postiže već pri malim volumnim

udjelima punila, a pri tom se ne narušavaju druga svojstva materijala. Nanopunila se mogu svrstati u nekoliko vrsta: nanovlakna i nanocijevčice, pločasta punila, istoosna nanopunila i kvantne točke.⁵

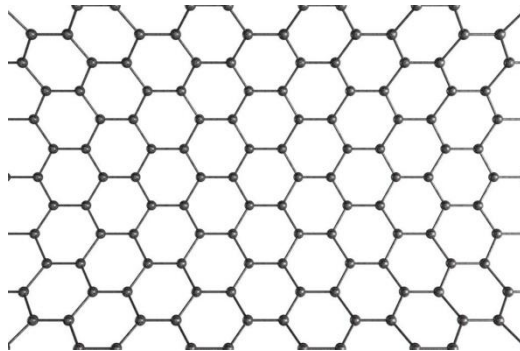
Budući da male čestice pokazuju jaku tendenciju prema formiranju agregata, primarni cilj u pripravi kompozita je postići homogenost, tj. pravilnu i jednoliku raspodjelu i dispergiranoost punila.

2.8. Ugljikove nanocijevčice

Otkriće ugljikovih nanocijevčica s više stijenki dogodilo se tek 1991. god. kada su dobivenih metodom električnog luka kao 'heliksne mikrocijevi grafitnog ugljika' vanjskog promjera 4-30 nm i duljine do 1 μm . 1993. god. dogodilo se otkriće sličnih struktura koje se sastoje od samo jednog grafenskog cilindra promjera (ugljikove nanocijevčice s jednom stjenkom - SWCNT).⁵

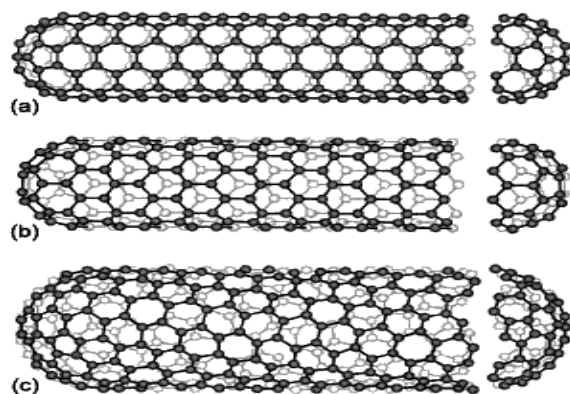
Postoje dvije osnovne skupine ugljikovih nanocijevčica: ugljikove nanocijevčice s jednom stjenkom (SWCNT) i ugljikove nanocijevčice s više stijenki (MWCNT).

Osnovna struktura obje skupine nanocijevčica izvodi se iz planarne strukture grafena (Slika 23.).



Slika 23. Grafenski listić

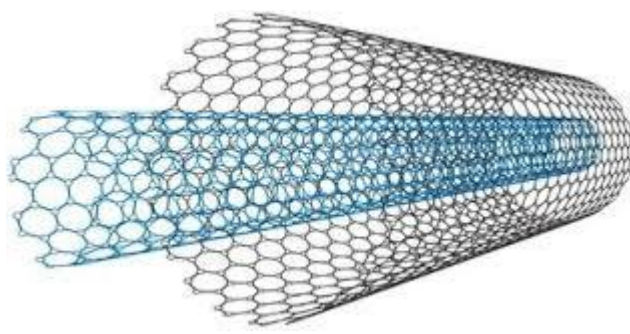
SWCNT mogu se zamisliti kao grafenski listići smotani u cilindar bez rubova. Veliki je broj različitih načina na koje se grafenski listići mogu smotati, u osnovi krajevi bilo kojega vektora koji povezuje dvije točke na ravnini grafenskog listića mogu se spojiti pri čemu nastaje nanocijevčica. Ugljikove nanocijevčice s jednom stjenkom dijele se na akiralne ('cik cak' i 'naslonjača') i kiralne nanocijevčice (*Slika 24.*).⁵



Slika 24. Nanocijevčice: a) "naslonjača", b) "cik cak"; c) kiralna nanocijevčica

Savijanje listića grafena u cilindar narušava preferiranu planarnu orijentaciju triju sp^2 koje se nalaze na ugljikovom atomu. Zbog ovog izobličenja javlja se naprezanje, te za vrlo male radijuse zakrivljenosti smotavanje u cilindar postaje energetski nepovoljno. Nanocijevčice su s jedne strane zatvorene polukupolama fullerenske strukture koje sadrže toploške defekte (pentagone u heksagonskoj rešetci).⁵

MWCNT (Slika 25.) sastoje se od dva ili više koncentričnih cilindričnih slojeva grafena koaksijalno smještenih oko centralne šuplje sredine s međuslojnim razmakom kao u grafitu 0.34 nm.⁵



Slika 25. Nanocijevčice s više stijenki (MWCNT)

Utvrđeno je da agregacije ugljikovih nanocijevčica narušavaju mehanička svojstva gotovih nanokompozita. Konačno, zbog njihove male veličine, ugljikove nanocijevčice su obično savijene i upletene te zbog toga pojedinačne ugljikove nanocijevčice ugrađene u polimer pokazuju samo dio njihovog potencijala. Dakle, superiorna svojstva ugljikovih nanocijevčica ne mogu se još u potpunosti prevesti da bi se dobila visoke vrijednosti čvrstoće

i krutosti gotovih proizvoda. Uložen je ogroman napor da se uspostave najprikladniji uvjeti za prijenos ili mehaničkog opterećenja ili električnog naboja pojedinačnih nanocjevčica u smjesu polimerne komponente. Preduvjet za takav pothvat je učinkovita disperzija pojedinih nanocijevi i uspostavljanje jakog kemijskog afiniteta (kovalentnim ili ne-kovalentnim) okolnim polimernoj matrici. Osim poboljšanja kemijskih afiniteta prema ugljikovim nanocijevčicama polimernih matrica, različite strategije prerade također pomažu u učinkovitosti postupaka oblikovanja CNT / polimerne komponente s poboljšanim mehaničkim i električnim svojstvima. Kao što je poznato, svaka agregacija ugljikovih nanocijevčica kod polimernih kompozita rezultira inferiornim svojstvima, što sprječava učinkovit prijenos naprezanja u pojedinim nanocjevčicama⁶.

3. EKSPERIMENTALNI DIO

3.1. Materijali

U okviru ovog završnog rada istraživana su mehanička i električna svojstva nanokompozita sa sljedećim polimernim matricama:

- **PE-LD** – komercijalnog naziva DOW™ LDPE 150E, proizvođača Dow, Švicarska, pogodan za pripravu filmova
- **PE-HD** – komercijalnog naziva DOW™ HDPE KT 10000 UE, proizvođača Dow, Švicarska, UV stabiliziran, vrlo uske raspodjele molekulskih masa, pogodan za preradu postupkom injekcijskog prešanja.

Kao nanopunilo korištene su ugljikove nanocjevčice s više stijenki (MWCNT – multi-walled carbon nanotubes) proizvođača Chengdu Organic Chemicals Co.Ltd., Kina, čistoće 85%. Unutarnji promjer MWCNT iznosi 5-15 nm a vanjski >50 nm. Duljina nanocijevi je 10-20 μm, a specifična površina im je 40 m²/g. Uzorak je crne boje.

3.2. Priprava uzoraka

Uzorci polimernih matrica, nanokompozita PE-LD+MWCNT i PE-HD+MWCNT pripremljeni su na dvopužnom ekstruderu (Rondol 21mm LAB TWIN), slika 26.



Slika 26. Ekstruder Rondol 21mm LAB TWIN

Prije dodavanja u ekstruder sve komponente su prethodno pomiješane i homogenizirane, s njihov sastav prikazan je u tablici 3.

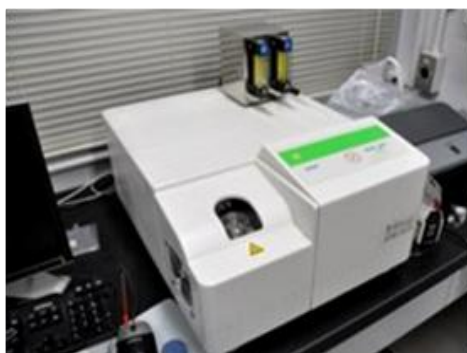
Tablica 3. Sastav pripremljenih uzoraka

	UZORCI	m(PE) / g	m(MWCNT) / g
1.	PE-HD	50,00	0,00
2.	PE-HD + MWCNT 0.5 % mas	49,75	0,25
3.	PE-HD + MWCNT 1% mas	49,50	0,50
4.	PE-HD + MWCNT 2 % mas	49,00	1,00
5.	PE-HD + MWCNT 3 % mas	48,50	1,50
6.	PE-HD + MWCNT 4 % mas	48,00	2,00
7.	PE-LD	50,00	0,00
8.	PE-LD + MWCNT 0.5 % mas	49,75	0,25
9.	PE-LD + MWCNT 1% mas	49,50	0,50
10.	PE-LD + MWCNT 2 % mas	49,00	1,00
11.	PE-LD + MWCNT 3 % mas	48,50	1,50
12.	PE-LD + MWCNT 4 % mas	48,00	2,00

Temperaturni profil ekstrudera bio je: 150/170/175/180/180/180°C uz brzinu okretaja pužnih vijaka od 80 okr./min. „uzorci su pripremljeni u dvopužnom ekstruderu. Tanki „špageti“ dobiveni ekstrudiranjem usitnjeni su na granulatoru. Ispitna tijela dobivena su prešanjem na laboratorijskoj hidrauličkoj Dake preši. Prešanje je provedeno prvotnim predgrijavanjem materijala 3-4 minute i zatim prešanjem 5 minuta pri 180 °C i tlaku od 25 bara, te naglo hladena vodom. Dimenzije dobivenih pločica iznosile su oko 100 x 100 mm.

3.3. Određivanje toplinskih svojstava polimera tehnikom diferencijalne pretražne kalorimetrije (DSC)

Toplinska svojstva polietilena visoke gustoće (PE-HD) i polietilena niske gustoće određivani su tehnikom diferencijalne pretražne kalorimetrije (DSC) na instrumentu DSC 823 Mettler Toledo (slika 27.)



Slika 27. DSC 823 Mettler Toledo

Masa uzorka za DSC analizu iznosila je ~ 10 mg.

Neizotermna mjerenja su provedena u struji dušika protoka 50 mL/min u slijedećim koracima:

- hlađenje od 25 °C do 0 °C, brzinom od 10°C/min
- izotermna stabilizacija sustava na 0°C, 3 min
- zagrijavanje od 0°C do 180 °C, brzinom 10 °C/min
- izotermna stabilizacija sustava na 180 °C, 3min
- hlađenje od 180 °C do - 90 °C, brzinom od 10 °C/min
- izotermna stabilizacija sustava na -90 °C, 3 min
- zagrijavanje od -90 °C do 180 °C, brzinom od 10 °C/min
- hlađenje od 180 °C do 25 °C, brzinom od 10 °C/min

Izotermna mjerenja su provedena u struji dušika protoka 50 mL/min u slijedećim koracima:

PE-LD

- 25-180 °C, brzinom od 10°C/min
- Izotermno na 180 °C, 5 min
- 180-103 °C, brzinom od 50 °C/min
- Izotermno na 103 °C, 15 min
- 103-0 °C, brzinom od 10°C/min
- Izotermno na 0 °C, 3 min
- 0-180 °C, 10°C/min

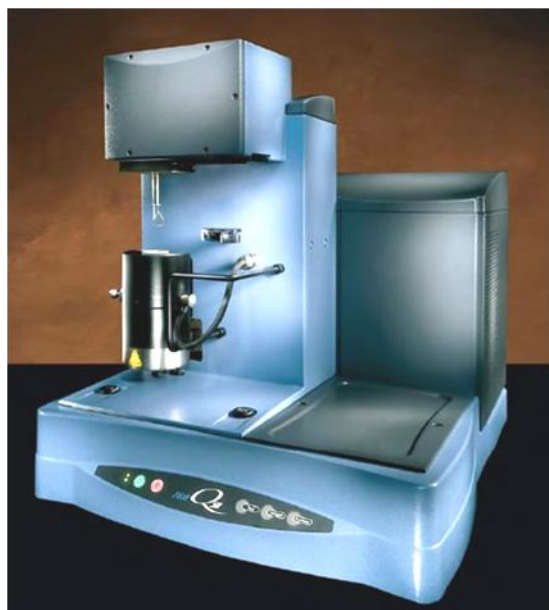
PE-HD

- 25-180 °C, , brzinom od 10°C/min
- Izotermno na 180 °C, 5min
- 180-125 °C, , brzinom od 50°C/min
- Izotermno na 125 °C, 20 min
- 125-0 °C, , brzinom od 10°C/min
- Izotermno na 0 °C, 3min
- 0-180 °C, , brzinom od 10°C/min

3.4. Određivanje toplinske razgradnje polimera tehnikom termogravimetrijske analize (TGA)

Termogravimetrijskom analizom određivali smo početak i kraj razgradnje, tj. mjerili promjenu mase, koja je na početku bila ~ 10 mg, tijekom zagrijavanja s 25 °C na 600 °C definiranom

brzinom od $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$. Termogravimetrijsku analizu provodili smo na instrumentu TA Instruments Q500 (slika 28.)



Slika 28. Termogravimetar TA Instruments Q500

4. REZULTATI I RASPRAVA

Cilj ovog rada bio je odrediti utjecaj višestijenih ugljikovih nanocijevčica (MWCNT) na toplinska svojstva i stabilnost polietilena visoke gustoće (PE-HD) i polietilena niske gustoće (PE-LD). Toplinska svojstva u neizotermnim i izotermnom uvjetima ispitivana su tehnikom diferencijalne pretražne kalorimetrije (DSC), a toplinska stabilnost termogravimetrijom (TGA).

4.1. Određivanje toplinskih svojstava polimera

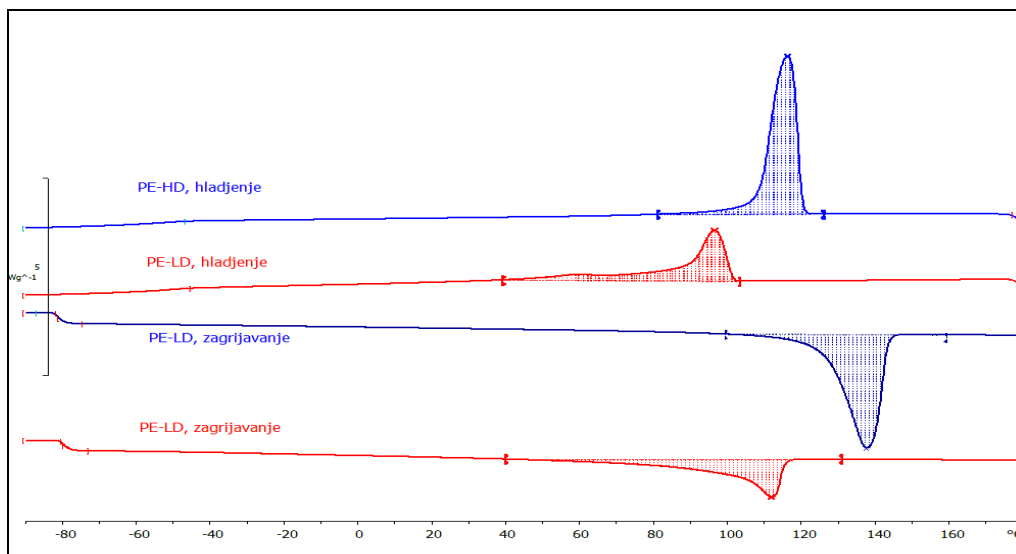
Toplinska svojstva PE-LD i PE-HD matrica i njihovih nanokompozita s u neizotermnim uvjetima ispitana su metodom kako je opisano u eksperimentalnom dijelu. Analizirani su ciklusi hlađenja nakon zagrijavanja (korak 5) i potom zagrijavanja (korak 7).

4.1.1. Neizotermna mjerenja

Termogrami navedenih koraka za matrice PE-LD i PE-HD prikazani su na slici 29. Iz termograma PE-LD i PE-HD vidljive su razlike u prijelazima koje se događaju tijekom sniženja temperature (hlađenje) odnosno tijekom povećanja temperature (zagrijavanje). Na termogramima obje vrste polietilena vidljiv je egzotermni pik kristalizacije i endotermni pik taljenja. Kristalizacija PE-HD i PE-LD odvija se u procesu hlađenja. S obzirom da PE-HD ima višu temperaturu kristalizacije $116,69^{\circ}\text{C}$, koja je pokazatelj brzine kristalizacije, PE-HD brže kristalizira. Također, ako se uspoređuje površina ispod pika kristalizacije, koja je mjera udjela kristalne faze, odnosno entalpije kristalizacije vidljivo je da PE-HD znatno veću entalpiju kristalizacije ($\Delta H_c=201,18 \text{ Jg}^{-1}$) u odnosu na PE-LD ($\Delta H_c=91,28 \text{ Jg}^{-1}$). Kao što je spomenuto u teorijskom dijelu rada, linearne makromolekule imaju veliku sklonost međusobnog pakiranja u snopove paralelnih molekula zbog svoje jednostavne strukture te zato ima veći udio kristalne faze (tablica 2.). Nasuprot tome, kod PE-LD, dolazi do steričkih ometanja između bočnih skupina te ova granatost lanca ometa kristalizaciju, što za posljedicu ima manju entalpiju u odnosu na PE-HD, tj. udio kristalne faze je manji i kristalizacija je sporija jer je temperatura niža $T=96,94^{\circ}\text{C}$.

Na krivuljama za PE-LD i PE-HD dobivenim tijekom zagrijavanja vidljiv je samo endotermni pik taljenja kristalne faze, što upućuje da je sav udio matrica iskristalizirao tijekom hlađenja. Temperatura taljenja za PE-HD iznosi $138,05^{\circ}\text{C}$, a za PE-LD $112,47^{\circ}\text{C}$.

Viša vrijednost temperature taljenja za PE-HD posljedica je uređenije strukture, odnosno potrebna je veća toplinska energija da se razori takva kristalna struktura. Također, i entalpija taljenja je za PE-HD veća i iznosi $200,45 \text{ Jg}^{-1}$, a za PE-LD $104,31 \text{ Jg}^{-1}$, što je posljedica većeg udjela kristalne faze u PE-HD koji je iskristalizirao tijekom hlađenja. Kao što je spomenuto u teorijskom dijelu rada, linearne makromolekule (PE-HD) imaju veliki stupanj kristalnosti jer im linearne makromolekule imaju sklonost međusobnom pakiranju u snopove paralelnih molekula zbog svoje jednostavne strukture, dok su kod matrice PE-LD veća sterička ometanja između bočnih skupina, granatost lanca ometa kristalizaciju te je udio kristalne faze manji i sporija je kristalizacija.



Slika 29. DSC termogram za čiste matrice PE-HD i PE-LD

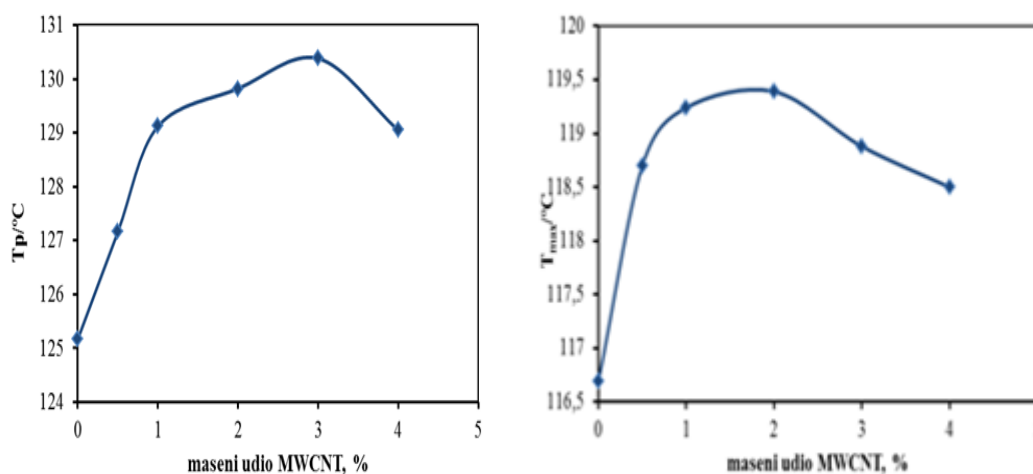
Za istraživane nanokompozita praćene su karakteristične temperature i entalpije kristalizacije i taljenja. T_{\max} je temperatura maksimuma pika, temperatura T_p označava temperaturu početka ili kristalizacije ili taljenja, T_c je temperatura kristalizacije te je indikator brzine kristalizacije. Karakteristične entalpije su entalpija taljenja (ΔH_m) i entalpija kristalizacije (ΔH_c), koje su mjera količine kristalne faze.

Vrijednosti očitanih karakterističnih temperatura i entalpija za PE-HD nanokompozite prikazane su u tablici 4.

Tablica 4. Određene vrijednosti karakterističnih temperatura i entalpije kristalizacije PE-HD

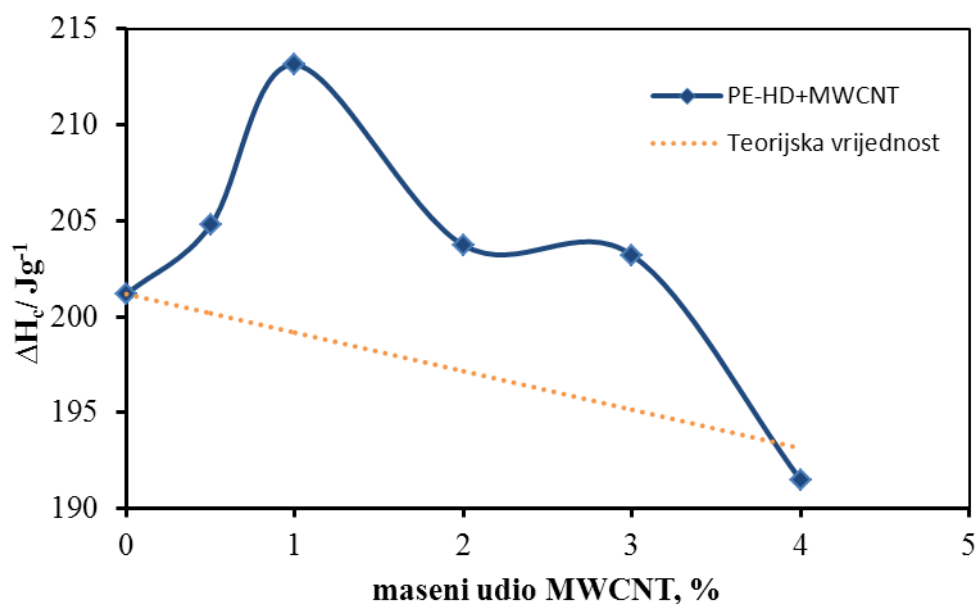
	$T_p / ^\circ\text{C}$	$T_{\text{max}} / ^\circ\text{C}$	$\Delta H_c / \text{Jg}^{-1}$
PE-HD	125,17	116,69	201,18
PE-HD+ MWCNT 0.5% mas	127,16	118,7	204,37
PE-HD+ MWCNT 1% mas	129,12	119,24	213,13
PE-HD+ MWCNT 2% mas	129,83	119,39	203,72
PE-HD+ MWCNT 3% mas	130,38	118,88	203,20
PE-HD+ MWCNT 4% mas	129,05	118,50	191,46

Iz slike 30.vidljivo je da se temperatura početka kristalizacije PE-HD povećava s povećanjem masenog udjela MWCNT do 3 mas. % za oko 5 °C, a i maksimuma pika kristalizacije do 2% za oko 3 °C. Nakon ovih udjela punila dolazi do sniženja temperatura. Iz dobiveni podatka može se zaključiti da MWCNT do određenog udjela ubrzavaju kristalizaciju PE-HD matrice.



Slika 30. Grafička ovisnost a) temperature početka kristalizacija i b) temperature maksimuma pikova o masenom udjelu punila za sustav PE-HD + MWCNT

Promjena entalpije kristalizacije PE-HD+MWCNT nanokompozita, koja je mjera količine kristalne faze koja nastaje tijekom hlađenja, u ovisnosti o masenom udjelu punila prikazana je na slici 31. Iz rezultata je vidljivo da su eksperimentalno dobivene vrijednosti entalpija za sustave do 3 mas. % punila iznad teorijske krivulje koja uzima u obzir da je zbog dodatka punila udio polimerne matrice u sustavu manji nego u uzorku bez punila. Ovi rezultati dokazuju da MWCNT potiče kristalizaciju PE-HD matrice što je najizraženije u sustavu s 1 mas. % MWCNT, nakon čega se ovaj učinak smanjuje.



Slika 31. Grafička ovisnost entalpije kristalizacije o masenom udjelu punila za sustav PE-HD+ MWCNT

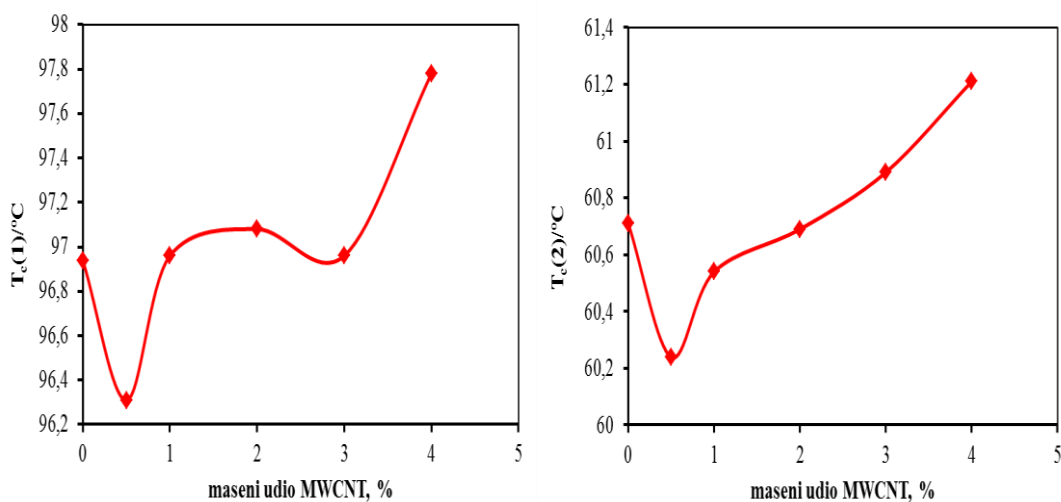
Ranija istraživanja⁷ pokazala su da se temperatura maksimuma pikova povećava porastom masenog udjela punila, što je u skladu s rezultatima dobivenim u ovom radu. Ovi rezultati mogu se objasniti heterogenim nukleacijskim učinkom MWCNT, što znači da površina MWCNT djeluje kao centar nukleacije PE-HD makromolekula.

Vrijednosti očitanih karakterističnih temperatura i entalpija za PE-LD nanokompozite prikazane su u tablici 5.

Tablica 5. Određene vrijednosti karakterističnih temperatura i entalpije kristalizacije PE-LD

	$T_p / ^\circ\text{C}$	$T_c(1) / ^\circ\text{C}$	$\Delta H_c(1) / \text{Jg}^{-1}$	$T_c(2) / ^\circ\text{C}$	$\Delta H_c(2) / \text{Jg}^{-1}$
PE-LD	104,40	96,94	91,81	60,71	18,86
PE-LD+MWCNT 0,5%	106,26	96,31	93,99	60,24	20,10
PE-LD+MWCNT 1%	112,54	96,96	88,38	60,54	17,20
PE-LD+MWCNT 2%	111,77	97,08	86,13	60,69	14,14
PE-LD+MWCNT 3%	121,69	96,96	89,95	60,89	14,79
PE-LD+MWCNT 4%	115,84	97,78	84,11	61,21	12,44

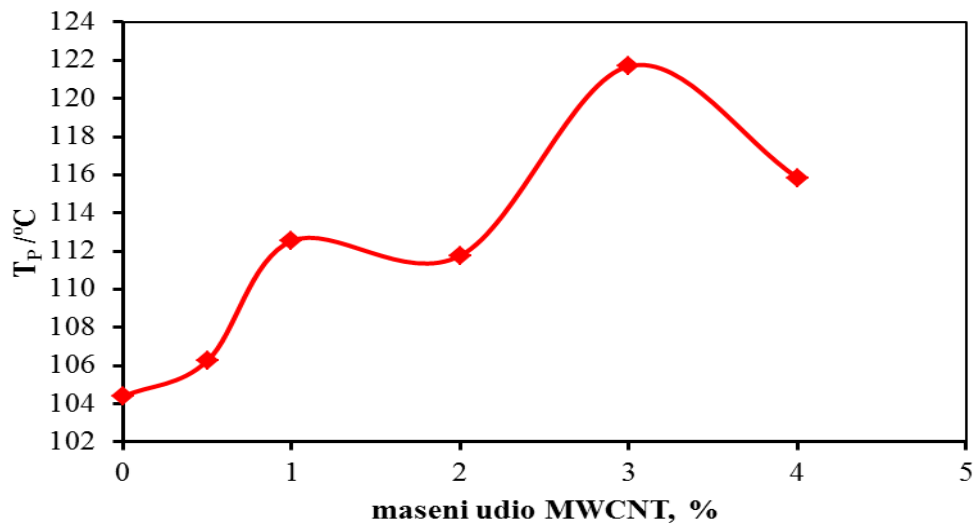
Za sustave PE-LD+MWCNT u procesu hlađenja temperature maksimuma pikova, $T_c(1)$ i $T_c(2)$ su prikazane na slici 32. Temperature maksimuma pikova povećavaju se maksimalno za oko 1 °C, što je zanemariva promjena.



Slika 32. Grafički prikaz ovisnosti temperature maksimuma pikova o masenom udjelu punila za sustav PE-LD+MWCNT

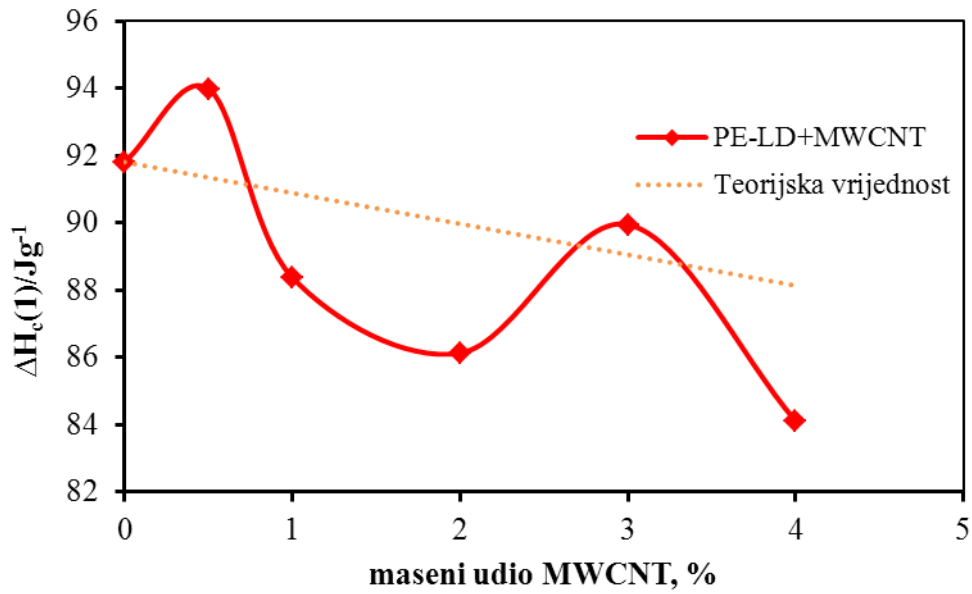
Međutim, dodatna analiza pokazala je da se dodatkom punila MWCNT do 3 mas % povećava temperatura početka kristalizacije za oko 17 °C u odnosu na matricu te nakon toga se smanjuje. Iako se temperatura maksimuma pikova ne mijenja znatno, temperatura početka

kristalizacije raste što upućuje da MWCNT ipak ubrzavaju kristalizaciju PE-LD što je najizraženije u sustavu s 3 mas. % MWCNT, nakon čega se ovaj učinak smanjuje.

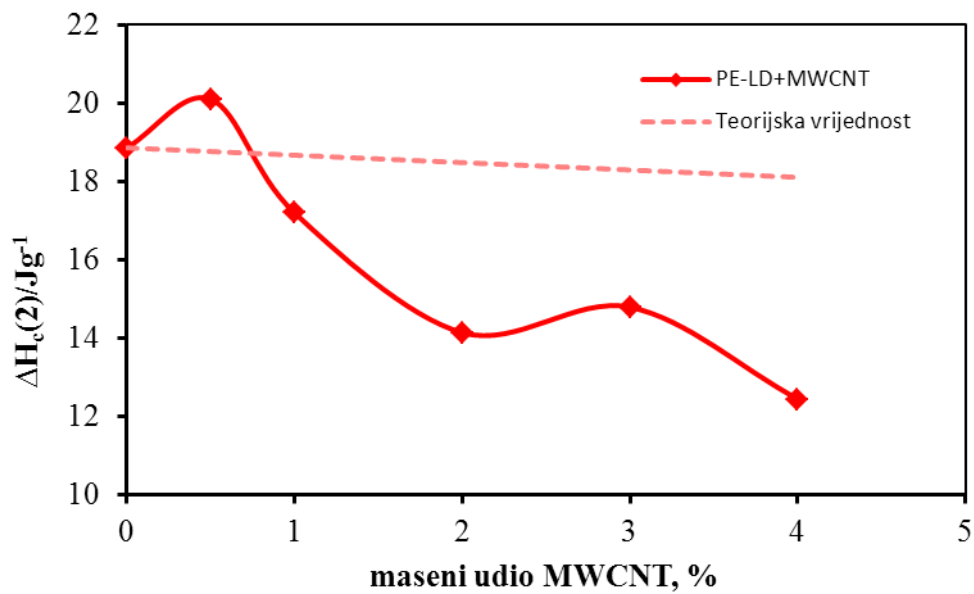


Slika 33. Grafička ovisnost temperature početka kristalizacije o masenom udjelu punila za sustav PE-LD

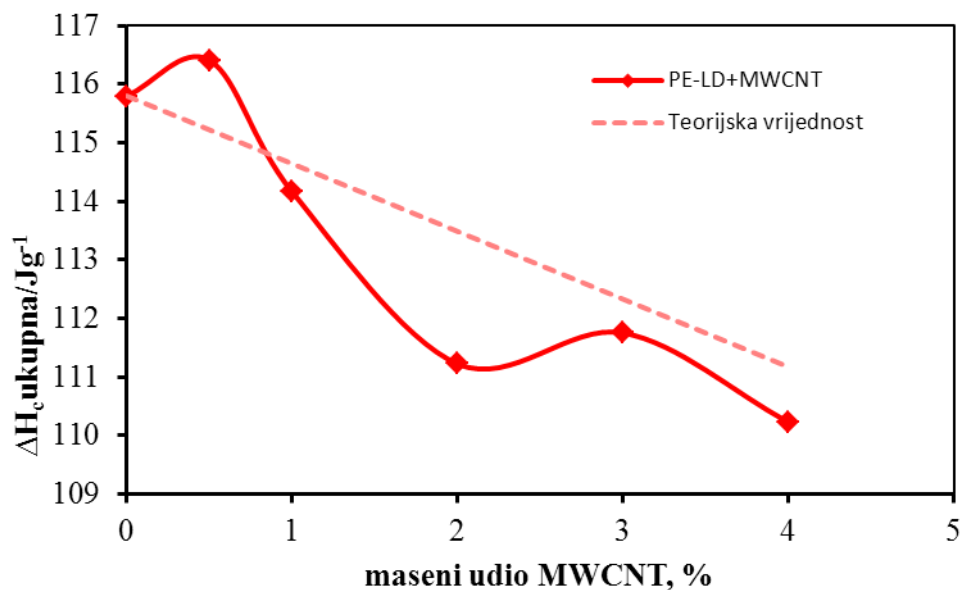
Entalpije kristalizacije PE-LD+MWCNT nanokompozita, koje su mjera količine kristalne faze koja nastaje tijekom hlađenja, u ovisnosti o masenom udjelu punila prikazana je na slikama 34, 35 i 36. Kod PE-HD vidljiv je samo jedan pik kristalizacije, kod PE-LD zamjećuje se dvostruki pik. Na slici 36. je grafički prikaz ukupne entalpije kristalizacije PE-LD+MWCNT nanokompozita, koja je mjera količine kristalne faze koja nastaje tijekom hlađenja u ovisnosti o masenom udjelu punila. Male količine punila do 0,5 mas % neznatno potiču nastajanje kristalne faze, a daljnji dodatak punila ometa kristalizaciju matrice PE-LD. Također su eksperimentalno dobivene vrijednosti ukupnih entalpija ispod teorijskih vrijednosti što ukazuje da dodatak punila MWCNT ometa kristalizaciju PE-LD matrice.



Slika 34. Grafički prikaz ovisnosti entalpije kristalizacije(1) o masenom udjelu punila za sustav PE-LD+MWCNT



Slika 35. Grafički prikaz ovisnosti entalpije kristalizacije(2) o masenom udjelu punila za sustav PE-LD+MWCNT



Slika 36. Grafički prikaz ovisnosti ukupne entalpije kristalizacije o masenom udjelu punila za sustav PE-LD+MWCNT

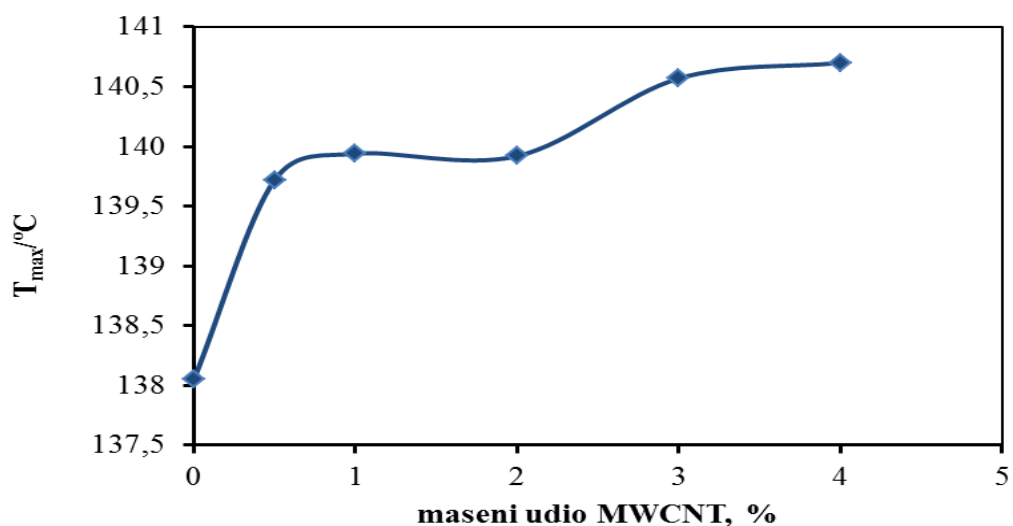
Rezultati su u skladu s ranijim istraživanjima⁸ gdje je pokazano da se povećanjem koncentracije MWCNT povećava temperatura početka kristalizacije i pospješuje nukleacija zbog velike površine MWCNT. Utjecaj na temperaturu maksimuma pika je minimalan jer površina MWCNT više nije faktor u procesu kristalizacije jer se kristalizacija na ovoj temperaturi već potaknuta na nižim temperaturama.

Iz termograma istraživanih nanokompozitnih PE-HD+MWCNT i PE-LD+MWCNT sustava dobivenih tijekom zagrijavanja očitane su karakteristične vrijednosti temperature maksimuma i entalpija pikova taljenja koje su prikazane u tablici 6. i 7.

Tablica 6. Određene vrijednosti karakterističnih temperatura i entalpije taljenja za sustav PE –HD

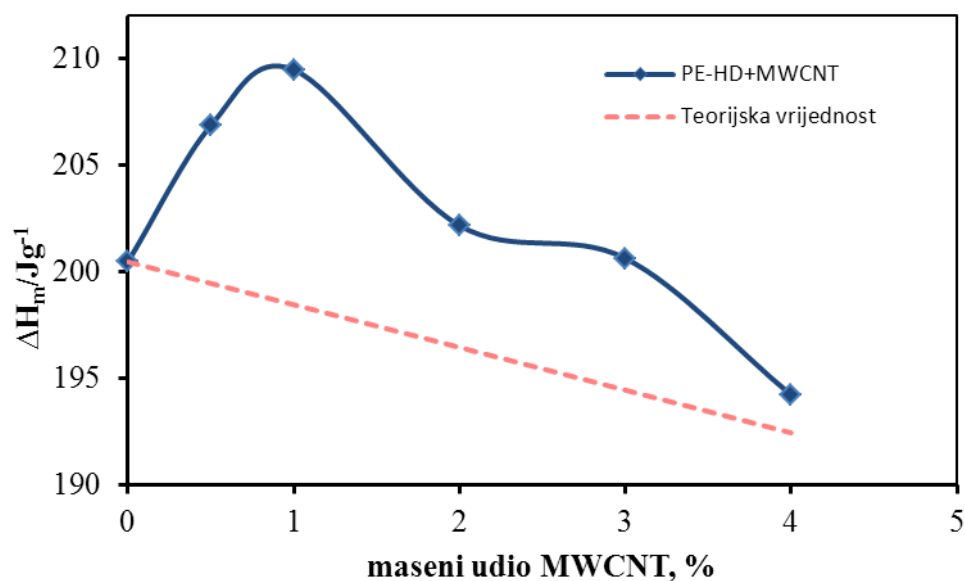
	T_{max} / °C	ΔH_m / Jg⁻¹
PE-HD	138,05	200,45
PE-HD+ MWCNT 0.5% mas	139,72	206,84
PE-HD+ MWCNT 1% mas	139,94	209,47
PE-HD+ MWCNT 2% mas	139,22	202,16
PE-HD+ MWCNT 3% mas	140,57	200,62
PE-HD+ MWCNT 4% mas	140,70	194,21

Temperature maksimuma pikova i entalpije taljenja prikazane su na slikama 37. i 38. Iz slike 37. vidljivo je da se temperatura maksimuma pika u ispitivanom rasponu udjela MWCNT povećava, što ukazuje da tijekom kristalizacije u hlađenju nastaju uređenije kristalne forme te je potrebna veća temperatura da bi se kristalna struktura rastalila. Povećanje temperature u skladu je s prijašnjim istraživanjima⁹ te je objašnjeno heterogenom nukleacijom izazvanom dodatkom MWCNT.



Slika 37. Grafički prikaz ovisnosti maksimuma temperature taljenja o masenom udjelu punila za sustav PE-HD+MWCNT

Promjena entalpije taljenja PE-HD nanokompozita prikazana je na slici 38. Dodatkom do 1% masenog udjela MWCNT entalpija taljenja raste, nakon čega daljnji dodatak MWCNT uzrokuje smanjenje entalpije. Iz rezultata je vidljivo da su eksperimentalno dobivene vrijednosti entalpija za sustave s punilima iznad teorijske krivulje koja uzima u obzir da je zbog dodatka punila udio polimerne matrice u sustavu manji nego u polimeru bez punila. Ovi rezultati dokazuju da MWCNT potiče kristalizaciju PE-HD matrice što je najizraženije u sustavu s 1 mas. % MWCNT, nakon čega se ovaj učinak smanjuje.



Slika 38. Grafički prikaz ovisnosti entalpije taljenja o masenom udjelu punila za sustav PE-HD+MWCNT u procesu zagrijavanja

Tablica 7. Određene vrijednosti karakterističnih temperatura i entalpije taljenja za sustav PE-LD

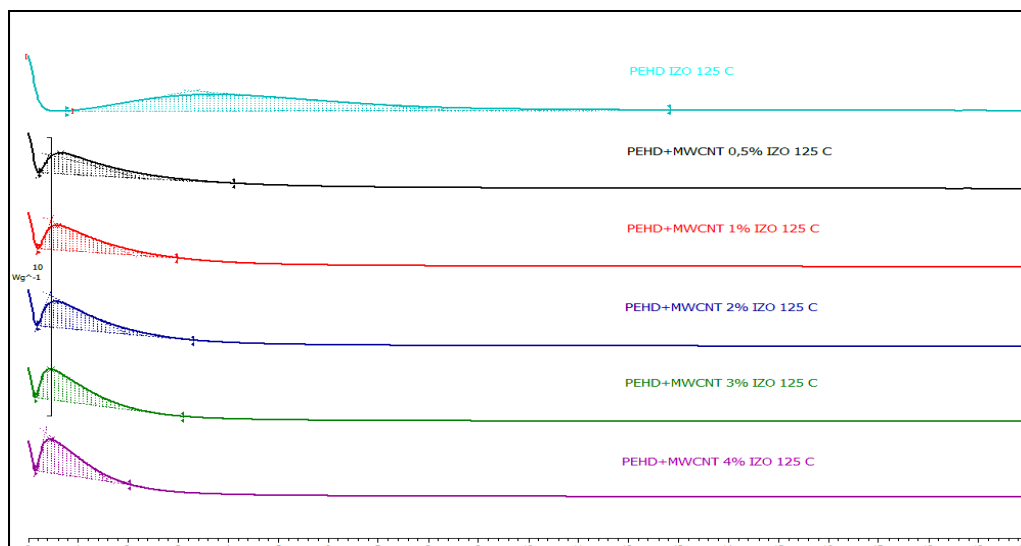
	T_{max} / °C	ΔH_m / Jg⁻¹
PE-LD	112,47	104,31
PE-LD+ MWCNT 0.5% mas	112,84	103,74
PE-LD+ MWCNT 1% mas	112,97	94,54
PE-LD+ MWCNT 2% mas	112,61	103,45
PE-LD+ MWCNT 3% mas	112,82	104,52
PE-LD+ MWCNT 4% mas	112,47	97,35

Za nanokompozitni sustav PE-HD + MWCNT entalpije kristalizacije i entalpije taljenja su sličnih vrijednosti (tablice 4. i 6.). Rezultati pokazuju da PE-HD ima savršenije kristalne strukture te u procesu zagrijavanja ne dolazi do rekristalizacije.

Entalpije kristalizacije i entalpije taljenja za nanokompozitni sustav PE-LD + MWCNT su različite što je prikazano u tablici 5. i 7. U fazi zagrijavanja dolazi do rekristalizacije pri nižim temperaturama, tale se lošije uređene kristalne forme nastale tijekom procesa hlađenja te u isto vrijeme kristaliziraju savršenije forme. Instrument određuje samo ukupnu promjenu topline, pri čemu nije moguće razdvojiti ta dva procesa pa kao mjeru količine kristalne faze uzimamo samo ΔH_c .

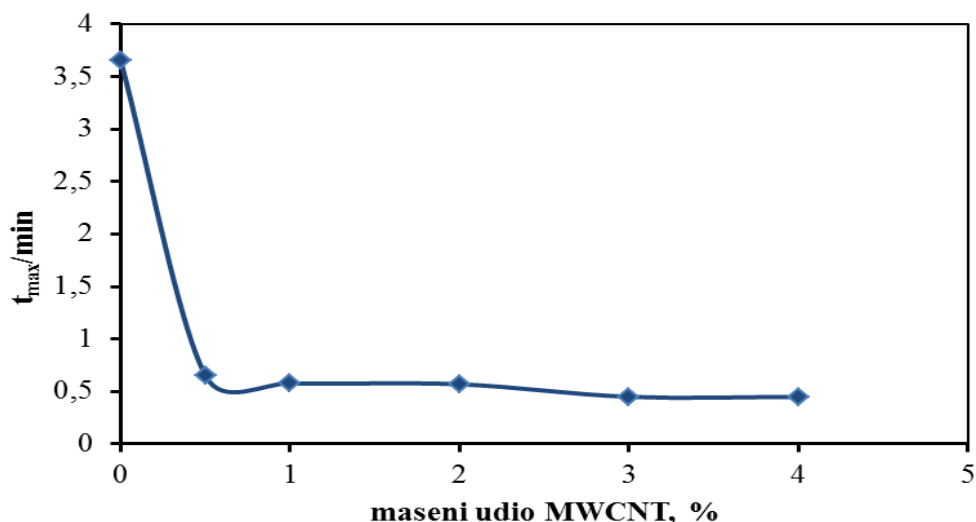
4.1.2. Izotermna mjerenja

Za nanokompozitne sustave PE-LD+MWCNT i PE-HD+MWCNT istraživana je kristalizacija u izotermnim uvjetima. Na slici 39. prikazan je termogram izotermne kristalizacije PE-HD+MWCNT nanokompozita na 125 °C. Iz termograma su vidljive znatne promjene u pomaku pika kristalizacije. Iz termograma su određeni t_{max} , tj. vremena maksimuma koji su prikazani slici 39.



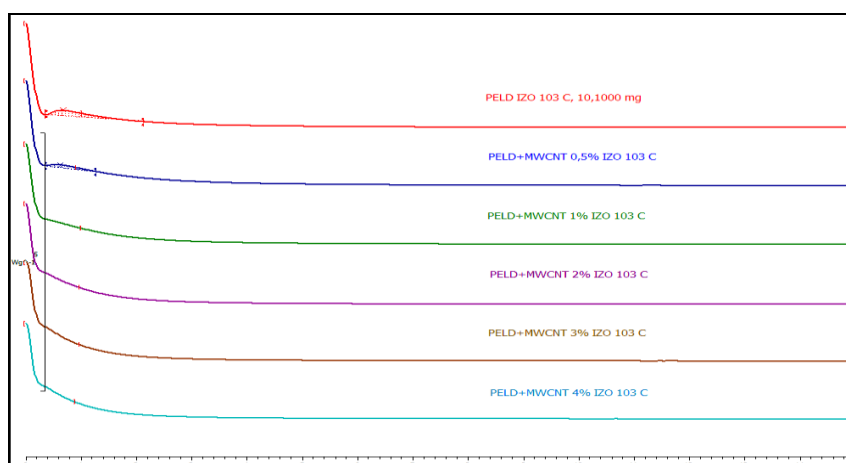
Slika 39. Termogram izotermne kristalizacije sustava PE-HD + MWCNT

Iz slike 40., koja prikazuje grafičku ovisnost vremena maksimuma pika izotermne kristalizacije o masenom udjelu MWCNT pri 125 °C, vidljivo je da se već dodatkom 0,5 mas % MWCNT vrijeme maksimuma znatno smanjuje za oko 3 minute, dok se daljnjim povećanjem masenog udjela MWCNT praktički i ne mijenja. Iz dobivenih rezultata može se zaključiti da dodatak punila MWCNT znatno ubrzava izotermnu kristalizaciju PE-HD. U ranijim istraživanjima⁹ pokazano je da je krivulja matrice PE-HD vrlo široka što upućuje na višestruku kristalizaciju što je moguće zbog visoke polidisperznosti makromolekula, dok se dodatkom MWCNT pik sužava što upućuje da kristalizacija na površini MWCNT započinje istovremeno na puno mjesta u uzorku, što pokazuje sniženje temperature maksimuma pika kao što je slučaj i u ovom istraživanju.



Slika 40. Grafička ovisnost vremena maksimuma o masenom udjelu punila za sustava PE-LD+MWCNT na temperaturi izotermne kristalizacije 125°C

Kako bi se dobio pik kristalizacije za PE-LD provedena su mjerenja na velikom broju temperatura izotermne kristalizacije u rasponu od 98-105 °C. Odabrana je temperatura izotermne kristalizacije 103 °C. Na slici 41. vidljivo je da su pikovi vrlo slabo izraženi, dodatkom male količine punila vrijeme maksimuma se smanjuje, a dodatkom veće količine pik se gubi. Čistoj matrici PE-LD vrijeme maksimuma je 0,69 min, dok je PE-LD+0,5 mas % MWCNT 0,54 min, iz čega se može zaključiti da MWCNT ubrzavaju izotermnu kristalizaciju PE-LD.

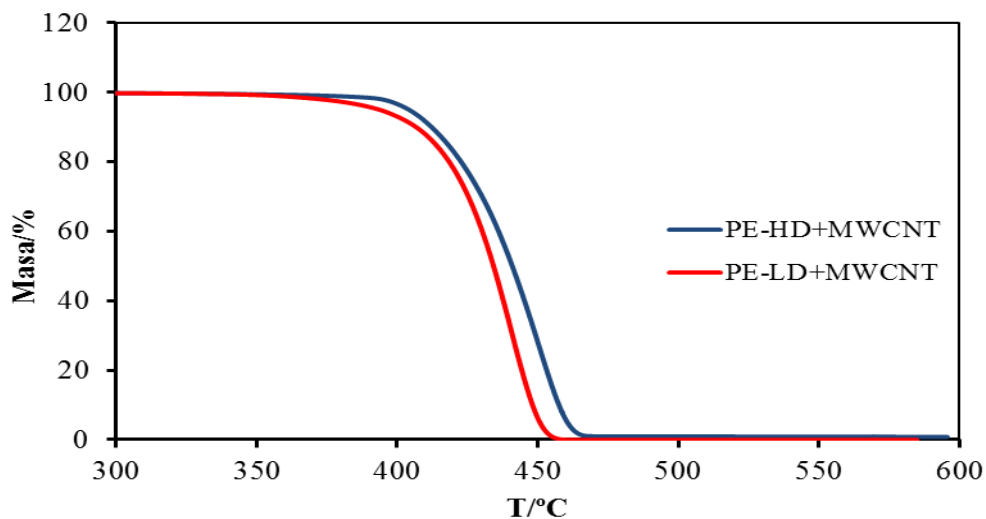


Slika 41. Termogram izotermne kristalizacije sustava PE-LD + MWCNT

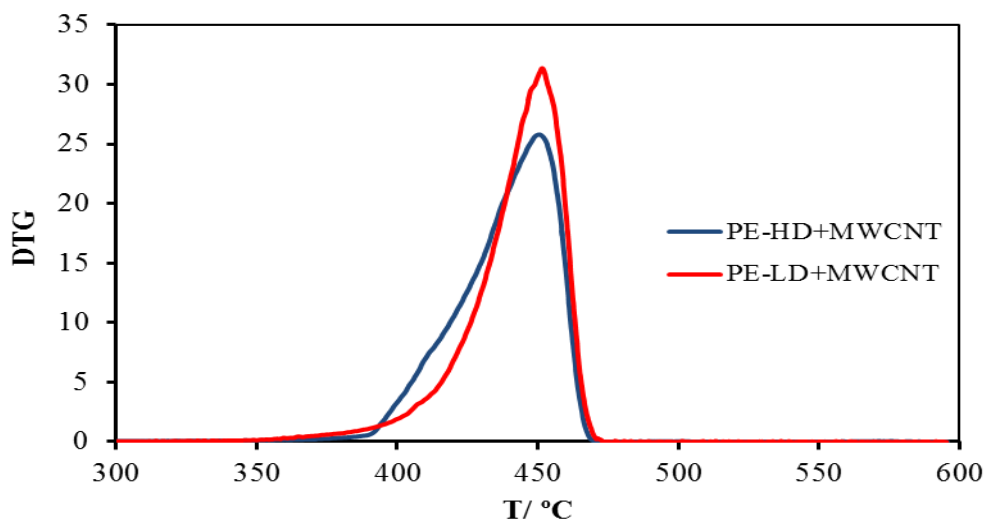
4.2. Određivanje toplinske stabilnosti polimera

Toplinska stabilnost PE-HD + MWCNT i PE-LD + MWCNT nanokompozita istraživana je tehnikom termogravimetrijske analize prema metodi koja je navedena u eksperimentalnom dijelu rada. Rezultati termogravimetrijske analize prikazani su TGA i DTG krivuljama.

Na slici 42. prikazana je dobivena TGA krivulje matrica PE-HD i PE-LD. Vidljivo je da razgradnja PE-HD započinje na višoj temperaturi nego razgradnja PE-LD. Također je vidljivo da je cijela krivulja PE-HD na višim temperaturama, što znači da je PE-HD matrica toplinski stabilnija od PE-LD matrice. Uzrok tome je što dugi i nerazgranati lanci lako kristaliziraju te tvore jake i krute polimere (PE-HD), tj. potrebna je veća temperatura, dok su u PE-LD takve strukture u manjem udjelu, većinu udjela čine strukture sa kratkim i razgranatim lancima s kojima su povezani slabim Van der Wallsovim silama.¹⁰



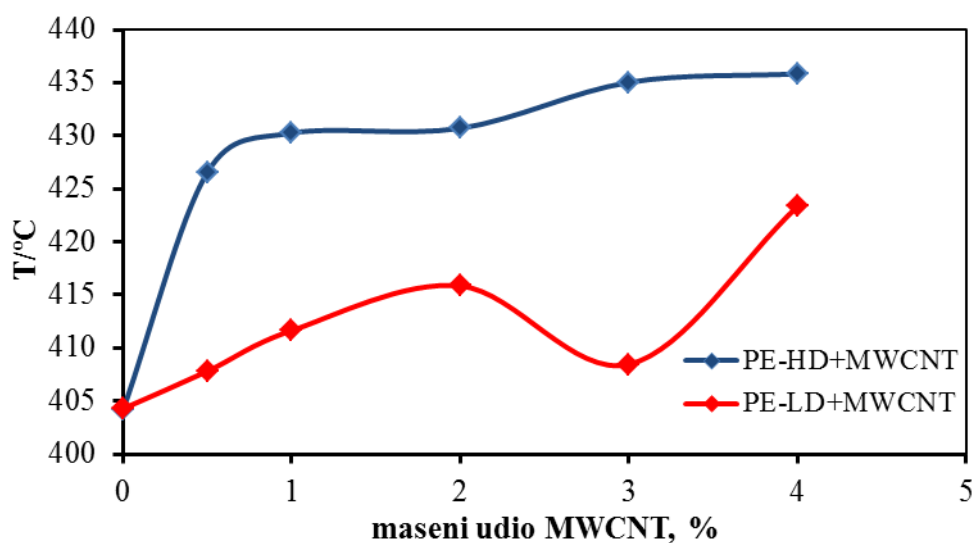
Slika 42. Termogravimetrijska krivulja matrica PE-HD i PE-LD



Slika 43. DTG krivulja matrica PE-HD i PE-LD

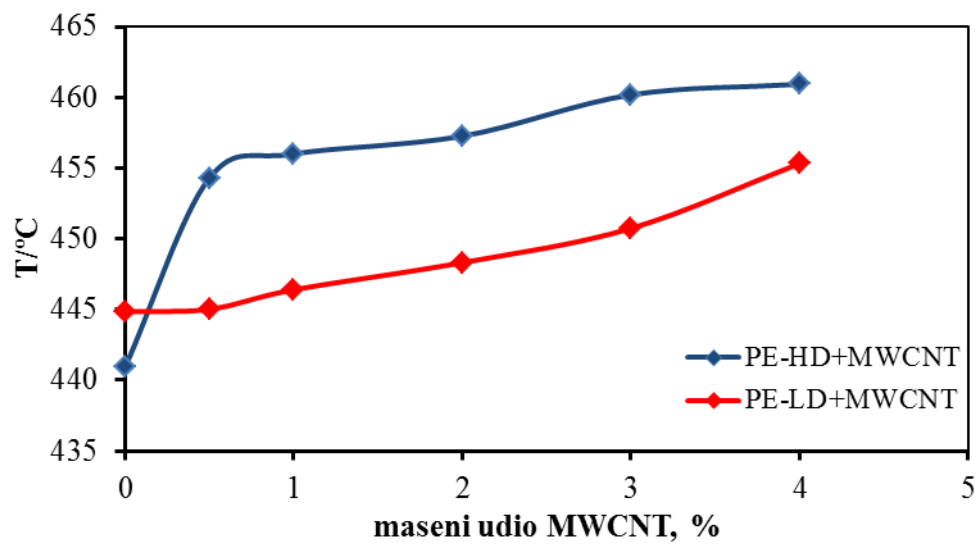
Za analizu toplinske stabilnosti korištene su karakteristične vrijednosti određene iz TGA i DTG krivulja. To su T_{95} , tj. temperatura početka razgradnje pri kojoj je razgrađeno 5% mase uzorka i T_{50} , temperatura kod koje je 50% uzorka razgrađeno. Vrijednosti ovih temperatura za istraživane sustave PE-HD + MWCNT i PE-LD+MWCNT nanokompozite prikazane su na slikama 44. i 45.

Iz rezultata je vidljivo da dodatak MWCNT, u području koncentracija do 4 mas. %, znatno utječe na temperaturu početka razgradnje PE-HD, koja se povećava za oko max. 30 °C. Također, i dodatkom MWCNT matrici PE-LD temperatura početka razgradnje se povećava za oko 17 °C, što je ipak manje nego za PE-HD.



Slika 44. Grafička ovisnost temperature početka razgradnje u ovisnosti o masenom udjelu punila

Iz rezultata je također vidljivo da dodatak MWCNT više utječe na temperaturu T_{50} koja za sustav PE-HD + MWCNT koja raste u cijelom području koncentracija do maksimalno oko 14 °C, a za PE-LD + MWCNT za oko 9 °C (Slika 45). Iz rezultata se može zaključiti da dodatak punila MWCNT poboljšava toplinsku stabilnost obje polietilenske matrice matrice, ali je ovaj učinak znatno izraženiji za PE-HD. Ranija istraživanja¹¹ su pokazala da se TGA krivulje pomiču prema višim temperaturama povećanjem udjela punila MWCNT u polimernoj matrici kao što je slučaj i u ovom istraživanju. Ugljikove nanocijevčice poboljšavaju toplinsku stabilnost nanokompozita jer preuzimaju dio topline na sebe te omogućuju da se toplina ravnomjerno širi kroz cijeli uzorak i time ga čine više otpornijim na toplinsku degradaciju.



Slika 45. Grafička ovisnost temperature razgradnje 50% uzorka u ovisnosti o masenom udjelu punila

5. ZAKLJUČCI

- Dobiveni rezultati neizotermne kristalizacije upućuju da PE-HD brže kristalizira s većim udjelom kristalne faze u odnosu na PE-LD što je posljedica linearnosti PE-HD zbog čega dolazi do međusobnog pakiranja u snopove paralelnih molekula dok granatost PE-LD makromolekula ometa kristalizaciju te je ona sporija. Rezultati taljenja također pokazuju postojanje uređenijih kristalnih formi u PE-HD u odnosu na PE-LD, tj. viša je vrijednost temperature taljenja za PE-HD jer je potrebna veća energija da se razori uređenija struktura.
- Rezultati DSC analize nanokompozita PE-HD/MWCNT upućuju da dodatak MWCNT do određenog udjela ubrzava kristalizaciju PE-HD. Temperatura početka kristalizacije PE-HD se povećava s povećanjem masenog udjela MWCNT do 3 mas. % za oko 5 °C, a maksimum pika kristalizacije do 2% za oko 3 °C. Nakon ovih udjela punila dolazi do sniženja temperatura. Također, dodatak MWCNT potiče kristalizaciju PE-HD matrice što je najizraženije u sustavu s 1 mas % MWCNT nakon čega se ovaj učinak smanjuje. Rezultati taljenja ukazuju da tijekom kristalizacije u hlađenju nastaju uređenije kristalne forme te je potrebna veća temperatura da bi se kristalna struktura rastalila.
- Rezultati DSC analize nanokompozita PE-LD/MWCNT upućuju da iako se temperatura maksimuma pikova ne mijenja znatno, temperatura početka kristalizacije raste što upućuje da MWCNT ipak ubrzavaju kristalizaciju PE-LD što je najizraženije u sustavu s 3 mas. % MWCNT, nakon čega se ovaj učinak smanjuje. Male količine punila do 0,5 mas % neznatno potiču nastajanje kristalne faze, a daljnji dodatak punila ometa kristalizaciju matrice PE-LD.
- Za nanokompozitni sustav PE-HD/MWCNT entalpije kristalizacije i entalpije taljenja su sličnih vrijednosti dok su entalpije kristalizacije i entalpije taljenja za nanokompozitni sustav PE-LD/MWCNT različite što ukazuje da u fazi zagrijavanja dolazi do rekristalizacije.
- Dobiveni rezultati tijekom izotermne kristalizacije upućuju da se već dodatkom 0,5 mas % MWCNT matrici PE-HD vrijeme maksimuma pika kristalizacije znatno smanjuje za oko 3 minute, dok se daljnjim povećanjem masenog udjela MWCNT praktički i ne mijenja te se može zaključiti da dodatak punila MWCNT znatno ubrzava izotermnu kristalizaciju PE-HD.

- Rezultati istraživanja izotermne kristalizacije PE-LD pokazali su da vidljivo je da su pikovi vrlo slabo izraženi, dodatkom male količine punila vrijeme maksimuma se smanjuje, a dodatkom veće količine pik se gubi. Čistoj matrici PE-LD vrijeme maksimuma je 0,69 min, dok je za PE-LD+0,5 mas % MWCNT vrijeme maksimuma pika 0,54 min, iz čega se može zaključiti da MWCNT ubrzavaju izotermnu kristalizaciju PE-LD.
- Rezultati ispitivanja PE-LD i PE-HD na toplinsku stabilnost pokazali su da se da razgradnja PE-HD započinje na višoj temperaturi nego razgradnja PE-LD. Također je vidljivo da je cijela krivulja PE-HD na višim temperaturama, što znači da je PE-HD matrica toplinski stabilnija od PE-LD matrice. Uzrok tome je što dugi i nerazgranati lanci PE-HD lako kristaliziraju, tj. potrebna je veća temperatura, dok su u PE-LD takve strukture u manjem udjelu.
- Rezultati ispitivanja utjecaja MWCNT na toplinsku stabilnost pokazali su da dodatak MWCNT, u području koncentracija do 4 mas. %, znatno utječe na temperaturu početka razgradnje PE-HD, koja se povećava povećava za oko max. 30 °C. Također, i dodatkom MWCNT matrici PE-LD temperatura početka razgradnje se povećava za oko 17 °C, što je ipak manje nego za PE-HD.

6. LITERATURA

1. Z. Janović, Polimerizacije i polimeri, HDKI, Zagreb 1997., str.1-14., 15-28., 53-59., 451-472.
2. T. Kovačić, Struktura i svojstva polimera, sveučilišni udžbenik, Kemijsko-tehnološki fakultet Sveučilišta u Splitu, 2010., str.8-51, 52-73., 201-213.
3. Brydson, J. A., Plastics materials, Butterworth-Heinemann; 7 edition,1999., str. 433 – 435.
4. Ivanković M., Polimerni nanokompoziti, Polimeri **28** (2007), str. 156-167.
5. Lučić Blagojević S., Polimerni nanokompoziti, Interna skripta, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb, 2012., str.103.
6. Andrews R., Weisenberg M.C., Carbon nanotube polymer composites, Current Opinion in Solid State and Materials Science 8 (2004), str. 31–37.
7. Xiang D., Harkin in-Jones E., Linton D., Processability, structural evolution and properties of melt processed biaxially stretched HDPE/MWCNT nanocomposites, *RSC Advances*, September 2014.
8. Sarfraz H. Abbasi, Ibnelwaleed A. Hussein, M. Anwar Parvez, Nonisothermal Crystallization Kinetics Study of LDPE/MWCNT Nanocomposites: Effect of Aspect Ratio and Surface Modification, wileyonlinelibrary.com, 2010., str.291-298.
9. Kodjie S.L., Li L., Li B., Cai W., Li C.Y., Keating M., Morphology and Crystallization Behavior of HDPE/CNT Nanocomposite, Journal of Macromolecular Science, Part B: Physics, vol.45, no2., 2006., str. 231–245
10. Duplančić I., Krnić N., Materijali 3, Interna skripta, Fakultet elektrotehnike, strojarstva i brodogradnje, Split, 2009., str.113
11. Zicans J., Merijs Meri R., Ivanova T., Biteniek J., Maksimov R., Vasile C, Musteata V.E., Structure, elastic and electrical properties of polyethylene (PE) / carbon nanotube (CNT) nanocomposites, ECCM15, 15TH European conference on composite materials, Venice, Italy, 24-28 June 2012., str.1-8.

ŽIVOTOPIS

OSOBNI PODACI

Ime i prezime	Dina Schlosser
Adresa	Držičeva 68, 10 000 Zagreb
Mobitel	0989036443
Elektronička pošta	dina.sch@hotmail.com
Državljanstvo	Hrvatsko
Datum rođenja	12. 2. 1992.

ŠKOLOVANJE

Datum	2006.-2010.
Mjesto	Zagreb., Avenija Dubrovnik 36
Ustanova	4.Gimnazija

Datum	2010.-2016..
Mjesto	Zagreb., Trg Marka Marulića 19
Ustanova	Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije
Zvanje	Sveučilišna prvostupnica primijenjene kemije

OSOBNJE VJEŠTINE I KOMPETENCIJE

Materinji jezik	Hrvatski
-----------------	----------

Strani jezici

Jezik	Engleski
Govori	Da
Piše	Da
Čita	Da
Jezik	Njemački
Govori	Da
Piše	Da
Čita	Da

Računalne vještine i kompetencije	Poznavanje MS Worda i MS Excela
-----------------------------------	---------------------------------