

Polimerni nanokompoziti na osnovu grafena

Delač, Vanessa

Undergraduate thesis / Završni rad

2021

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:149:833932>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2024-11-26**



Repository / Repozitorij:

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



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE
SVEUČILIŠNI PREDDIPLOMSKI STUDIJ

Vanessa Delač

ZAVRŠNI RAD

Zagreb, rujan 2021.

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

Kandidatkinja Vanessa Delač

Predala je izrađen završni rad dana: 21. rujna 2021.

Povjerenstvo u sastavu:

Prof. dr. sc. Sanja Lučić Blagojević, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Sveučilište u Zagrebu

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

Dr. sc. Iva Movre Šapić, predavačica, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Sveučilište u Zagrebu

Doc. dr. sc. Zvonimir Katančić, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Sveučilište u Zagrebu, zamjena

povoljno je ocijenilo završni rad i odobrilo obranu završnog rada pred povjerenstvom u istom sastavu.

Završni ispit održat će se dana: 24. rujna 2021.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE
SVEUČILIŠNI PREDDIPLOMSKI STUDIJ

Vanessa Delač

POLIMERNI NANOKOMPOZITI NA OSNOVI GRAFENA

ZAVRŠNI RAD

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

Članovi ispitnog povjerenstva:

prof. dr. sc. Sanja Lučić Blagojević

prof. dr. sc. Mirela Leskovic

dr. sc. Iva Movre Šapić

Zagreb, rujan 2021.

Zahvaljujem mentorici prof. dr. sc. Sanji Lučić Blagojević na predloženoj temi, stručnom vodstvu, pomoći prilikom izrade ovog završnog rada i razumijevanju.

Od srca najveće hvala mojoj obitelji koja mi je pružila neizmjernu pomoć i podršku u svakom trenutku mog školovanja i života.

SAŽETAK

Polimerni nanokompoziti hibridni su organsko-anorganski materijali kojima je najmanje jedna dimenzija punila manja od 100 nm. Postoje različite vrste punila, a jedno od njih je i grafen, dvodimenzionalan atomski kristal koji zahvaljujući svojim izvanrednim svojstvima sve češće pronalazi svoje mjesto u naprednim materijalima i tehnologijama.

U ovome su radu iznesana dosadašnja saznanja o utjecaju grafena na svojstva polimernih materijala. Proučavao se utjecaj grafena na mehanička svojstva, električnu i toplinsku vodljivost, toplinsku stabilnost, gorivost te propusnost polimernih materijala. Dodatkom grafena dolazi do porasta Youngovog modula elastičnosti i vlačne čvrstoće, porasta električne vodljivosti zbog stvaranja vodljive mreže te porasta toplinske vodljivosti. Najveći naglasak u istraživanju toplinske vodljivosti nanokompozita na bazi grafena ili s ugljikovim nanočesticama je na kompozitima s epoksidnom matricom zbog postignutih značajnih poboljšanja toplinske vodljivosti. Dodatak grafena u polimernu matricu utječe i na toplinsku stabilnost te gorivost. Smanjenje gorivost je vrlo poželjno svojstvo za mnoge primjene, a do njega dolazi zbog stvaranja barijernog učinka na površini polimera što smanjuje razmjenu topline i mase između plina i kondenzirane faze te štite materijal od daljnjeg izgaranja. Nadalje, dodatak grafena utječe i na propusnost polimernih materijala. Do smanjenje propusnosti dolazi zbog nastajanja mreže slojeva grafena te posljedično molekula koja difundira mora preći duži put u odnosu na put koji bi morala proći ukoliko nanopunilo ne bi bilo prisutno.

Tijekom posljednjeg desetljeća, interes za nanokompozite je porastao kako u znanosti tako i u industriji zbog niže cijene te značajnog poboljšanja svojstva konvencionalnih polimera dodatkom male količine nanoaditiva.

Ključne riječi: polimerni nanokompoziti, grafen, električna vodljivost, toplinska vodljivost, propusnost, gorivost, mehanička svojstva, toplinska stabilnost

ABSTRACT

Polymer nanocomposites are hybrid organic-inorganic materials with at least one dimension of the filler phase less than 100 nm. There are many different types of fillers, and one of them is graphene, a two dimensional atomic crystal which, thanks to its extra ordinary properties, is increasingly finding its place in modern technologies.

To date findings of graphene influence on polymer properties have been presented in this thesis. The influence of graphene on mechanical properties, electric and heat conductivity, heat stability, burning properties and permeability has been studied. By adding graphene, an increase of Young's modulus of elasticity and tensile strength is obtained, increase in electrical conductivity due to creation of conductive net as well as increase in heat conductivity. The biggest emphasis in heat conductivity research of graphene based nanocomposite is on epoxy matrix composites due to significant heat conductivity increase achieved. Adding graphene to polymer matrix affects also heat stability and flammability properties. Decrease of flammability is a very desirable property in many applications and is achieved by creating barrier effect on polymer surface which reduces heat exchange between gas and condensed phase thus protecting the material from further burning. In addition, adding graphene affects also the permeability of polymers. Decrease of permeability is caused by the creation of net of graphene layers causing the diffusing molecule to pass a longer path compared to a path with no nanofiller present.

Over the last decade, interest in nanocomposites has increased in both science and industry due to lower cost and significant improvement in the properties of conventional polymers by the addition of a small amount of nanoadditives.

Keywords: polymer nanocomposites, graphene, electrical conductivity, thermal conductivity, permeability, flammability, mechanical properties, thermal stability

SADRŽAJ

1.UVOD	1
2.TEORIJSKI DIO.....	2
2.1. Polimerni materijali	2
2.1.1. Podjela polimernih materijala	3
2.1.1.1. Podjela polimera prema vrsti ponavljanih jedinica	3
2.1.1.2. Podjela polimera s obzirom na vrstu lanca	4
2.1.1.3. Podjela polimera s obzirom na primjenska svojstva	4
2.1.2. Struktura polimernih molekula (konformacija i konfiguracija).....	5
2.1.2.1. Konfiguracije	5
2.1.2.2. Konformacije	7
2.1.2.2.1. Statističke, savitljive konformacije.....	7
2.1.2.2.2. Ukružene, nesavitljive konformacije.....	8
2.1.3. Nadmolekulska struktura polimera	9
2.2. Nanopunila	11
2.2.1. Vrste punila	11
2.2.1.1. Slojevita nanopunila.....	11
2.2.1.2. Nanovlakna i nanočestice	13
2.2.1.3. Istoosna punila	16
2.2.1.4. Kvantne točke	17
2.2.2. Grafen	21
2.2.2.1. Struktura i svojstva grafena	21
2.2.2.2. Vrste grafena	23
2.2.2.3. Sinteza grafena	25
2.2.2.4. Površinska funkcionalizacija grafena	29
2.2.2.5. Primjena grafena.....	31
2.3. Polimerni nanokompoziti.....	33
2.3.1. Razlike između mikro i nanokompozita	34
2.3.1.1. Razlika u veličini čestica punila	34
2.3.1.2. Veličina međupovršine	34
2.3.1.3. Razlike u morfologiji kompozita	36
2.3.1.4. Udio matrice u međufaznom sloju	37
2.3.2. Sinteza polimernih nanokompozita.....	37

2.3.2.1. Priprava nanokompozita postupkom iz otopine	38
2.3.2.2. Priprava nanokompozita postupkom iz taline	38
2.3.2.3. Priprava nanokompozita procesom in situ polimerizacije	39
2.3.3. Svojstva polimernih nanokompozita	41
2.3.3.1. Kristalna struktura polimera	41
2.3.3.2. Mehanička svojstva	42
2.3.3.3. Propusnost	45
2.3.3.4. Toplinska stabilnost	45
2.3.3.5. Gorivost	45
2.3.3.6. Električna svojstva	46
2.3.3.7. Optička svojstva	47
3. PREGLEDNI DIO	48
3.1. Svojstva sustava polimer-grafen	48
3.1.1. Mehanička svojstva sustava polimer – grafen	48
3.1.1.1. Utjecaj broja slojeva grafena na mehanička svojstva	49
3.1.1.2. Utjecaj defekata grafena na mehanička svojstva	50
3.1.1.3. Utjecaj veličine grafena na mehanička svojstva	50
3.1.1.4. Poboljšanje mehaničkih svojstava funkcionalizacijom grafena	51
3.1.2. Električna svojstva sustava polimer – grafen	54
3.1.2.1. Utjecaj broja slojeva grafena na električna svojstva	54
3.1.2.2. Utjecaj defekata grafena na električna svojstva	55
3.1.2.3. Utjecaj veličine grafena na električna svojstva	56
3.1.2.4. Utjecaj koncentracije grafena na električna svojstva	57
3.1.2.5. Utjecaj različitih grafenskih punila na električna svojstva	58
3.1.3. Toplinska vodljivost sustava polimer – grafen	59
3.1.4. Toplinska stabilnost sustava polimer – grafen	61
3.1.5. Gorivost sustava polimer – grafen	63
3.1.6. Propusnost sustava polimer – grafen	66
3.2. Morfologija sustava polimer - grafen	68
4. ZAKLJUČAK	70
5. LITERATURA	72

1.UVOD

Polimeri su visokomolekulni spojevi sastavljeni od velikog broja atomskih skupina povezanih kemijskim (kovalentnim) vezama. Razvojem tehnologije tradicionalni polimerni materijali više ne zadovoljavaju potrebe čovječanstva te smo primoreni tražiti nove. S ciljem poboljšavanja njihovih svojstava dodaju se punila, a razlikujemo mikro i nanopunila. Osnovne razlike između nanokompozita i mikrokompozita proizlaze iz razlika u veličini čestica punila, veličini međupovršine, morfologiji kompozita i udjelu matrice u međufaznom sloju.

Nanokompoziti su se intenzivnije počeli istraživati 90-ih godina 20. stoljeća zbog niže cijene te značajnog poboljšanja mehaničkih svojstva konvencionalnih polimera dodatkom male količine nanoaditiva. Polimerni nanokompoziti zbog svojih izvanrednih svojstava imaju golemi tržišni potencijal, no njihova masovna proizvodnja i komercijalizacija je i dalje velik izazov jer dispergiranoš nanočestica i kompatibilnost s matricom predstavljaju velik problem.

Punila koja se najčešće koriste u polimerima su slojevita punila, nanočestice i nanovlakna, istoosna nanopunila i kvantne točke. Grafen se kao punilo zbog svojih izvanrednih svojstava sve češće koristi.

Cilj ovoga rada je upoznavanje sa strukturom, pripravom i svojstvima sustava polimer/grafen te pregled rezultata istraživanja svojstava na koje dodatak grafena ima znatan učinak. Poseban naglasak stavljen je na dostignuća koja uključuju mehaničkih svojstava, električnu i toplinsku vodljivost, toplinsku stabilnost, zapaljivost i propusnost na plinove.

2. TEORIJSKI DIO

2.1. Polimerni materijali

Polimeri su visokomolekulni spojevi sastavljeni od velikog broja atomskih skupina povezanih kemijskim (kovalentnim) vezama. Prema IUPAC-ovoj (engl. International Union of Pure and Applied Chemistry) definiciji, polimeri se sastoje od dugih, savitljivih makromolekula koje stalno mijenjaju oblik i ne sadrže određen, za svaku polimernu vrstu jednak 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.

Broj ponavljanih jedinica polimerne molekule naziva se stupanj polimerizacije, DP, (engl. degree of polymerization), pa njegov produkt s molekulnom masom ponavljane jedinice (M_0) tvori molekulnu masu polimera (M_n):



$$\overline{M}_n = \overline{DP} M_0 \quad \text{odnosno} \quad \overline{DP} = \frac{\overline{M}_n}{M_0}$$

Polimeri s malim stupnjem polimerizacije obično su viskozne kapljevine ili lako taljive krutine, lako su topljivi i nazivaju se oligomerima. Polimeri s većim stupnjem polimerizacije i molekulnim masama većim od 10 000 otapaju se uz prethodno bubrenje i općenito stvaraju čvrste filmove ili vlakna.

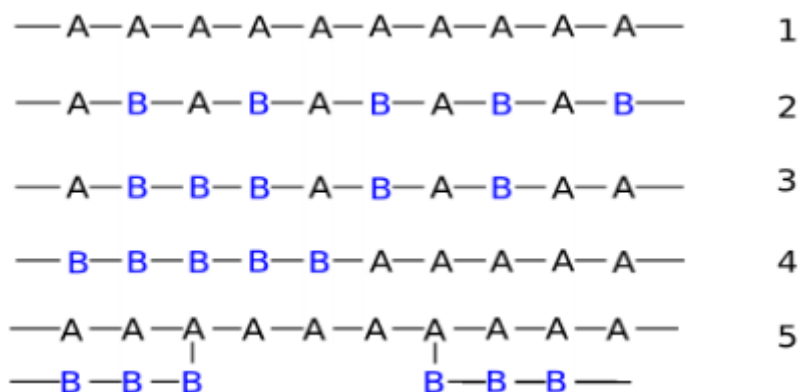
Polimeri su pretežito organskog podrijetla i sastoje se uglavnom od ugljika, vodika, kisika, dušika i sl. Rijetko sadrže i anorganske elemente kao B, Si, P, S, F i Cl pa ovisno o njihovom udjelu mogu biti poluorganski ili potpuno anorganski polimeri. Anorganski polimeri ne sadrže ugljikove atome već su građeni od makromolekula koje sadrže anorganske temeljne lance i bočne skupine. Polimeri se dobivaju procesima polimerizacije i u manjem opsegu, modifikacijama prirodnih makromolekulnih tvari. Polimerizacija je kemijska reakcija kojom niskomolekulni spojevi, monomeri, međusobnim povezivanjem kovalentnim vezama stvaraju polimere, tvari vrlo velikih molekulnih masa i dimenzija.

2.1.1. Podjela polimernih materijala ¹

Polimerni materijali razvrstani su u nekoliko skupina. S obzirom na podrijetlo mogu biti prirodni i sintetski. Prirodne polimere pronalazimo u prirodi, a to su svila, kaučuk, škrob, celuloza te mnogi drugi. U prirodne polimere spadaju i biopolimeri, prirodni polimeri od kojih su izgrađeni živi organizmi (hormoni, nukleinske kiseline, bjelančevine). Sintetski polimeri se dijele u nekoliko podskupina. Prema reakcijskom mehanizmu nastajanja dijele se na stupnjevite i lančane, prema vrsti ponavljanih jedinica na homopolimere i kopolimere te prema oblicima makromolekula na linearne, granate, umrežene i trodimenzionalne.

2.1.1.1. Podjela polimera prema vrsti ponavljanih jedinica

Polimeri se prema vrsti ponavljanih jedinica mogu podijeliti na homopolimere i kopolimere. Homopolimeri se sastoje od makromolekula kemijski istovrsnih ponavljanih jedinica, dok se kopolimeri sastoje od dvije ili više vrsta ponavljanih jedinica. Svojstva kopolimera ovise o kemijskoj prirodi i udjelu pojedinih monomera te njihovom rasporedu uzduž lanaca makromolekula. Ovisno o rasporedu ponavljanih jedinica, razlikuju se četiri vrste kopolimera: alternirajući, statistički, blok-kopolimer te cijepljeni kopolimer (*Slika 1*).

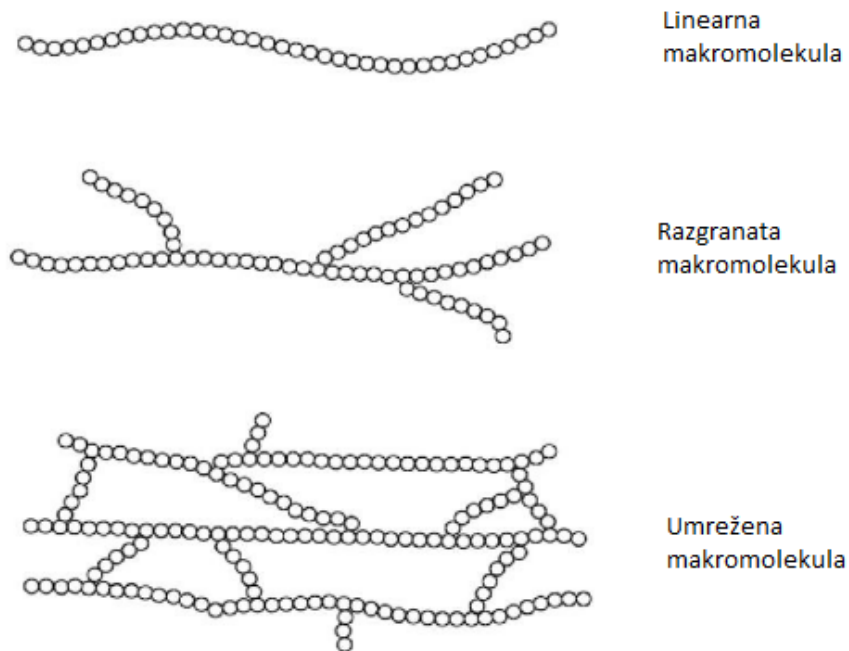


Slika 1. Shematski prikaz homopolimera (1) i kopolimera: 2-alternirajući, 3-statistički, 4-blok-kopolimer, 5- cijepljeni kopolimer ¹.

Kao što je vidljivo sa *Slike 1*, alternirajući se kopolimer sastoji od različitih monomera određenog naizmjeničnog rasporeda, dok se statistički kopolimer sastoji od različitih monomera koji su proizvoljno raspoređeni unutar polimernog lanca. Blok-kopolimer se sastoji od blokova monomera koji su naizmjenično raspoređeni duž lanca, a cijepljeni kopolimeri nastaju cijepljenjem jednog homopolimera na lanac drugog homopolimera.

2.1.1.2. Podjela polimera s obzirom na vrstu lanca

S obzirom na vrstu lanaca, polimeri se dijele na linearne, razgranate i umrežene. Linearni se polimer sastoji od jednog kontinuiranog lanca ponovljenih jedinica koji se naziva kralježnica lanca. Ključna razlika između razgranatih i umreženih polimera je ta što razgranate molekule polimera imaju bočne lance koji su pričvršćeni na okosnicu polimera, dok umreženi polimerni materijali imaju veze između glavnih polimernih molekula. Podjela polimera s obzirom na vrstu lanca prikazana je na **Slici 2**.



Slika 2. Podjela polimera s obzirom na vrstu lanca ¹.

2.1.1.3. Podjela polimera s obzirom na primjenska svojstva

S obzirom na primjenska svojstva, polimere možemo podjeliti na :

1. poliplaste (plastični materijali): plastomeri (termoplastične mase) i duromeri (termoplastične reaktivne mase)
2. elastomere
3. vlakna
4. premazi, ljepila, veziva, funkcionalni polimere itd.

2.1.2. Struktura polimernih molekula (konformacija i konfiguracija)

Polimeri su uglavnom građeni od ugljikovih atoma te oni uveliko utječu na njihovu strukuru. Ugljikov je atom tetraedarskog oblika s tri ekvivalentne sp^3 orbitale pod kutom od 109° . Mogućnost rotacije oko jednostruke C-C veze omogućuje neizmjeran broj konformacija, a najstabilnija je ona u kojoj je potencijalna energija najmanja.

Oblik molekule određen je prostornim razmještajem atoma, a polimerne molekule zbog svoje makromolekulne prirode imaju velik broj strukturnih prostornih oblika. Makromolekule su najčešće lančane strukture jer se sastoje od niza povezanih ponavljanih jedinica, a položaj atoma u molekulama određen je njihovim prostornim razmještajem ili stereoizomerima. Prostorni razmještaj polimernih molekula uključuje strukture koje se razlikuju prema konfiguraciji i konformaciji. Konfiguracija makromolekule definira prostorni razmještaj skupina atoma oko jednog ugljikovog atoma, a pojam konformacije oblik cijele molekule.

2.1.2.1. Konfiguracije ²

Pojam konfiguracija uključuje prostorni razmještaj skupina atoma oko jednog ugljikovog atoma, kemijsku strukturu ponavljanih jedinica te redoslijed i način vezanja ponavljanih jedinica. Kod makromolekula postoje četiri hijerarhijske razine strukturiranja a to su konfiguracija ponavljane jedinice, bliski konfiguracijski poredak, daleki konfiguracijski poredak te konfiguracija makromolekula kao cjeline. Različitost konfiguracija dovodi do razlika u fizičkim svojstvima polimera.

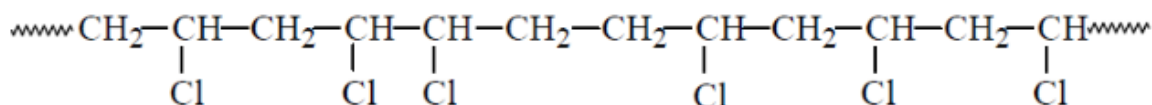
Konfiguracija ponavljane jedinice definira u prvom redu konfiguraciju bočnih skupina (primjerice orto-ili para-izomeri), ali za složenije ponavljane jedinice treba definirati i konfiguraciju skeletnih atoma koji čine okosnicu makromolekulnog lanca. Konfiguracija ponavljane jedinice pokazuje u kojoj se mjeri ponavljana jedinica razlikuje od monomera.

Bliski konfiguracijski poredak opisuje vezu između susjednih ponavljanih jedinica. Moguće su regularne i neregularne veze kao konfiguracijske strukture.

Regularne veze predstavljaju pravilan poredak ponavljanih jedinica uzduž lanca makromolekule. Polimeri s regularnim vezama nazivaju se regularni ili pravilni polimeri. Vezivanje se manifestira kao 1,3-struktura, tj. struktura „glava-rep“ ili 1,2-, 1,4- struktura, tj. struktura „glava-glava“, odnosno „rep-rep“.

polimeri s takvim makromolekulama odlikuju većim stupnjem kristalnosti, većom gustoćom, višim talištem i boljim mehaničkim svojstvima u odnosu na neregularne polimere.

Neregularne veze se pojavljuju ako se u nekom dijelu polimernog lanca s određenim tipom veza („glava-rep“ ili „glava-glava“) pojavi druga vrsta veze. Time se remeti redosljed ponavljanih jedinica lanca. Polimeri s takvim nepravilnim vezama nazivaju se nepravilnim polimerima. Neregularnu strukturu posjeduju pretežito razgranati polimer kao što je poli(vinil-klorid).



Slika 4. Neregulirani poli(vinil-klorid).

Daleki konfiguracioni poredak opisuje konfiguraciju znatnih dijelova makromolekule sastavljenih od nekoliko desetina pa i stotina ponavljanih jedinica, dok konfiguracija makromolekule kao cjeline opisuje opći izgled makromolekule (linearnost, granatost, itd.).

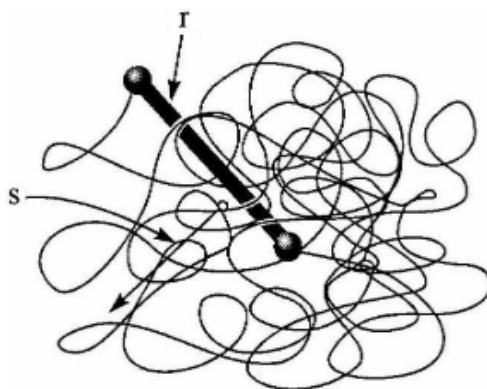
2.1.2.2. Konformacije

Pojam konformacije odnosi se na oblik cijele molekule. Toplinska gibanja ili sekundarne veze mogu izazvati promjenu oblika molekule, rotacijom C-C veze, bez kidanja kemijskih veza. Rotacija je zapravo zakretanje jednog dijela molekule u odnosu na drugi. Mogućnost rotacije oko jednostrukih C-C veza omogućuje polimernim molekulama gotovo neizmjeran broj konformacija. Međutim, te različite konformacije nisu energijski ravnopravne, pa je većina makromolekula pretežito u samo jednoj ili u malom broju konformacija. Stabilan oblik makromolekule je onaj u kojem je potencijalna energija minimalna. Ostale konformacije su nestabilne i predstavljaju samo prijelazni oblik iz jedne stabilne konformacije u drugu ¹.

2.1.2.2.1. Statističke, savitljive konformacije

Rotacija C-C veza može biti ograničena zbog strukturnih posebnosti kao npr. kod granatih i umreženih molekula i makromolekula s krutim aromatskim ili heterocikličkim ponavljanim jedinicama. Međutim, linearne makromolekule imaju vrlo veliku slobodu gibanja oko jednostrukih veza ograničenu ponajviše tetraedarskom strukturom ugljikovog atoma koja uvjetuje određene energijski povoljnije pravce gibanja. U realnim sustavima dolazi i do

steričkih smetnji među segmentima unutar makromolekule, posebice međumolekulnim utjecajima, tako da molekula zauzima konformacijski oblik u kojem se postiže maksimalna entropija. Taj oblik je u većini slučajeva statistički najvjerojatniji, neodređen oblik, zvan statistička konformacija, koje se zbog oblika naziva i statističko klupko (*Slika 5*). U statističkoj konformaciji javlja se velik broj polimera pretežito u čvrstom, amorfnom stanju kao i u otopinama. Važna veličina koja određuje oblik statističke konformacije je udaljenost krajeva lanaca makromolekula, obično označena slovom r . Volumen je karakteriziran polumjerom vrtnje statističkog klupka s . Zbog molekularnog gibanja, osobito izraženog pri višim temperaturama ili otopinama, udaljenost krajeva i polumjer vrtnje zaskupinu makromolekula istog stupnja polimerizacije, odnosno monodisperznog uzorka, stalno se mijenjaju ².



Slika 5. Konformacija statističkog klupka ².

2.1.2.2.2. Ukručene, nesavijljive konformacije

Konformacije s određenim kutem rotacije oko jednostrukih veza su ukružene, štapićaste konformacije. Sintetski polimeri poput poliestera i poliamida javljaju se u stabilnoj ispruženoj konformaciji ako su ograničeni u rotaciji jednostrukih veza zbog krutih, uobičajeno aromatskih ponavljanih jedinica i/ili s jakim sekundarnim međumolekulnim vezama. Nastajanje tih konformacija pospješeno je jakim vodikovim vezama između -CO i -NH skupina susjednih makromolekula. Veći broj vodikovih veza, kao i prisutnost aromatskih struktura u molekulama poliamida smanjuju njihovu savitljivost, a povećavaju krutost. Zamjenom vodikovih atoma s drugim, voluminoznim skupinama, u ponavljanim jedinicama makromolekule, dolazi do znatnog narušavanja planarne strukture i stvaranja novih, energijski povoljnijih rotacijskih kuteva veza. Najmanje steričke smetnje i najstabilniji prostorni razmještaj, uz minimum potencijalne energije međudjelovanja bočnih

skupina kod većine vinilnih, strukturom sličnih polimera i posebno kod polimera u izotaktnoj konformaciji postiže se kad njihove molekule poprime spiralni, helikoidalni oblik odnosno konformaciju uvijanjem oko smjera protezanja. Ovisno o vrsti i veličini supstituenata moguć je čitav niz spiralnih konformacija ¹.

2.1.3. Nadmolekulska struktura polimera ^{1,2}

Nadmolekulna struktura općenito je struktura sastavljena od strukturnih elemenata većeg reda u odnosu na atome u molekularnoj strukturi. Ona nastaje kao rezultat prostornog uređivanja molekula zbog međumolekulnih privlačnih sila. Morfologija makromolekula posljedica je različitih nadmolekulnih struktura polimera. S obzirom na nadmolekulnu strukturu polimeri mogu biti amorfni, semikristalični i orijentirani (*Slika 6*).

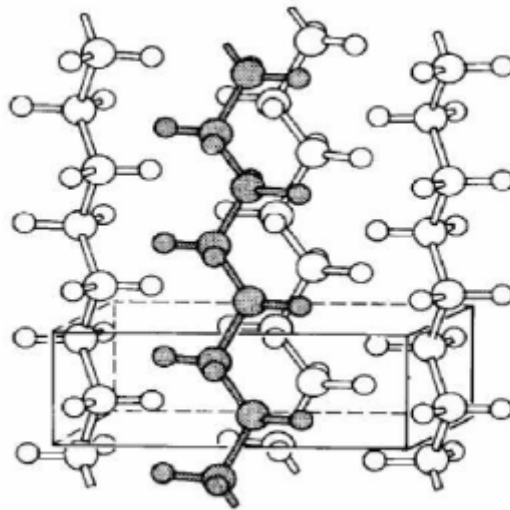


Slika 6. Podjela polimera s obzirom na nadmolekulsku strukturu.

Amorfni polimeri imaju nesređenu strukturu, dakle nema geometrijske pravilnosti u rasporedu molekulskih lanaca. Amorfni čvrsti polimeri pojavljuju se u staklastom ili gumastom stanju ukoliko su im makromolekulni lanci poprečno povezani. Kristalni polimeri postaju amorfni iznad tališta. Uobičajeno je da se makromolekule u amorfnom stanju opisuju modelom statističkog klupka, tj. kao skup manje ili više isprepletenih makromolekula. Nadmolekulna struktura amornih polimera još uvijek nije do kraja razjašnjena.

U kristalnim polimerima postoji određeni stupanj sredečnosti molekulskih lanaca u prostoru. Konformacija velike geometrijske pravilnosti, te postojanje konfiguracijski regularnih makromolekula uvjetuju mogućnost stvaranja kristalnih polimera. Na mogućnost nastajanja kristalnih područja utječu i međumolekulna privlačenja. Što su jače sekundarne veze u linearnim makromolekulama, to je i veća sklonost prema stvaranju uređenih kristalnih područja, osobito pri hlađenju iz taljevine. Kao primjer linearne molekule koja ima sklonost

međusobnom pakiranju je polietilen. Elastičnost njegovih molekula omogućuje zauzimanje pogodnih konformacija za proces kristalizacije. Međutim, većina polimera ima ili amorfnu strukturu ili djelomično kristaličnu strukturu. Polimeri ove druge vrste se nazivaju semikristalični, a imaju naizmjenično amorfnu, odnosno kristaličnu strukturu molekulskih lanaca. Omjer kristalne prema amorfnoj fazi i struktura tih područja određuju većinu polimernih svojstava. Veći udio kristalne faze povećava gustoću, tvrdoću, čvrstoću i postojanost prema otapalima, a veći udio amorfne faze povećava elastičnost i olakšava preradljivost.



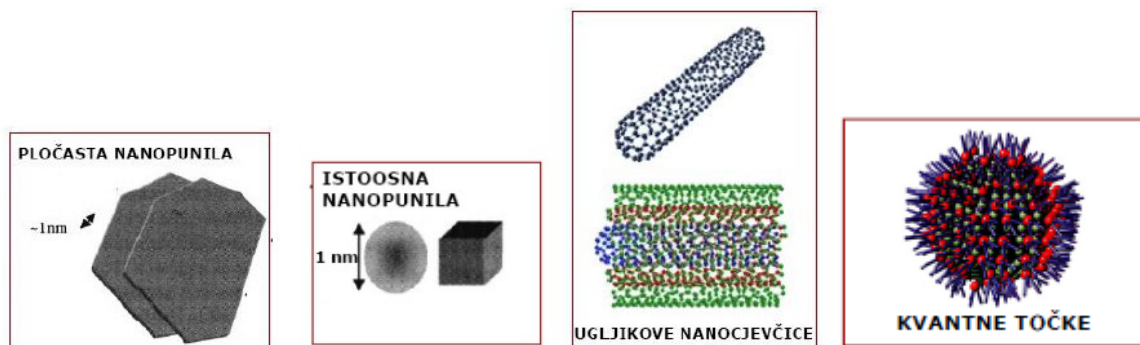
Slika 7. Uređenost polimernih lanaca u kristalima polietilena

Djelovanjem rastezne sile, makromolekulni lanci se poravnavaju u smjeru djelovanja naprezanja što se referira kao orijentacija. Veća rastezna čvrstoća i krutost molekula, te anizotropija mehaničkih svojstava uzrokovani su molekulnom orijentacijom. Ta su svojstva povoljna pri proizvodnji sintetskih vlakana i filmova, dok kod postupaka prešanja predstavljaju problem. Orijentacija amorfni polimera događa se jednostavnim preuređivanjem statističkih klupčastih makromolekula, dok je kod kristalnih i kristalastih polimera mehanizam orijentacije puno kompleksniji, te se kristaliti mogu orijentirati ili čak potpuno strukturno preurediti.

2.2. Nanopunila ³

2.2.1. Vrste punila

Polimerni nanokompoziti su materijali kojima je najmanje jedna dimenzija punila manja od 100 nm. O vrsti punila koje se upotrebljava ovise mnoga svojstva dobivenog polimernog nanokompozita. Punila koja se najčešće koriste u polimerima su slojevita punila, nanočestice i nanovlakna, istoosna nanopunila i kvantne točke (*Slika 8*). Ono što je zajedničko svima njima je modifikacija koju je potrebno provoditi kako bi se mogao ispuniti njihov puni potencijal.



Slika 8. Vrste punila

2.2.1.1. Slojevita nanopunila

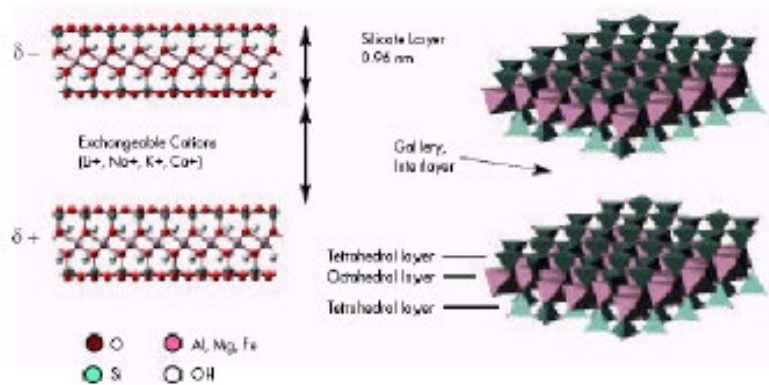
Najvažnije skupine pločastih (slojevitih) nanopunila su: slojeviti silikati s filosilikatima ili smektičnom glinom kao najvažnijem skupinom, slojevite silikatne kiseline te slojeviti dvostruki hidroksidi.

Slojeviti silikati su prirodni anorganski materijali čija se kristalna struktura sastoji od:

- tetraedarskih listova – Si atom okružen s 4 atoma kisika
- oktaedarskih listova – Al okružen s 8 atoma kisika

Najvažnija skupina slojevitih silikata su filosilikati koji se sastoje od dva lista silicijevih tetraedara između kojih je umetnut jedan list aluminijevih oktaedara (struktura 2:1). Širina jedinične slagaline je 1 nm, a tetraedarski listovi su okrenuti vrhovima prema oktaedrima tako da dijele kisikove atome. Nanokompozit sa slojevitim nanopunilima dobiva se raslojavanjem jediničnih slagalina (slojeva) filosilikata.

Montmorilonit (MMT) strukture $M_x(Al_{4-x}Mg_x)Si_8O_{20}(OH)_4$ najznačajnije je slojevito nanopunilo (*Slika 9*) koje pripada skupini prirodnih smektičnih glina.



Slika 9. Struktura montmorilonita

Zbog izomorfne zamjene Al^{3+} s Mg^{2+} svaka jedinična slagalina ima negativan naboj kojega kompenziraju kationi (Li^+ , Na^+ , K^+ , Ca^{2+}) koji se nalaze u međusloju. Upravo su kationi zaslužni za mogućnost razdvajanja u slojeve koji imaju debljinu reda veličine nanometra. Slojevi su međusobno povezani slabim elektrostatskim interakcijama što omogućuje ulazak vode i drugih polarnih tvari između slojeva i ekspanzije rešetke.

Uz montmorilonit, najčešće korištena slojevita nanopunila su hektorit i saponit.

Prednosti slojevitih punila su veliki omjer dimenzija širine i dužine jedinične slagaline te jedinstvena svojstva interkalacije i eksfolijacije u listiće širine 1 nm savršene kristalne strukture. Nedostatak slojevitih punila je veća ili manja sklonost aglomeraciji ovisno o vrsti slojevitog silikata. Slojevita punila su polarne prirode i kao takva mješljiva su samo s polarnim polimerima što je ujedno i njihov najveći nedostatak. Upravo zbog toga, nužno je provoditi organsku modifikaciju slojevitih punila.

Organska modifikacija slojevitih punila temelji se na izmjeni alkalijskih kationa koji se nalaze u međusloju s organskim površinski aktivnim kationima (alkil amonijevim ili alkil sulfonijevim). Modifikacija se provodi u dvije faze. Prva faza uključuje bubrenje slojevitog nanopunila u vodi, a druga faza izmjenu anorganskih s organskim kationima (*Slika 10*).



Slika 10. Organska modifikacija slojevitih punila

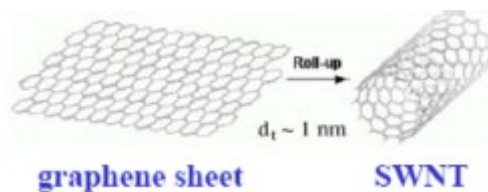
Provođenjem organske modifikacije slojevitih punila snižava se površinska energija punila, poboljšava se kvašenje s polimernom matricom, povećava se međuslojni razmak, mogu se osigurati funkcionalne skupine koje reagiraju s polimernom matricom ili iniciraju polimerizaciju monomera.

2.2.1.2. Nanovlakna i nanočestice

Nanovlakna i nanočestice su punila u obliku vlakana i cjevčica koje imaju promjer manji od 100 nm, a omjer dimezija duljine i promjera $l/d = 100 - 10^6$ (nanocjevčice). Najvažnije punilo iz ove skupine su ugljikove nanocjevčice koje su proizvedene i karakterizirane 90-ih godina 20. stoljeća.

Ugljikove nanocjevčice dijelimo na ugljikove nanočestice s jednom stijenkom (SWNT - engl. Single-walled nanotubes) i ugljikove nanocjevčice s više stjenki (MWNT – engl. Multi-walled nanotubes).

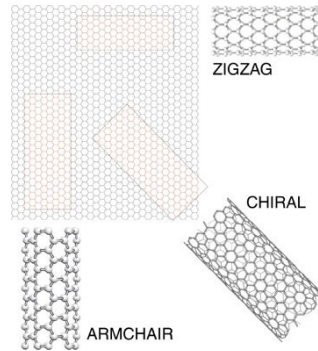
Osnovna struktura obje skupine nanocjevčica izvodi se iz planarne strukture grafena (koji izgrađuje grafit). Izolirani list grafena izgrađen je od sp^2 hibridiziranih ugljikovih atoma. Nanocjevčice s jednom stijenkom mogu se zamisliti kao grafenski listići smotani u cilindar bez rubova (**Slika 11**). Heksagonalna simetrija ugljikovih atoma u planarnoj grafitnoj plohi je iskrivljena jer je rešetka zakrivljena i mora se poklapati duž rubova da bi se stvorio savršeni cilindar. To vodi spiralnom (heliksnom) rasporedu ugljikovih atoma.



Slika 11. Molekulska struktura nanocjevčice s jednom stijenkom.

Nanocjevčice s jednom stijenkom sastoje se od jednog sloja grafenskog cilindra gdje je promjer nanocjevčica od 1 do 2 nm. One se dijele (*Slika 12*) na:

- a) akiralne nanocjevčice: (n,0) - "cik cak" (engl. zigzag)
(n,n) - "naslonjača" (engl. armchair)
- b) kiralne nanocjevčice



Slika 12. Vrsta ugljikovih nanocjevčica s jednom stijenkom

Zbog postojanja delokaliziranih π veza izvan i unutar površine stjenke, cjevčice uspostavljaju van der Waalsove interakcija s drugim molekulama ili međusobno te dolazi do spontanog agregiranja SWNT u kristalne snopove (engl. ropes) koji mogu sadržavati od nekoliko do stotine cjevčica. Tada se govori o supramolekulskoj strukturi nanocjevčica. Ovaj spontani proces predstavlja veliki problem u području nanokompozita.

Nanocjevčice s više stijenki (engl. Multi-walled nanotubes – MWNT) sastoje se od dva ili više koncentričnih cilindričnih slojeva grafena (jedan sloj grafita) koaksijalno smještenih oko centralne šuplje sredine s međuslojnim razmakom kao u grafitu 0.34 nm.

Simulacije pokazuju da se visoko deformirane nanocjevčice reverzibilno zakreću u različite morfološke strukture uz naglo oslobađanje energije. Deformiranjem nanocjevčice postaju stanjene, iskrenute i svinute. Navedene deformacije (na savijanje, uvijanje) su reverzibilne. Nanocjevčice podnose velika izduženja (40%) bez znakova pucanja. Ovakva svojstva predstavljaju prednost jer sprječavaju pucanje nanocjevčica koje se može dogoditi tijekom prerade kompozita.

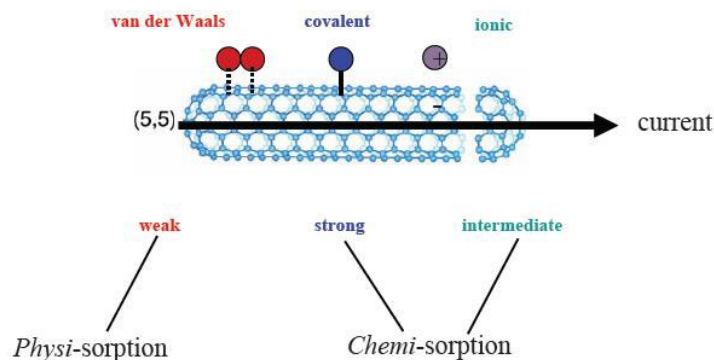
Ovisno o spiralnosti i dimenzijama nanocjevčice značajno se mijenja elektronska struktura. Ugljikove nanocjevčice mogu biti ili metali ili poluvodiči. Proračuni su predvidjeli

da su sve nanocjevčice u konfiguraciji ‘naslonjača’ (engl.armchair) metali, dok cik –cak i kiralne nanocjevčice mogu biti ili metali ili poluvodiči.

Vodljivost u nanocjevčicama u konformaciji ‘naslonjača’ događa se jer se valentna i vodljiva vrpca preklapaju na Fermijevom nivou. Svim vodljivim nanocjevčicama vjerojatnost nalaženja elektrona odnosno njihova gustoća na Fermijevom nivou nije jednaka nuli. Prosječno se u sintezi dobije smjesa nanocjevčica od koje su oko 2/3 poluvodiči, a 1/3 vodiči.

Modifikacija površine nanocjevčica provodi se s ciljem postizanja boljeg stupnja dispergiranosti u otopini u cilju daljnje funkcionalizacije ili korištenja u primjeni, učinkovitog kvašenje ugljikovih nanocjevčica polimernom matricom, učinkovitog dispergiranje pojedinačnih nanočestica u polimernoj matrici te poboljšanja interakcija s polimernom matricom. Ugljikove nanocjevčice mogu se modificirati drugim atomima ili molekulama (**Slika 13**) :

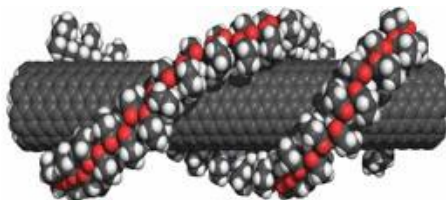
- a) mehanizmom kemijske adsorpcije – kovalentnim ili ionskim vezama
- b) mehanizmom nekovalentne modifikacije – van der Waalsovih interakcijama.



Slika 13. Modifikacija površine nanocjevčica

Mehanizam kovalentne modifikacije uključuje vezivanje polimernih makromolekula jakim kovalentnim vezama na površinu nanocjevčica. Prednosti ove metode su da se ne razrušava konjugirana struktura ugljikove nanocjevčice te se mogu koristiti polimerni lanci definirane molekulske mase i polidisperznosti. Nedostatak ove vrste modifikacije je da vezanje početnih molekula polimera sterički ometa daljnje vezivanje makromolekula uzrokujući niski stupanj graftiranja te se mogu graftirati samo one polimerne molekule s funkcionalnim skupinama.

Mehanizam nekovalentne modifikacije ostvaruje se fizikalnom adsorpcijom ili omotavanjem polimernih makromolekula (*Slika 14*) koje imaju dvostruke veze u lancu (konjugirane makromolekule) ili preko heteroatoma sa slobodnim elektronskim parom koji uspostavlja interakcije s površinom ugljikove nanocjevčice. Prednost ove metode je da se ne razrušava konjugirana struktura ugljikove nanocjevčice.



Slika 14. Omotavanje polimerne makromolekule mehanizmom nekovalentne modifikacije

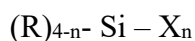
2.2.1.3. Istoosna punila

Ova skupina nanopunila uključuje čestice metala (Ag, Au, Ti...) i metalnih oksida (SiO₂, TiO₂, ZrO...). Sinteza istoosnih nanočestica provodi se procesima kondenzacije iz plinske faze, pirolizom, plinskom kondenzacijom, laserskom metodom ili njihovom kombinacijom. Produkt sinteze moraju biti čestice punila s kontroliranom veličinom čestica i stupnjem agregacije.

Procesi modifikacije površine provode se postupcima s kratkolančanim molekulama, makromolekulama ili anorganskim tvarima.

Modifikacija površine kratkolančanim molekulama

Silika, metalne i metal oksidne čestice mogu se modificirati ovim procesom; ova punila imaju na površini OH skupine iako broj skupina i jakost veze metal-OH jako varira. Hidroksilne skupine s površine čestica reagiraju sa silanskim sredstvima za vezivanje - SILANI:



X – halogen, alkoksi – reagira s površinom punila;

R – reaktivna organska skupina: vinilna, amino, epoksi...; – reagira s polimernom matricom; veliki izbor komercijalnih silana s različitim R skupinama (hidrofilnom, hidrofobnom, dugim, kratkim), omogućava izbor u cilju željene modifikacije površine i kontrole interakcija na međupovršini punilo/matrica

Polimerizacija na površini nanočestice

Izbor odgovarajućeg polimera kojim se graftira osigurava kontrolu kompatibilnosti s polimernom matricom i jačinu interakcija. Nakon modifikacije dispergiranje je lako moguće u matrici slične kemijske strukture.

Mogućnosti modeliranja svojstava nanokompozita ovim procesom obrade čestice su brojne. Na čestice nanopunila moguće je graftirati monodisperzne polimere (uske raspodjele mol. masa) ili nanijeti organska i anorganska sredstva što pruža znatno veće mogućnosti od same kontrole interakcija.

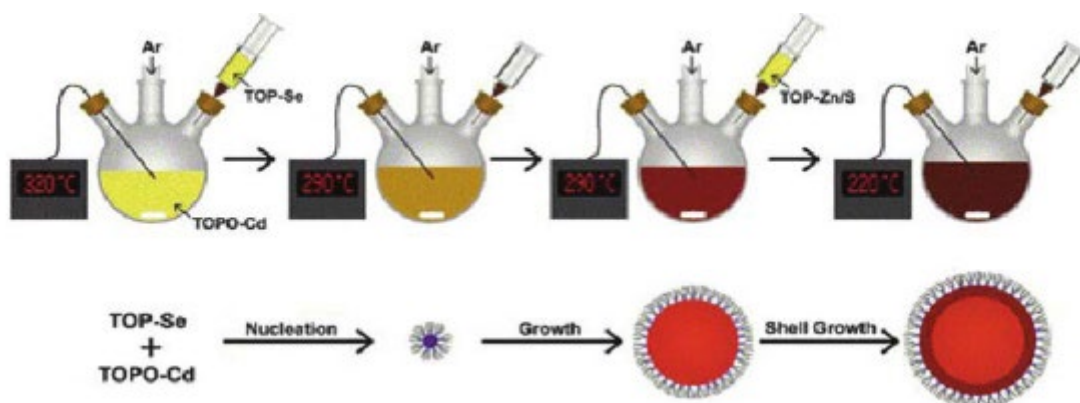
Obrada anorganskim premazima

Proces se provodi precipitacijom anorganske tvari ili taloženjem sol-gel postupkom. Prednost ovog načina obrade je činjenica da se organske i anorganske čestice obrađuju sa anorganskom tvari u cilju daljnje funkcionalizacije.

2.2.1.4. Kvantne točke

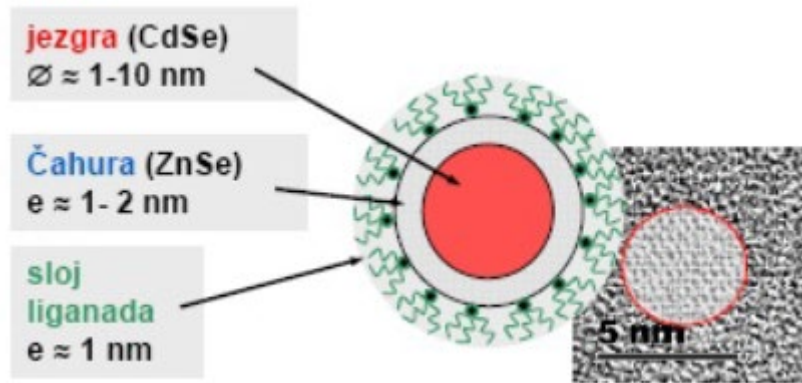
Koloidne kvantne točke su nanokristali izgrađeni od poluvodičkih materijala, najčešće kombinacije periodnih elementa II i VI skupine ili rjeđe kombinacije periodnih elemenata III i V skupine ili IV i VI skupine. One sadrže od 10 do 50 atoma te su reda veličine od 2 do 10 nm.

Kvantne se točke sintetiziraju tehnikom pokrovnog sloja liganda (*Slika 15*). Ligandi na određenoj veličini oblažu i stabiliziraju nanoklaster. Najčešće korišteni ligand jest trioktilfosfin oksid (TOPO), koji služi kao sredstvo za sprječavanje aglomeracije.



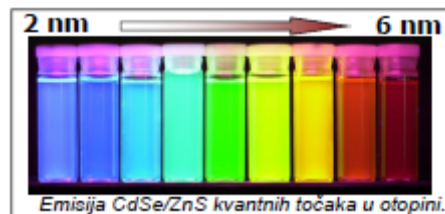
Slika 15. Shematski prikaz sinteze kvantnih točaka.

Osim kvantnih točaka načinjenih iz jedne vrste poluvodičkog materijala postoje i kvantne točke strukture jezgra-čahura koje su fotokemijski stabilnije i imaju veću kvantnu dobit te su stoga zastupljenije u primjeni (*Slika 16*).



Slika 16. Kvantna točka strukture jezgra-čahura

Različita svojstva kvantnih točaka direktno ovise o strukturi istih. Povećanjem čestice kvantne točke smanjuje se frekvencija emitiranog elektromagnetskog zračenja. Drugim riječima, veličina kvantne točke utječe na energiju zabranjene zone, tj. povećanjem čestice kvantne točke, pomiče se prema većim valnim duljinama emitiranog zračenja (*Slika 17*). Ovisno o strukturnim elementima na površini kvantnih točki, kao što su ligandi, može se utjecati na svojstva i prirodu kvantnih točki u određenim okruženjima.



Slika 17. Promjena emitirane valne duljine u ovisnosti o veličini kvantne točke

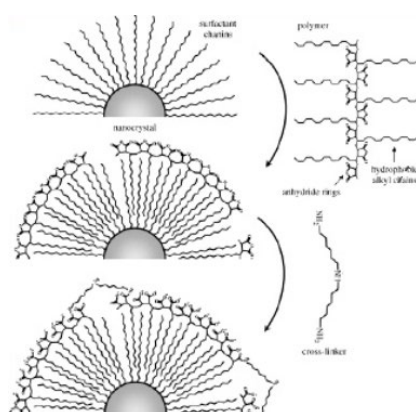
Nedostatak kvantnih točaka zaštićenih s trioktilfosfin oksidom je činjenica da se dispergiraju samo u nepolarnim otapalima. Za neke primjene, posebno u biologiji, vrlo je bitno da se mogu dispergirati i u polarnim otapalima. Upravo zbog toga, provodi se modifikacija kvantnih točaka. Ona se može provesti različitim polimerima:

- a) modifikacija amfiličnim polimerima
- b) modifikacija multidentatnim polimernim ligandima
- c) modifikacija polimerima funkcionaliziranim na krajevima lanca.

Modifikacija amfiličnim polimerima

Amfilične molekule sadrže hidrofobne i hidrofilne dijelove polimernog lanca. Uloga hidrofobnih dijelova je uspostava interakcija s hidrofobnim dijelom liganda na površini kvantnih točaka, a hidrofilnog dijela osiguravanje stabilnosti u vodi i daljnju kemijsku funkcionalizaciju. Kao i svaka metoda, i ova ima svoje prednosti i nedostatke. Prednost ove metode je što ne narušava optička svojstva kvantnih točaka te ne zahtjeva izmjenu liganada. S druge strane, nedostatak ove metode je povećavanje volumena kvantnih točaka zbog taloženja sloja polimera na površini u debljini od 5 do 10 nm.

Na primjeru amfilične modifikacije poli(maleinski anhidrid alt-1-tetradecen)om anhidridne skupine omogućuju umrežavanje polimernih lanaca bis(6-aminoheksil)aminom te se povećava stabilnost polimernog sloja na kvantnoj točki, dok preostale anhidridne skupine hidrolizom omogućavaju stabilnost u vodenoj fazi te daljnju funkcionalizaciju.

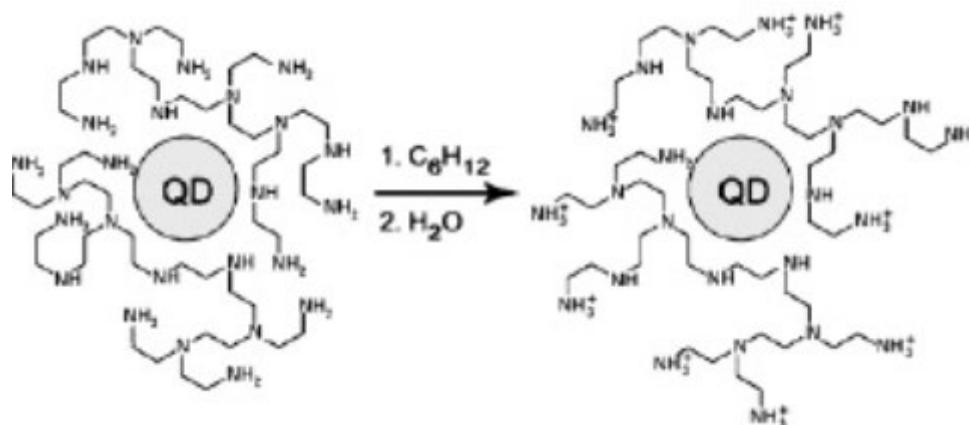


Slika 18. Shema procesa modifikacije kvantne točke poli(maleinski anhidrid alt-1-tetradecen)om

Modifikacija multidentatnim polimernim ligandima

Do modifikacije površine kvantnih točaka ovom metodom dolazi izmjenom malih organskih liganada multidentatnim polimernim ligandima koji imaju mogućnost višestrukog vezivanja velikog broja funkcionalnih skupina u glavnom i pokrajnim lancima. Upravo je višestruko vezivanje zaslužno za veću stabilnost zaštitnog sloja u usporedbi sa slojem malih organskih molekula zbog sporije eventualne desorpcije. Kako bi se modifikacija odvila nesmetano, nužno je osigurati kontrolu fotofizikalnih svojstava, koloidnu stabilnost i kemijsku stabilnost.

Prilikom modifikacije hiper-razgranatim polietilenimina omogućava se fazni prijelaz kvantnih točaka iz kloroforma u vodene pufere jer neprotonirani primarni i sekundarni amini uspostavljaju interakcije s površinom kvantne točke, dok se vodotopljivost osigurava djelomično protoniranim primarnim aminima.



Slika 19. Shema procesa modifikacije kvantnih točaka hiper-razgranatim polietileniminom

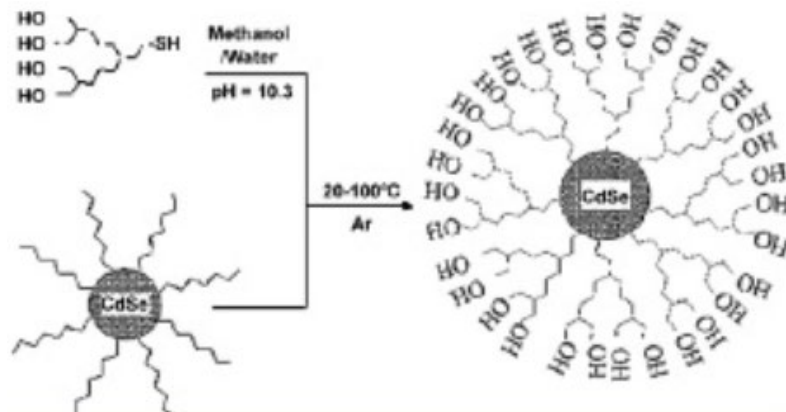
Modifikacija polimerima funkcionaliziranim na krajevima lanca

Ovim pristupom dolazi do vezanja samo jedne funkcionalne skupine na površinu kvantne točke. Razlikujemo dva osnovna pristupa; „graftiranje na“ i „graftiranje sa“.

U pristupu „graftiranje na“ dolazi do reakcije ciljano modificiranog kraja polimernog lanca s površinom kvantne točke te dolazi do izmjene malih organskih liganada polimernim molekulama. Ovom metodom je omogućena kontrola debljine polimerne ljuske, no s druge strane ograničena je kontrola broja molekula vezanih za površinu kvantne točke.

Metodom „graftiranje sa“ rast polimernog lanca inicira se s površine kvantne točke koja je funkcionalizirana odgovarajućim inicijatorom čijom se količinom kontrolira broj polimernih molekula vezanih za površinu kvantne točke. Nedostatak ove metode je problematična kontrola dužine lanca i polidisperznosti.

Na **Slici 20** prikazana je shema procesa modifikacije kvantnih točaka metodom „graftiranje na“ hiper-razgranatim polimernim molekulama tiolnom skupinom prilikom koje nastaje tanka, blisko pakirana i gusta ljuska oko kvantne točke. Zbog dobro definirane orijentacije omogućeno je daljnje nepotpuno povezivanje vanjskih OH skupina čime su povećana termička, kemijska i fotoksidacijska stabilnost kao i topljivost u vodi.



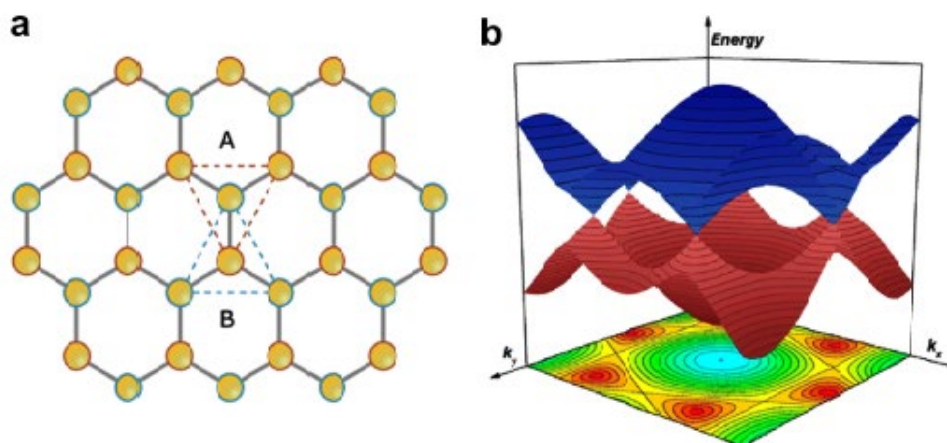
Slika 20. Shema procesa modifikacije kvantnih točaka metodom „graftiranje na“ hiper-razgranatim polimernim molekulama

2.2.2. Grafen

2.2.2.1. Struktura i svojstva grafena

Proteklih nekoliko godina svjedočimo mnogim novim otkrićima o grafenu, dvodimenzionalnom atomskom kristalu koji zahvaljujući svojim izvanrednim svojstvima sve češće pronalazi svoje mjesto u suvremenim tehnologijama. Upravo zbog toga, u nastavku ćemo se upoznati s njegovom strukturom te svojstvima koji su za to zaslužni.

Grafen je osnovna jedinica grafita, odnosno samo jedan sloj C atoma povezanih u beskonačnu ravninu. U grafenu je svaki C atom povezan s tri susjedna C atoma, tj. dolazi do sp^2 hibridizacije, odnosno kombinacije σ i π -veza, zbog čega su prisutne vrlo jake interakcije između C atoma unutar slojeva koji čine dvodimenzionalni list čija struktura podsjeća na rešetku od saća. Ove vrlo jake interakcije doprinose delokalizaciji elektrona, odgovorne su za električnu vodljivost te stvaraju slabe interakcije između slojeva grafena ili između grafena i supstrata. Jedinичnu ćeliju možemo zamisliti kao rešetku koja je sastavljena od dvije podrešetke, A i B koje dolaze od dva različita ugljikova atoma (**Slika 21 a**). Ona ostaje nepromijenjena prilikom rotacije od 120° oko bilo kojeg atoma. Svaki atom sadrži jednu s te dvije p orbitale koje leže u ravnini te time pridnose stabilnosti lista. Preostala p orbitala smještena je okomito na ravninu, sadrži jedan nespareni elektron te hibridizira tvoreći vodljivu ili valentu vrpcu. Udaljenost između C atoma povezanih kovalentnim σ -vezama iznosi $0,142 \text{ nm}^4$.



Slika 21. (a) Atomska struktura grafena. (b) π - π^* struktura grafena. Prva Brillouinova zona prikazana je crvenom i plavom bojom za valentnu i vodljivu π vrpcu ⁴.

Uzimajući u obzir gore navedenu strukturu, grafen pokazuje izvanredna fizička svojstva koja su privukla znanstvenike iz različitih područja da ga počnu pomnije istraživati. Istraživanju grafena doprinijela je i činjenica da se u laboratorijskim uvjetima može dobiti grafen visoke kvalitete relativno jeftinim i jednostavnim postupkom.

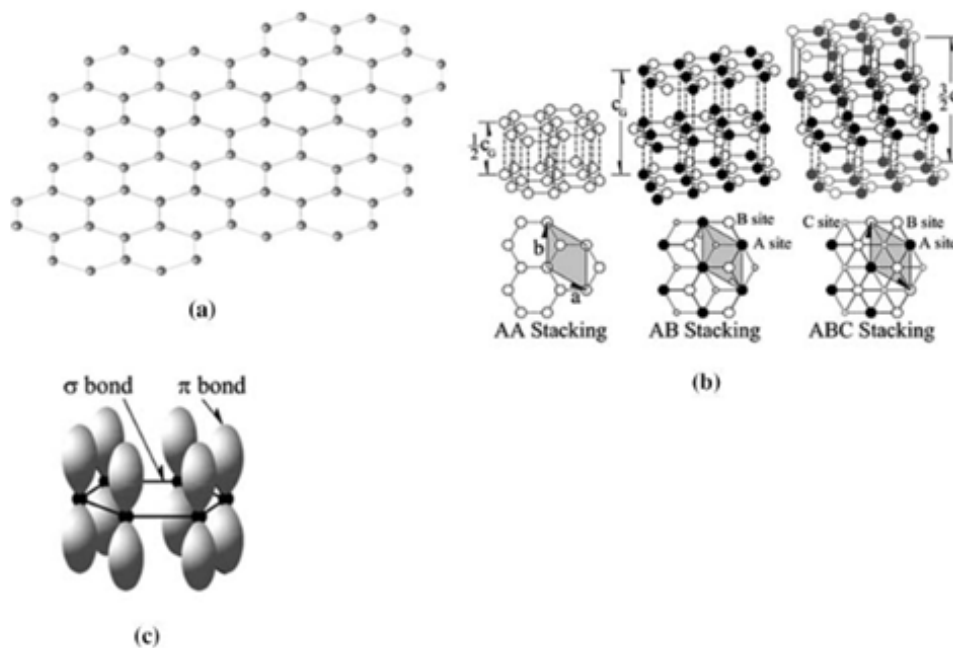
Mnoga ispitivanja provedena na grafenu premašila su očekivanja te dosegla čak teorijske vrijednosti. Već pri sobnoj temperaturi mobilnost elektrona iznosi $2,5 \times 10^5 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ što je jednako teorijskoj vrijednosti, velika toplinska provodnost (iznad 3000 W mK^{-1}), optička apsorpcija od svega 2,3 % te nepropusnost za bilo koji plin. Youngov modul elastičnosti i intrinzična čvrstoća izmjereni su pomoću nanotehnologije koristeći mikroskop atomskih sila. Youngov modul iznosi 1 TPa, a intrinzična čvrstoća 160 GPa (vrlo blizu teorijskoj vrijednosti) te se iz dobivenih vrijednosti vidi kako je grafen jedan od najčvršćih materijala. Zapanjujuće svojstvo grafena je jako dobra vodljivost električne struje (milijun puta veća od bakra) što znači da mu je električni otpor manji od srebra – tvari s najmanjim električnim otporom pri sobnoj temperaturi. Još jedno vrlo bitno svojstvo grafena je to što se vrlo lako kemijski funkcionalizira što će biti kasnije objašnjeno⁵. Uz veliku mobilnost elektrona, grafen ima i vrlo male vrijednosti Johnsonove ili toplinske buke, elektroničke buke koja nastaje toplinskim miješanjem nosača naboja unutar električnog vodiča u ravnoteži, što se događa bez obzira na primijenjeni napon. Niske vrijednosti Johnsonove buke omogućuje uporabu grafena u tranzistorima s učinkom polja ⁶.

Jedno od najvažnijih svojstva grafena je to što se prijenosnici naboja ponašaju kao bezmasne relativističke čestice. Eksperimentalna proučavanja ovisnosti mase ciklotrona o korijenu elektronske gustoće u grafenu dokaz su postojanja bezmasnih Diracovim kvazi - čestica u grafenu. Ovo jedinstveno ponašanje dovelo je do brojnih izvanrednih svojstava grafena. Grafen se ponaša kao da ne postoji energija zabranjene zone ("zero-band-gap semiconductor" – poluvodič bez zabranjene zone), odnosno vodljiva i valentna vrpca se dodiruju u Brillouinovoj zoni (**Slika 21 b**). On stvara jako ambipolarno električno polje zbog kojega se prijenosnici naboja mogu neprekidno izmjenjivati između elektrona i šupljina već pri sobnoj temperaturi dok njihova koncentracija seže čak do 10^{13} cm^{-2} .

2.2.2.2. Vrste grafena

Ovisno o strukturi, postoje različite vrste grafena koje posjeduju različita svojstva. Grafen možemo podijeliti na jednoslojni, dvoslojni i višeslojni. Nakon što je dobiven čisti grafen u dovoljnim količinama za detaljnija istraživanja, pomoću Ramanove spektroskopije i pretražne elektronske mikroskopije (SEM) otkriveno je da s povećanjem broja grafenskih slojeva dolazi do promjene u svojstvima.

Jednoslojni grafen je dvodimenzionalni sloj koji se sastoji od C atoma heksagonski povezanih u beskonačnu ravninu. Ukoliko je prisutno nekoliko takvih dvodimenzionalnih slojeva (2-10) onda govorimo o dvoslojnom, odnosno višeslojnom grafenu. Strukture koje sadrže više od 10 dvodimenzionalnih slojeva smatraju se debelim slojem grafena te nisu od značajne važnosti za znanost. Ovisno o razmještanju C atoma u dvoslojnom i višeslojnom grafenu razlikujemo AA slaganje, Bernalovo ili AB slaganje i romboedarsko ili ABC slaganje (**Slika 22**)⁶.



Slika 22. (a) Struktura grafena sačinjena od jednog dvodimenzionalnog lista C atoma. (b) Tri najčešća načina slaganja sekvenca grafena. (c) Shematski prikaz planarne σ veze i π orbitale okomite na ravninu u grafenskom listu ⁷.

Jednoslojni grafen je jedinstven u svojoj elektronskoj strukturi zbog preklapanja vodljive i valentne vrpce u Brillouinovoj zoni. Prijenosnici naboja u ovoj su strukturi bezmasni Diracovi fermioni i upravo je to razlog nekih iznenađujućih svojstva ove strukture. Pri sobnoj temperaturi pokazuje ambipolarno ponašanje, tj. prijenosnici naboja se izmjenjuju između elektrona i šupljina te pokazuje anormalan Hallov efekt, pojava u tankoj metalnoj ili poluvodičkoj pločici kojom teče električna struja gustoće J_x , pod djelovanjem okomitoga magnetskoga polja indukcije B_z , stvaranja transverznoga električnoga polja jakosti i poprečnog električnoga napona, pri niskim i sobnoj temperaturi. Upravo su ova svojstva zaslužna za primjenu grafena u elektronici. Zbog vrlo niske vrijednosti toplinske buke ima izvanrednu sposobnost molekularnog osjeta. Jednoslojni se grafen smatra jednim od najjačih materijala ⁶.

Dvoslojni se grafen smatra besprijeklopnim poluvodičem kod kojih se vodljiva i valentna vrpca dodiruju na Fermijevom nivou. Kao posljedica toga, energija potrebna da elektroni prijeđu iz najvišeg popunjenog nivoa valentne vrpce u najnižu nepopunjenu vrpcu jednaka je nuli te je njihova mobilnost neograničena. Za razliku od jednoslojnog grafena, prijenosnici naboja ovdje su masivni Diracovi fermioni. Ova struktura također pokazuje

anormalan Hallov efekt, no on se razlikuje od onoga u jednoslojnom grafenu te zbog toga zadržava metalni karakter u neutralnim točkama. Naime, pomoću napona izvora moguće je promijeniti koncentraciju prijenosnika te se kao posljedica javlja asimetrija između slojeva. Ovime se stvorila poluvodička šupljina te normalan Hallov efekt. Energija zabranjene zone iznosi $\sim 0,26$ eV ukoliko je grafen proizveden epitaksijalno na SiC supstratu. Takva ga struktura čini pogodnim za upotrebu u elektroničkim uređajima ⁶.

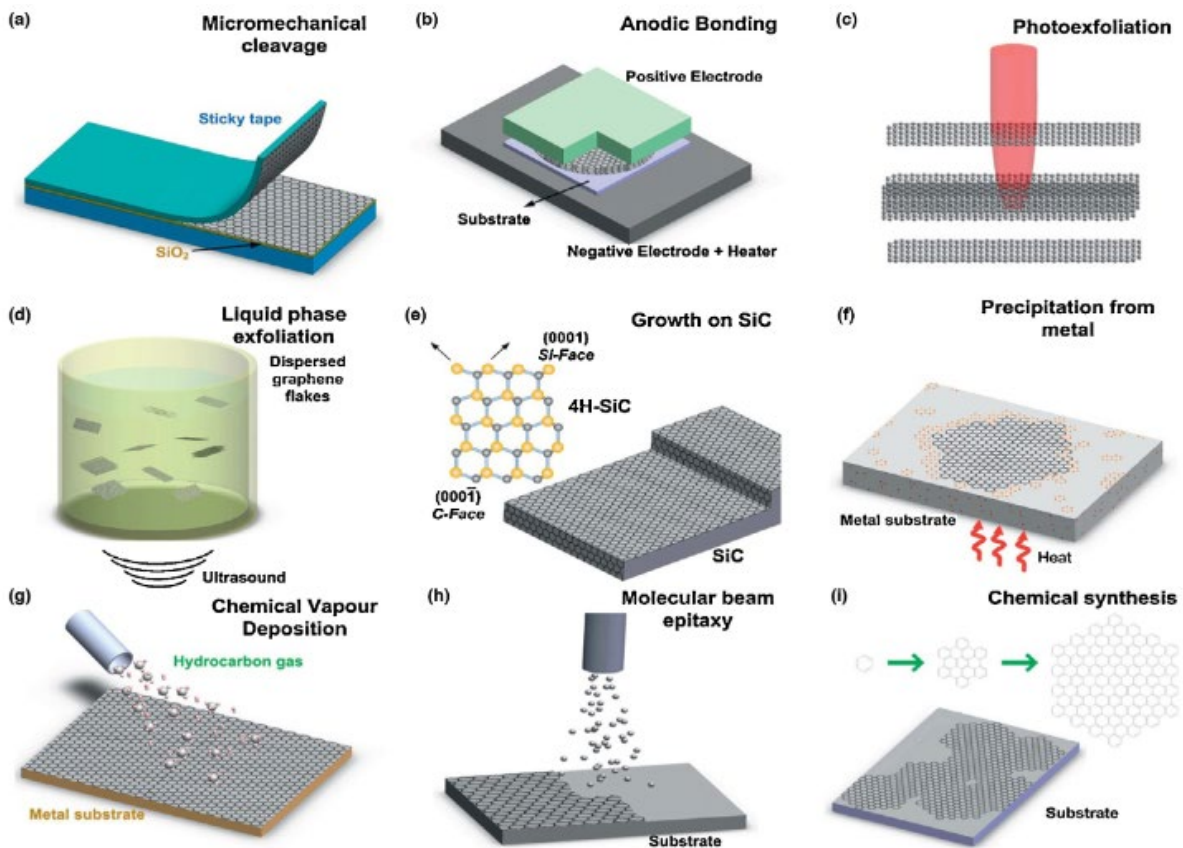
Kod višeslojnog grafena se ne javlja zabranjena zona. Istraživanja su pokazala da se energija zabranjene zone smanjuje kako raste broj slojeva te doseže nulu ukoliko je broj slojeva veći od 4. Kao rezultat toga zaključeno je da višeslojni grafen (do 10 slojeva) ima svojstva slična jednoslojnom grafenu. S povećanjem broja slojeva, povećava se i metalni karakter. Njegova je aktivna površina jako velika te zbog toga može apsorbirati velike količine plinova. Također, višeslojni grafen se vrlo lako može funkcionalizirati s ciljem mogućnosti otapanja u različitim otapalima ⁶.

Trenutno se sve više radi na istraživanju proizvodnje grafena. Različitim metodama dobija se grafen različite kvalitete kojega možemo podijeliti u tri osnovne skupine:

1. Pahuljice grafena ili reduciranog grafenovog oksida koji se koristi za kompozitne materijale, vodljive boje;
2. Planarni grafen za proizvodnju aktivnih i neaktivnih uređaja slabije kvalitete;
3. Planarni grafen za proizvodnju elektroničkih uređaja visoke kvalitete ⁵.

2.2.2.3. Sinteza grafena

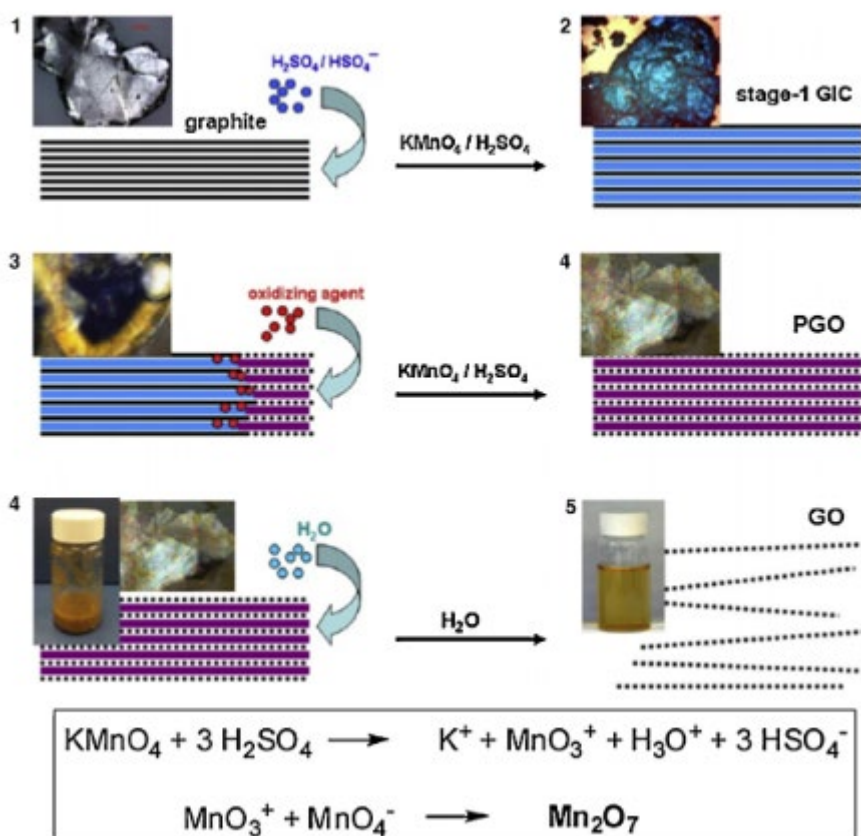
Zbog vrlo široke primjene i posebnih svojstava, razvijene su brojne metode dobivanja grafena. Za sada je poznato nekoliko kemijskih i fizičkih metoda koje bi mogle biti primijenjive u proizvodnji grafena (*Slika 23*). U nastavku će se obraditi četiri metode, a to su mehaničko raslojavanje, raslojavanje u tekućoj fazi, kemijska depozicija pare te rast grafena na SiC.



Slika 23. Prikaz najčešćih metoda za dobijanje grafena. (a) Mikromehanički rascjep. (b) Anodno vezanje. (c) Fotoeksfolijacija. (d) Raslojavanje u tekućoj fazi. (e) Rast na SiC. (f) Taloženje iz metala. (g) Kemijska depozicija pare. (h) Epitaksija molekularnih zraka. (i) Kemijska sinteza ⁸.

Jedna od najpopularnijih mokrih kemijskih metoda za proizvodnju grafenskih materijala, posebice grafen oksida i reduciranog grafen oksida, je mehaničkoraslojavanje zahvaljujući njegovoj skalabilnosti i dobroj topljivosti u raznim otapalima. Mehaničko raslojavanje temelji se na oksidacijskoj interkalaciji i proizvodnji funkcionalnih skupina koje sadrže kisik na slojevima grafena koje doprinose otapanju i stabilizaciji grafen oksida u vodi. Pristup koji se najviše koristi je Hummerova metoda koja se temelji na uporabi natrijeva nitrata, kalijeva permanganata i sumporne kiseline. Tijekom godina se radilo na njenom unapijeđenju te je tako natrijev nitrat zamijenjen fosfornom kiselinom čime ne samo da je uklonjeno nastajanje otrovnih dušikovih oksida već se povećala i proizvodnja grafen oksida s višim stupnjem oksidacije. Osnovna kemijska reakcija je oksidacija grafena uvođenjem molekula kisika u čisti ugljični grafen. Znanstvenici A. M. Dimiev i J. M. Tour su opisali Hummerovu metodu u tri koraka (**Slika 24**) ⁸. Prvi korak je pretvaranje grafita u spoj interkalacije grafita stupnja 1 (GIC). Drugi je korak pretvorba GIC stupnja 1 u oksidirani

grafit, koji se definirakao netaknuti grafitni oksid (PGO). Ovaj korak uključuje difuziju oksidirajućeg sredstva u zauzete grafitne galerije. Ovaj korak određivanja brzine čini cijeli postupak kontroliranim difuzijom. Treći korak je pretvaranje PGO u konvencionalni GO nakon izlaganja vodi, što uključuje hidrolizu kovalentnih sulfata i gubitak cijelog međuslojnog registra. Prednost ove metode je što se reakcija može zaustaviti u bilo kojem trenutku te se međuprodukti mogu izolirati. Kao i svaka metoda, i ova ima mjesta za još puno napretka kojim će se težiti čišćoj proizvodnji ⁹.



Slika 24. Hummerova metoda dobijanja grafena oksida opisana u tri koraka (Dimiev i Tour) (crne pune crte predstavljaju slojeve grafena, plave $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{HSO}_4^-$ interkalaciju, a ljubičaste kombinaciju $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{HSO}_4^-$ interkalacije i reduciranog oblika oksidacijske tvari) ⁸.

Raslojavanje u tekućoj fazi temelji se na izlaganju grafitnog materijala s površinskom napetosti koja pogoduje povećanju ukupne površine grafitnih kristala. Najčešće se koriste organska otapala, ali moguće je koristiti i vodena ⁵. Ova se metoda temelji na dispergiranju praškastog grafena u odgovarajućem otapalu (DMF, NMP) izlaganjem ultrazvuku visokog intenziteta ⁷. Odgovarajuće otapalo je ključano za ovu metodu jer ono određuje učinkovitost raslojavanja grafita te termodinamičku stabilnost. Za razliku od

mehaničkog raslojavanja, ovdje se ne može koristiti ekspanzirani grafen kao početna sirovina jer je slabo topljiv, a odgovarajuća otapala imaju previsoko vrelište, preagresivni su te nestabilni u atmosferskim uvjetima. Glavne prednosti ove metode su njezina jednostavnost te mogućnost proizvodnje grafena za određenu primjenu ⁸.

Za primjenu i istraživanja u elektrokemiji idealno je dobivanje grafena pomoću kemijske depozicije para (CVD) zbog dobre učinkovitosti metode, visoke kvalitete grafena, kontrole procesa i upravljanja strukturom grafena. Ovom metodom dobijaju se velike površine jednoličnog polikristalnog grafena na bakrenim folijama i filmovima. Iako su na dobivenom grafenu prisutni određeni defekti i granice između zrna, ovako dobiveni grafen može se odmah koristiti kao prozirni vodljivi premaz kod monitora na dodir. Ova metoda je skupa i zahtjevna, proces dobijanja se provodi u posebnim uvjetima pri temperaturi od 1000°C. Najveći izazov je uklanjanje metala na kojemu se nalazi grafen. Jednom kada se riješi problem prijenosa grafena s metala, ova metoda će imati puno širu primjenu ⁵.

Rast grafena na izolacijskim površinama silicijevog karbida (SiC) otvorio je novi obećavajući put za veliku proizvodnju visoko kvalitetnog grafena s kristalima veličine nekoliko stotina mikrometara te mogućnosti kontroliranja broja slojeva ⁵. Grafen može nastati na silicijevom karbidu, materijalu koji se često koristi u elektronici visoke snage, sublimirajući Si atome pomoću ultra visokog vakuuma ili atmosferskog tlaka tvoreći grafen s mobilnošću od 2000 cm² V⁻¹ s⁻¹. Dvije ključne prepreke su cijena silicijeva karbida i temperatura koju je potrebno postići (iznad 1300°C) te zbog toga ova metoda vjerojatno nikad neće postići širu primjenu ⁷. Unatoč tome, smatra se da je za područja poput meteorologije ili tranzistora visoke frekvencije odličan izbor ⁵.

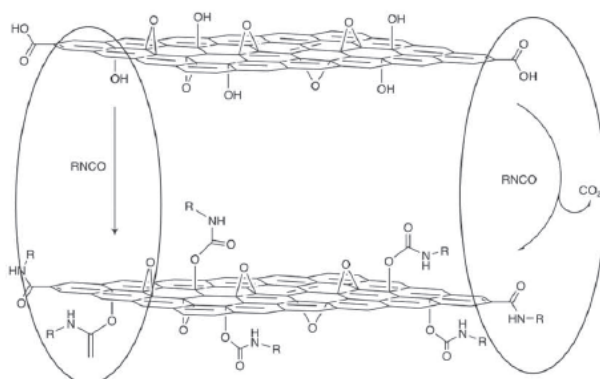
Svaka gore navedena metoda ima svoje prednosti i nedostatke s obzirom na kvalitetu, svojstva i primjenu dobivenog grafena. Upravo zato ne postoji jedinstvena metoda dobijanja već se ona bira ovisno o potrebnim svojstvima dobivenog grafena. Kao i uvijek, jednostavnost i niska cijena su najveće prednosti, a sve veći je naglasak i na čišću proizvodnju tako da se ove metode iz dana u dan razvijaju te se osmišljavaju nove.

2.2.2.4. Površinska funkcionalizacija grafena

Sirovi grafen je hidrofoban materijal te kao takav nije topljiv u većini otapala. Vežanjem različitih funkcionalnih skupina na grafensku okosnicu, bilo kovalentnim ili nekovalentnim vezama, povećava se njegova topljivost i unaprijeđuje niz drugih svojstva.

Glavni prekursor za funkcionalizaciju grafena s polimerima je grafen oksid zbog prisutnosti funkcionalnih skupina poput epoksidne, karboksilne i hidoksilne skupine. GO se najčešće dobija Hummerovom ili Staudenmaierovom metodom u kojima se grafen oksidira jakim oksidansima poput KMnO_4 , KClO_3 i NaNO_2 u prisutnosti dušične kiseline ili njezine smjese sa sumpornom kiselinom. Kemijskom se redukcijom uklanja dio funkcionalizacijskih skupina, ali ne sve, stoga se dio funkcionalizacijskih reakcija može događati i na rGO¹⁰. Poznat je niz reducirajućih reagensa poput hidrazina, jakih alkalnih medija, vitamina C te albumina goveđeg seruma. Osim kemijske redukcije, razvijena je i elektrokemijska, fotokemijska i termalna redukcija. Gotovo je nemoguće otopiti grafen u vodi bez odgovarajućeg reagensa. Zahvaljujući prisutnosti skupina koje sadrže kisik, kemijski reducirani grafen može tvoriti homogenu vodenu smjesu pažljivo reducirajući grafen oksid i pritom održavajući pH na ~10 dodatkom amonijaka. Topljivost ovako reduciranog grafena je vrlo mala, manja od 0,5 mg/mL, dok se redukcijom grafen oksida s *p*-fenil- SO_3H , topljivost sulfoniranog rGO u vodi penje do 2 mg/mL što je prihvatljivo¹¹.

Kovalentna modifikacija grafena podrazumijeva kemijske reakcije funkcionalizacijskih skupina s oksigeniranim skupinama na površini GO ili rGO poput epoksidne i hidroksilne na bazalnoj ravnini te karboksilne skupine na rubovima¹⁰. Otapanje rGO u THF-u, CCl_4 i 1,2-dikloretnu moguće je zbog pretvaranja rubne skupine karboksilnih kiselina rGO u oktadecilamine, što sterički stabilizira listove grafena. Tretiranjem GO s organskim izocijanatima može dovesti do derivatizacije rubnog karboksila i površinskih hidroksilnih skupina stvaranjem amida ili estera karbamata (*Slika25*). Kompozitni listovi GO – polimer dobiveni su i esterifikacijom karboksilne skupine u GO s hidroksilnim skupinama polivinil alkohola (PVA). S druge strane, bazalnu površinu GO može funkcionalizirati nukleofilna reakcija otvaranja prstena između epoksidnih skupina GO i aminske skupine organskog molekula s aminskim završetkom, kao što je 1- (3-aminopropil) -3-metilimidazolijev bromid (anionska tekućina) i 3-amino-propiltrioksisilan (APTS).



Slika 25. Tretiranje GO s organskim izocijanatima gdje oni reagiraju s hidoksilnom (lijeva ovalna) i karboksilnom skupinom (desna ovalna) GO listova stvarajući karbamatnei amidne funkcionalne skupine ¹¹.

U usporedbi s kovalentnom funkcionalizacijom, nekovalentna funkcionalizacija zasnovana na van der Waalsovima ili $\pi - \pi$ interakcijama između rGO i stabilizatora ne samo da daje manje negativan utjecaj na strukturu grafena i njegovih derivata, već pruža i mogućnost prilagodbe njihove topljivosti i električnih svojstva. Prvi nekovalentni funkcionalizirani stabilni grafen proizveden je smanjenjem disperzije vodenog GO s hidrazinom u prisutnosti poli (natrij 4-stirensulfonata) (PSS) ¹⁰. U ovome su eksperimentu rGO listovi stabilizirani povezivanjem s hidrofobnim okosnicama PSS-a, dok je hidrofilna sulfonatna strana skupine održavala cijeli kompleks grafen-PSS u vodi. Nevalentna funkcionalizacija listova grafena moguća je zbog $\pi - \pi$ interakcija korištenjem aromatskih organskih molekula koje su topive u vodi kao stabilizator. Naknadnom vakuuskom filtracijom mogu se pripraviti velike površine fleksibilnih grafenskih filmova sa slojevitim strukturama ¹¹.

Iako se funkcionalizacija polimerima provodi s ciljem unaprijeđenja svojstva grafena, ona na neka utječe pozitivno, a na neka negativno. Funkcionalizirani grafen oksid pokazuje mnogo bolja svojstva od sirovog grafena u pogledu električne i optičke prilagodljivosti putem kemijskih reakcija, a polimeri mogu spriječiti i nakupljanje listova grafena gdje omjer veličine polimera i molekulske mase igra veliku ulogu ⁹. S druge strane, električna mu je vodljivost nekoliko redova veličine manja od sirovog grafena zbog nepotpune redukcije i brojnih defekata koji remete sp^2 hibridizaciju ¹¹.

2.2.2.5. *Primjena grafena*

Napretkom tehnologije izvanredna svojstva grafena dolaze sve više do izražaja. Prijašnji materijali ne zadovoljavaju potrebe novih uređaja, a materijali na osnovi grafena se nameću kao odličan izbor. Već danas se grafen koristi u mnogim područjima, a u daljenjem tekstu će se obraditi nekoliko njegovih primjena poput tranzistora s efektom polja, senzora, baterija, boja te optoelektoničkih uređaja.

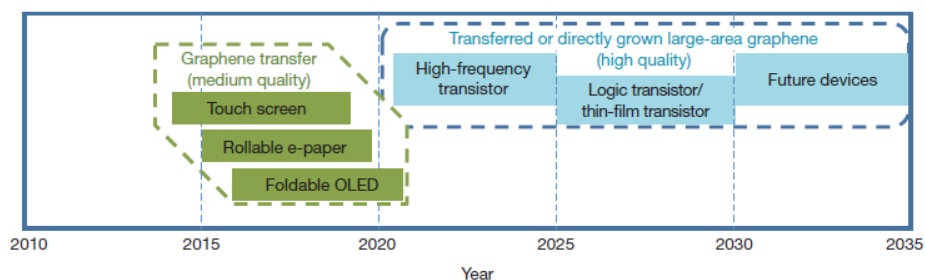
Jedna od najistraživanijih primjena grafena su tranzistori s efektom polja (FET). Budući da se grafen ponaša kao poluvodič bez zabranjene zone, omjer struje uključivanja i isključivanja je $< \sim 30$ pri 300 K što je premala vrijednost te se zbog toga neobrađeni grafen ne može izravno koristiti kao FET^{7,11}. Električni je efekt polja u grafenu prvi promatrao Novoselov sa suradnicima 2004. godine u jednoslojnom i višeslojnom grafenu veličine do 10 μm dobivenim mehaničkim raslojavanjem visoko orijentiranog pirolitičkog grafita¹¹. Oni su uvidjeli da tranzistori s efektom polja na bazi grafena pokazuju ambipolarne karakteristike s koncentracijom elektrona i rupa od 10^{13} cm^{-2} , mobilnošću do $\sim 10^4 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ pri sobnoj temperaturi i balistički transport (nesmetani protok nosača naboja) do udaljenost ispod mikrometra⁶. Visokofrekventni grafenski FET koji radi na frekvenciji do 26 GHz zabilježen je pomoću geometrije gornjeg izlaza. Uz upotrebu organskog polimernog puferskog sloja između grafena i konvencionalnih dielektrika, zabilježena je granična frekvencija od 100 GHz na temelju epitaksijalnog grafena nastalog na silicijevom karbidu debljine $\sim 5 \text{ nm}$. Šaržna izrada grafenskih tranzistora na osnovi grafena na Cu filmovima predložena je kao metoda za postizanje velikih tranzistorskih polja s jednoličnim električnim svojstvima⁷.

Grafen kao dvodimenzionalni atomski kristal ima svojstva koja su izuzetno osjetljiva na okoliš. Eksperimentalna i teorijska istraživanja su dokazala da je jednoslojni grafen perspektivni kandidat za otkrivanje različitih molekula zahvaljujući promjeni vodljivosti u ovisnosti o opsegu površine adsorpcija, velikoj specifičnoj površini, malom broju defekata i niskim vrijednostima Johnsonove buke^{6,8}. Također, grafen je jedini kristal koji se može rastezati za 20%, čime se značajno povećava radni opseg takvih senzora. Dakle, prirodno je razmotriti upotrebu grafena kao senzora. Grafenski detektori plina, iako izuzetno osjetljivi, imaju tek manju konkurentsku prednost u odnosu na postojeće uređaje. Iako se takvi detektori mogu proizvesti relativno jeftino, niska selektivnost i zagađenje vodom ograničavaju njihovo područje primjene. Funkcionalizacija bi mogla poboljšati selektivnost takvih senzora, ali budući da je to prilično skupa metoda, vjerojatno je prikladnija za biosenziranje⁵. Najveća

prednost grafenskih senzora njihova je multifunkcionalnost, od mjerenja magnetskog polja i detekcije plinova do sekvencioniranja DNK. Razvojem sve većeg broja interaktivnih potrošačkih uređaja, i ovakvi će senzori sigurno pronaći svoje mjesto u mnogima od njih.

Boje na bazi grafena mogu se koristiti kao vodljiva tinta, zaštita od elektromagnetskih smetnji i plinska barijera. Tehnologija proizvodnje je jednostavna i većina se temelji na termičkom raslojavanju ili raslojavanju u tekućoj fazi. Grafen je vrlo inertan, pa tako može djelovati i kao korozijska barijera protiv difuzije vode i kisika. S obzirom na to da pod pravim uvjetima može rasti izravno na površini gotovo bilo kojeg metala, može se koristiti na složenim površinama ⁵.

Očekuje se da će grafen biti jedan od najčešće traženih materijala za buduće optoelektroničke uređaje, uključujući transparentne elektrode za solarne ćelije i LCD zaslon. Izvanredna toplinska, kemijska i mehanička stabilnost grafena, u kombinaciji s malom debljinom atomskog sloja, čine ga idealnim kandidatom za primjenu kao transparentne provodne elektrode ⁷. **Slika 26** nam prikazuje mogući vremenski raspored pojave prototipa uređaja.



Slika 26. Zaslone i elektronički uređaji na bazi grafena. Upotreba grafena kod zaslona prikazana je zelenom bojom. Upotreba grafena kod elektroničkih uređaja prikazana je plavom bojom ⁵.

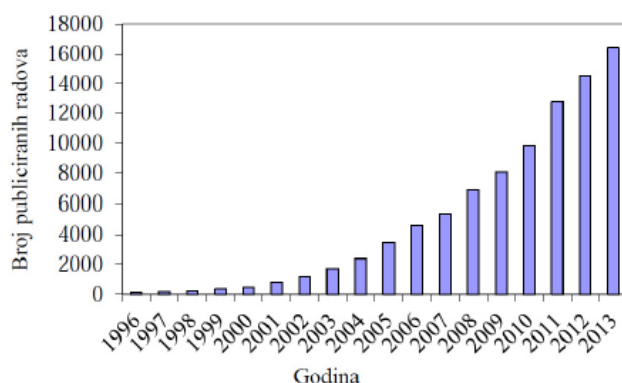
Litij-ionska baterija ključna je komponenta mnogih prenosivih uređaja zahvaljujući svojoj malenoj masi, obnovljivoj i čistoj prirodi. Grafit se obično koristi kao anodni materijal u Li-ion bateriji, zbog svoje reverzibilnosti i dovoljno dobrog specifičnog kapaciteta. Međutim, razvojem tehnologije javlja se sve veća potražnja za Li-ion baterijama s većim gustoćama energije i trajnosti te se stoga radi na pronalasku novih materijala s većim kapacitetom i stabilnosti. Među ugljičnim materijalima, anoda na bazi grafena predložena je kao jedna od obećavajućih alternativa u Li-ion baterijama zahvaljujući velikoj površini, kemijskoj toleranciji i dobroj električnoj vodljivosti ⁶.

Grafen se već sada koristi u mnoge svrhe, ali njegov puni potencijal će se istražiti i iskoristiti tek u narednim godinama. Istraživanjem upotrebe grafena u nanokompozitima već sada je uočeno dramatično poboljšanje u svojstvima što će se obraditi kasnije u tekstu. Uređaji koji zahtjevaju najnižu kvalitetu grafena pojavit će se vjerojatno kroz nekoliko godina, dok će uređaji koji zahtjevaju najvišu kvalitetu grafena biti dostupni tek za nekoliko desetljeća. Sa sigurnošću se može reći kako grafen ima mnogo toga za ponuditi i da će se sve češće susretati u budućnosti.

2.3. Polimerni nanokompoziti

Svijet se mijenja iz dana u dan, tehnologija se ubrzano razvija te se posljedično teži novim otkrićima koja će olakšati i poboljšati kvalitetu života. Tipični materijali više ne zadovoljavaju potrebe čovječanstva te smo primoreni krenuti u potragu za novim materijalima. Tijekom posljednjeg desetljeća, interes za nanokompozite je porastao kako u znanosti tako i u industriji zbog niže cijene te značajnog poboljšanja mehaničkih svojstva konvencionalnih polimera dodatkom male količine nanoaditiva.

Polimerni nanokompoziti hibridni su organsko-anorganski materijali kojima je najmanje jedna dimenzija punila manja od 100 nm¹². Dug niz godina koristila su se klasična mikropunila u komercijalnim polimernim kompozitima, no oni više ne ispunjavaju zahtjeve tržišta. Upravo zbog toga, sve veći naglasak je na nanopunilima. Nanokompoziti su se intenzivnije počeli istraživati 90-ih godina 20. stoljeća, a na **Slici 27.** prikazan je razvoj istraživanja nanokompozita u razdoblju od 1963. – 2013. godine.



Slika 27. Razvoj istraživanja nanokompozita u razdoblju od 1963. – 2013. godine³.

2.3.1. Razlike između mikro i nanokompozita³

Punilo je uklopljeno u polimer kako bi poboljšao njegova svojstva, a ona se znatno razlikuju ovisno o tome jesu li prisutna mikro ili nanopunila. Ukoliko se nanopunilo u kompozitu može raspršiti do veličine nanočestica i pritom se kemijski povezati s punilom, mogu se očekivati neočekivana i značajna poboljšanja u mehaničkim i drugim svojstvima. Osnovne razlike između nanokompozita i mikrokompozita proizlaze iz razlika u: veličini čestica punila, veličini međupovršine, morfologiji kompozita i udjelu matrice u međufaznom sloju.

2.3.1.1. Razlika u veličini čestica punila³

Neke od razlika između mikrokompozita i nanokompozita proizlaze jednostavno iz razlike u veličini čestica punila. Kao što je ranije spomenuto, polimerni nanokompoziti su materijali kojima je najmanje jedna dimenzija punila manja od 100 nm, dok se valna duljina vidljive svjetlosti nalazi između 400 i 700 nm. Kao posljedica manjih dimenzija punila od upadne vidljive svjetlosti, u nanokompozitima ne dolazi do značajnog skretanja upadne svjetlosti te je moguće zadržati optičku prozirnost, te na taj način dobiti kompozit s dobrim električnim i mehaničkim svojstvima. Nadalje, u nanokompozitima se ne stvara velika koncentracija naprezanja jer se ono može bolje rasporediti u sustavu s manjim česticama te mala veličina čestica može utjecati na jedinstvena specifična svojstva samih čestica.

S druge strane, prednost čestica izgrađenih od jednog kristala koje su optički aktivne na mikrorazini mogu se kombinirati s polimerom te na taj način dobiti optički kvalitetan materijal, a i jednostavnost proizvodnje koju osigurava polimer.

2.3.1.2. Veličina međupovršine³

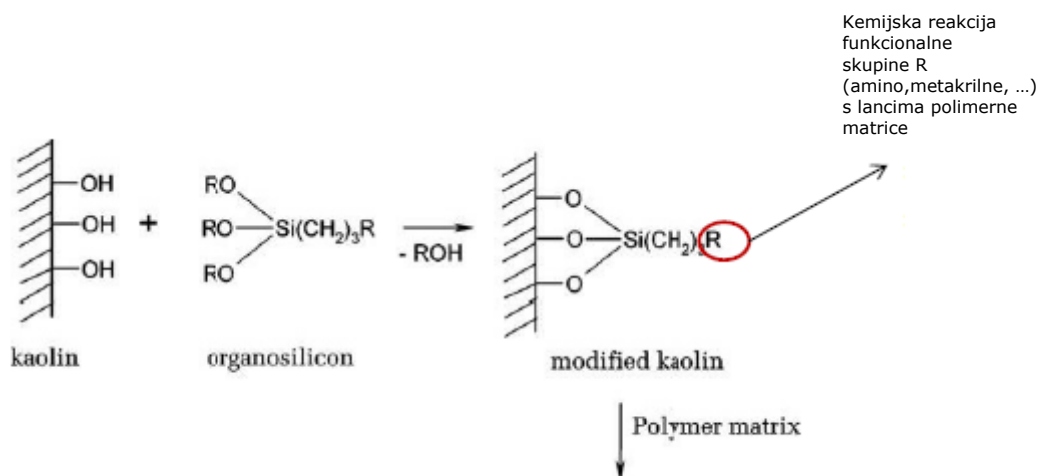
Razlike koje proizlaze iz razlike u veličini međupovršine između polimera i punila koja se formira u kompozitu su značajne. Međupovršina je izuzetno važna jer je to ključno mjesto gdje djeluje adhezija, odnosno dolazi do pojave međusobnog privlačenja. Hoće li međupovršina biti slabo mjesto u strukturi kompozita, tj. hoće li doći do popuštanja ukoliko se kompozit podvrgne vanjskom opterećenju, ovisi upravo o jačini tih međudjelovanja.

Dakle, nanopunila ostvaraju puno veću kontaktnu površinu od mikropunila s okolnom polimerom matricom za isti volumni udio što je vidljivo iz **Tablice 1**.

Tablica 1. Veličina specifične površine u ovisnosti o veličini čestica punila ³

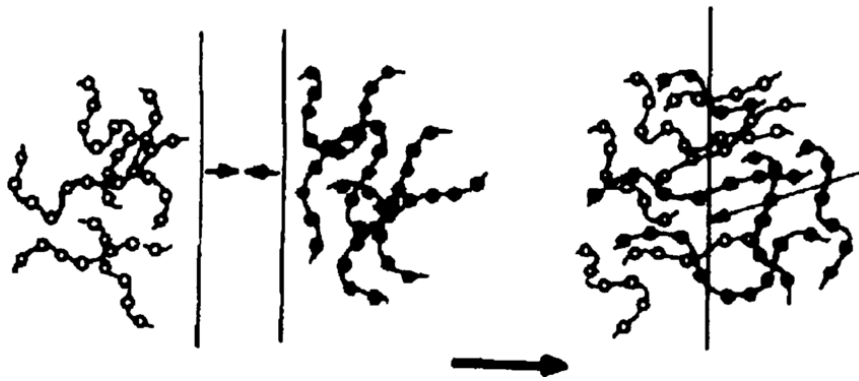
Vrsta punila	Prosječna veličina čestica	Specifična površina punila, m ² / g	Vrsta punila	Prosječna veličina čestica	Specifična površina punila, m ² / g
CaCO ₃	15 μm	0,5	SiO ₂ amorfno pirogeno	16 nm	130
	5 μm	0,9		12 nm	200
	3 μm	1,3		7 nm	380
	20 nm	12			

Različite adhezijske teorije podrazumijevaju uspostavljanje različitih interakcija na međupovršini polimer/punilo. Adsorpcijska teorija adhezije podrazumijeva uspostavljanje polarnih i disperznih interakcija te je ona uvijek prisutna u višefaznom kontaktu. Kemisorpcija podrazumijeva stvaranje kemijskih veza koje su znatno jače od polarnih i disperznih veza. Nužna modifikacija punila provodi se primjerice nanošenjem silana na anorganskim površinama koje sadžehidroksilne grupe koje se mogu pretvoriti u stabilne siloksanske veze (O-Si-O) reakcijom s nanesenim silanom kao što je prikazano na **Slici 28**.



Slika 28. Modifikacija kaolina s organosilikatom ³.

Difuzijska teorija adhezije podrazumijeva difuziju polimernih molekula vezanih na površinu punila u polimernu matricu i njihovo ispreplitanje. Kao i u prethodnim pristupima, i ovdje je potrebno provesti modifikaciju punila. Punilo površine modificira se polimernim molekulama (**Slika 29**).



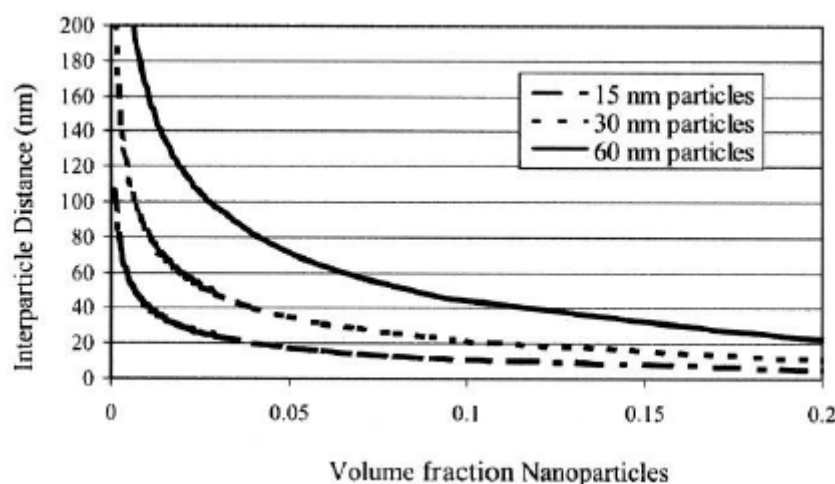
Slika 29. Modifikacija punila površine polimernim molekulama ³

U sustavima gdje je punilo porozno ili hrapavo, vrijedi mehanička teorija adhezije. Ova se teorija temelji na mehanizmu mehaničkog usidrenja polimera u pore ili neravnine punila.

Dakle, stupanj interakcije, a samim time i svojstva sustava, kontroliran je međupovršinom te je upravo zbog toga ona vrlo bitna.

2.3.1.3. Razlike u morfologiji kompozita ³

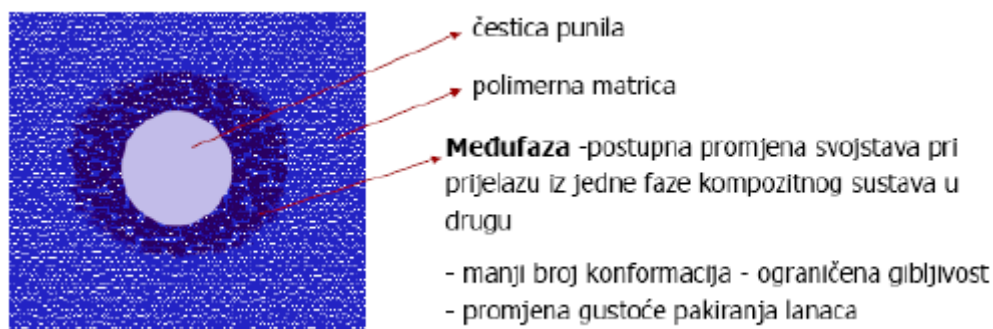
Smanjenjem veličine čestica na nanodimenzije za isti volumni udio u polimernoj matrici dolazi do značajnih promjena u morfologiji višefaznih kompozita. Dakle, što je manja veličina čestica, veći je broj prisutnih čestica u sustavu, a samim time se smanjuje udaljenost između čestica punila što je posebno izraženo u sustavima s višim volumnim udjelom punila (*Slika 30*).



Slika 30. Promjena međučestičnog razmaka u funkciji volumnog udjela punila i veličine čestica za sferične idealno dispergirane čestice ³.

2.3.1.4. Udio matrice u međufaznom sloju³

Kontakt između faza u kompozitnom sustavu nije dvodimenzionalan, već se promjene svojstava polimernih molekula koje su u direktnom kontaktu s površinom punila prenose na slijedeći sloj polimernih molekula itd. dublje u masu polimera dok se razlike između slojeva u potpunosti ne izgube. Stoga je kontakt između faza sustava trodimenzionalan odnosno definira se međufazni soj ili međufaza (*Slika 31*). Istraživanja su pokazala da se debljina međufaze može kretati između 2 i 50 nm. Udio matrice u međufaznom sloju mnogo je veći u nanokompozitnim sustavima u odnosu na mikrokompozitne sustave te se upravo zbog toga većina utjecaja postiže već pri malim volumnim udjelima punila, a da se pri tome ne narušavaju druga svojstva materijala.



Slika 31. Kontakti faza u kompozitnom sustavu³.

2.3.2. Sinteza polimernih nanokompozita

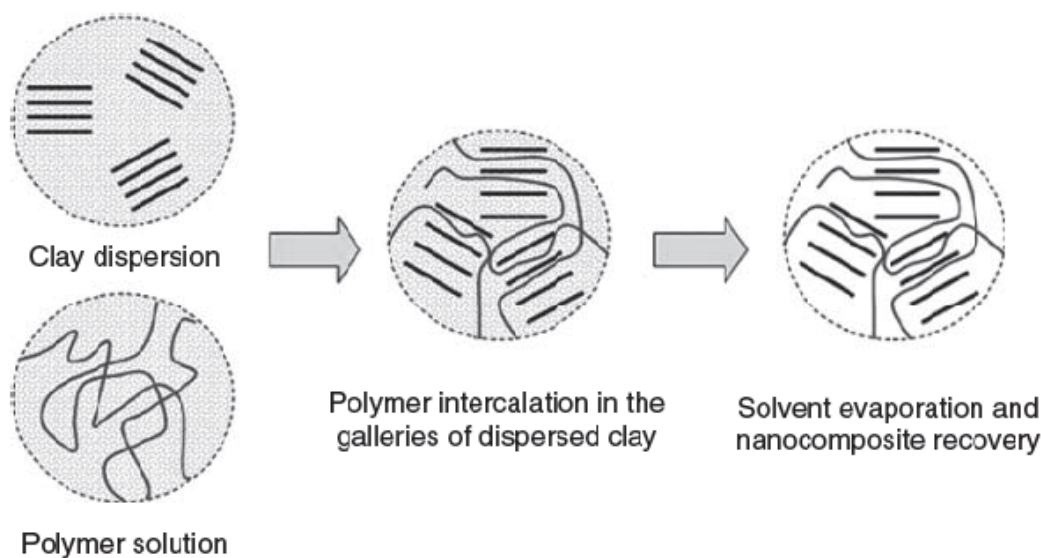
Postoji veliki broj više ili manje prihvaćenih podjela metoda za sintezu polimernih nanokompozita. Primarni cilj kod pripreve nanokompozita je pravilna, jednolika raspodjela i dispergiranoost punila koju je često vrlo teško postići. U daljnjem će se tekstu obraditi sinteza polimernih nanokompoziti koja se može svrstati u tri glavne skupine:

1. Priprava iz otopine
2. Priprava iz taline
3. In situ polimerizacija.

2.3.2.1. Priprava nanokompozita postupkom iz otopine

Interkalacija polimera ili predpolimera iz otopina, provodi se u otapalu u kojem su polimer ili predpolimer topljivi. Slojeviti silikat, na primjer, prvo nabubri i dispergira se u otapalu prije miješanja s otopinom polimera, zatim se polimerni lanci interkaliraju i istiskuju otapalo unutar silikatnih slojeva (**Slika 32**). Nakon uklanjanja otapala, nastaje višeslojni sloj struktura dok se listovi ponovo sastavljaju zauzimajući polimerne lance ^{13,15}.

Ova se metoda koristi kod polimera koji su topljivi u vodi za proizvodnju interkaliranih nanokompozita na bazi polimera s niskom polarnosti kao što su poli (vinil alkohol), poli (etilen oksid), poli (vinilpirolidon) ili poli (akrilna kiselina) ^{14, 15}. Međutim, za razliku od interkalacije taline, ova metoda je ekološki neprihvatljiva zbog upotrebe velike količine otapala ¹³.

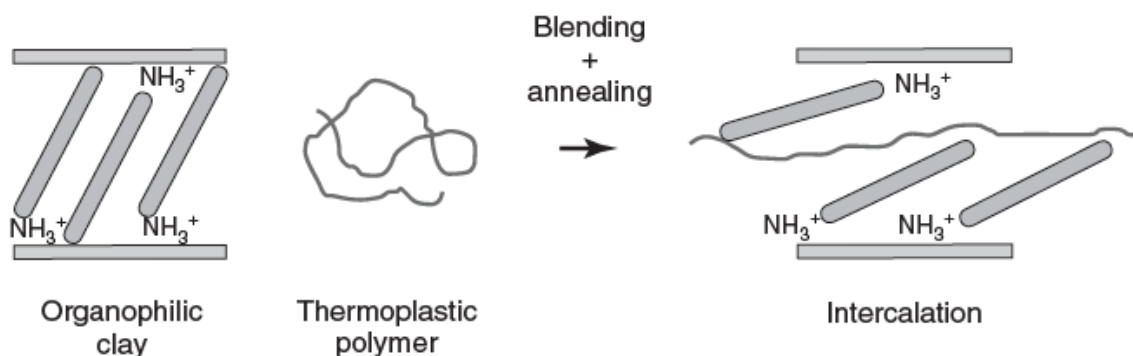


Slika 32. Interkalacija polimera iz otopine.

2.3.2.2. Priprava nanokompozita postupkom iz taline

Interkalacija taline standardni je pristup sinteze termoplastičnih polimernih nanokompozita. Ova metoda uključuje zagrijavanje polimerne matrice na visoke temperature, dodavanje punila i njihovo miješanje uz djelovanje smičnih sila radi postizanja jednolike raspodjele (**Slika 33**). Prednost ove metode je što se ne upotrebljavanju otapala što ju čini ekološki prihvatljivim načinom priprave nanokompozita. Osim toga, smatra se kompatibilnom s industrijskim procesima kao što su ekstruzijai brizganje, što ju čini prikladnijom za upotrebu i, samim tim, ekonomičnijom. Međutim, visoke temperature korištene u procesu mogu oštetiti

površinsku modifikaciju punila. Primjerice, organske gline modificirane alkil amonijem obično se razgrađuju na temperaturama višim od 140°C, međutim temperatura obrade interkalacijetaline je u rasponu od 190-220 °C. Stoga, optimizacija uvjeta obrade je vrlo važan čimbenik koji igra veliku ulogu u postizanju dobre disperzije ¹⁶.



Slika 33. Interkalacija taline ¹⁴.

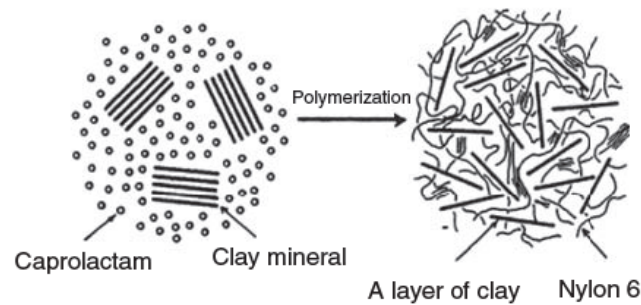
2.3.2.3. Priprava nanokompozita procesom *in situ* polimerizacije

Ova se metoda zasniva na dispergiranju nanočestica u monomeru ili otopini monomera, iza koje slijedi polimerizacija monomera standardnim procesima polimerizacije. Postoji mogućnost graftiranja polimera na površinu čestice, što osigurava kemijsku vezu između polimerne matrice i nanočestica punila. Ova metoda ima značajno veliki broj prednosti u odnosu na ostale metode. Nanokompozit se sastoji od nanočestica punila na koji je graftiran polimerni lanac i “slobodnih” polimernih lanaca, mala veličina monomernih molekula osigurava znatno bolju homogenost nanokompozita nego u sustavima pripremljenih miješanjem nanopunila i polimera iz otopine te je moguća priprava nanokompozita s velikim masenim udjelom nanopunila.

In situ polimerizacijom između slojeva moguće je pripremiti nanokompozite s plastomernim polimerima (poliamid, PET, polietilen, polipropilen, polistiren...), kao i s duromernim polimerima (epoksidne smole, poliuretani,...). *In situ* polimerizacija je jedini način pripreme slojevitih nanokompozita s umreženim odnosno duromernim matricama.

Određene vrste nanokompozita mogu se pripremiti i *in situ* sol-gel postupkom sinteze čestica u polimeru pri čemu nastaju hibridni sustavi. Ovim postupkom iz prekursora uspješno se mogu pripremiti nanokompoziti npr. sa silika nanočesticama u brojnim polimernim matricama. Metal polimer nanokompoziti mogu se također proizvesti *in situ* sintezom

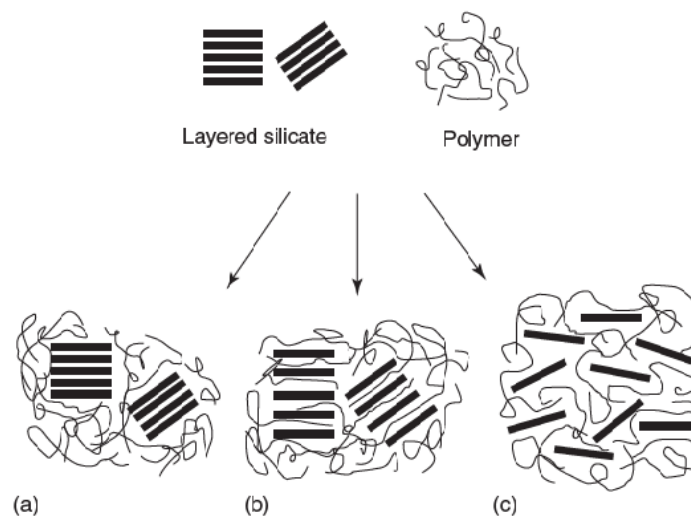
metalnih čestica iz pogodnih metalnih prekursora. Kad se dobije stabilna suspenzija metalnih čestica, polimerni sustav se može dalje oblikovati da bi se dobio željeni nanokompozit. Neki nanokompozitima mogu se pripraviti istovremenom *in situ* sinteza anorganskih čestica i *in situ* polimerizacijom polimera.



Slika 34. Sinteza najlon 6- glinenog kompozita *in situ* polimerizacijom ¹².

Na temelju metode i korištenih materijala, sa slojevitim nanopunilima mogu se dobiti tri vrste struktura:

1. Neinterkalirana (ili mikrokompozitna)
2. Interkalirana (i / ili flokulirana)
3. Eksfolirana (ili delamirana) (**Slika 35**) ¹².



Slika 35. Vrste polimernih mikrostrukture. (a) neinterkalirana (mikrokompoziti). (b) Interkalirana (nanokompoziti). (c) eksfolirana (nanokompoziti) ¹⁵.

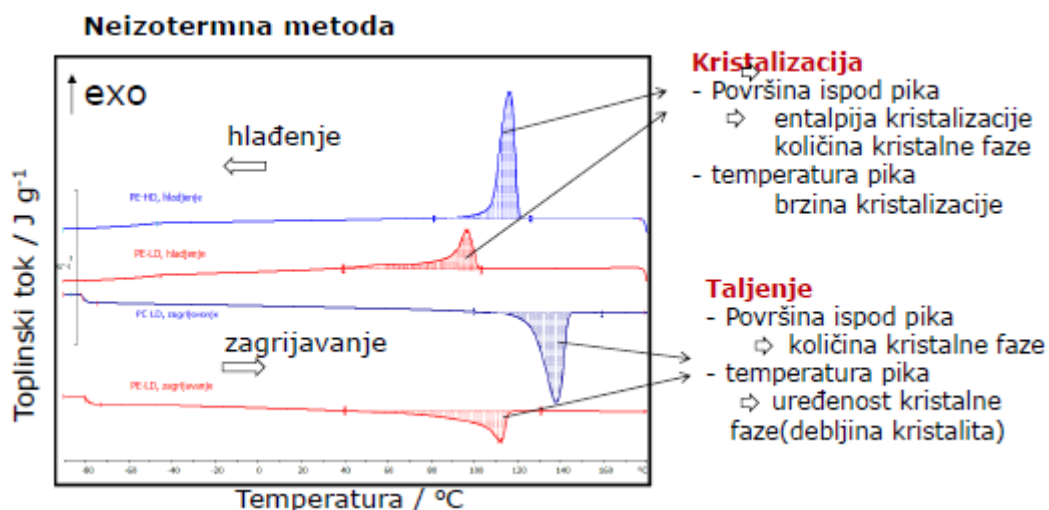
Svaka od gore navednih metoda ima svoje prednosti i mane. Koja metoda će se koristiti u sintezi polimernih nanokompozita ponajviše ovisi o primjeni sintetiziranih nanokompozita. Kao i uvijek, vrlo je bitna optimizacija uvjeta procesa pripreme kako bi se dobio produkt najbolje kvalitete koji je ujedno i najekonomičniji s najmanjom količinom otpada.

2.3.3. Svojstva polimernih nanokompozita ³

Kao što je već ranije rečeno, nanopunila se dodaju kako bi se poboljšala svojstva polimera. Općenito postoje dvije vrste polimera, amorfni i kristalasti. Kristalasti ima djelomično uređenu strukturu, dok amorfni imaju u potpunosti neuređenu strukturu. U nastavku će se obraditi neka od svojstva polimernih nanokompozita poput kristalne strukture, mehaničkih svojstava, električne vodljivosti, gorivosti, propusnosti, toplinske stabilnosti i električnih svojstava.

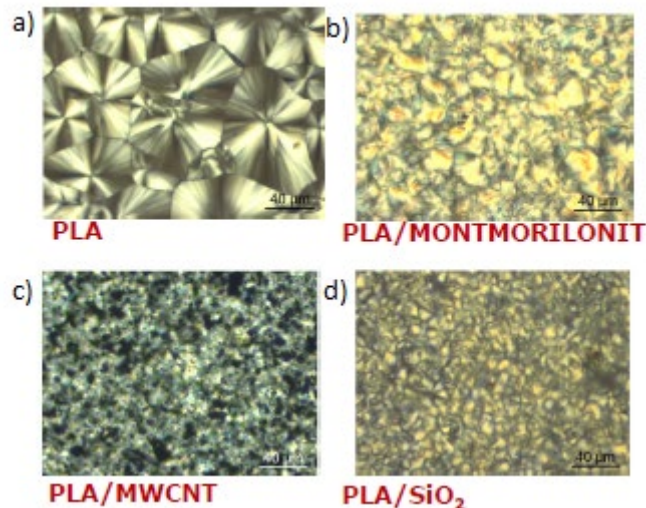
2.3.3.1. Kristalna struktura polimera

Dodatkom nanopunila mijenja se kristalna struktura kristalastih polimera što se prati diferencijalnom pretražnom kalorimetrijom kojom se mogu određivati i endotermna i egzotermne promjene. Na *Slici 36* prikazano je zagrijavanje i hlađenje polietilena visoke gustoće. Tijekom zagrijavanja javlja veliki endotermni pik, to jest došlo je do taljenja kristalaste faze. Daljnjim hlađenjem uzorka, koji je sada u potpunosti amorfan, dolazi do ponovne kristalizacije u određenom rasponu temperatura.



Slika 36. Ovisnost toplinskoga toka o temperaturi za polietilen visoke čvrstoće.

Dodatkom nanopunila može se pratiti nekoliko karakterističnih vrijednosti: brzinu kristalizacije, udio kristalne faze, uređenost kristalne strukture te smanjenje veličine sferolita. Prisutnost nanopunila ne mora utjecati na navedena svojstva, može ih povećati (ubrzati) ili smanjiti (usporiti). Uočeno je da dodatkom nanopunila uvijek dolazi do smanjenja veličine sferolita te povećanja njihovog broja jer prisutne čestice nanopunila sprječavaju daljnji rast sferolita. **Slika 37** prikazuje smanjenje veličine sferolita dodatkom različitih nanopunila.



Slika 37. Smanjenje sferolita dodatkom različitih nanopunila. a) Čisti polimer. b) Dodatak montmorilonita. c) Dodatak nanocijevnica s više stijenki. d) Dodatak SiO₂.

2.3.3.2 Mehanička svojstva

Polimerni materijali su po pitanju mehaničkih svojstava viskoelastični materijali, to jest ukoliko ih podvrgnemo djelovanju vanjske sile, dolazi do deformacije materijala, no kada uklonimo vanjsku silu, oni imaju sposobnost da vrate dio te deformacije. Na **Slici 38** prikazana je karakteristična krivulja naprezanje – deformacija za termoplastične materijale.

I – područje linearnih elastičnih deformacija

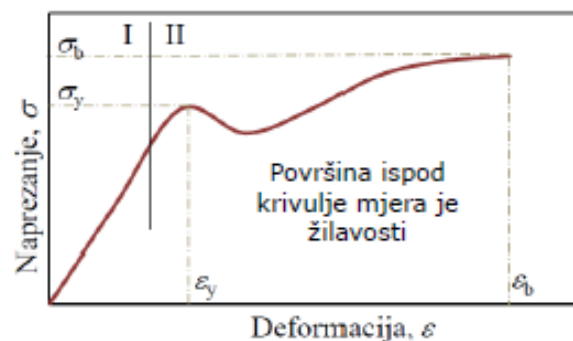
II – područje nelinearnih deformacija

σ_y – naprezanje u točki popuštanja

ϵ_y – deformacija u točki popuštanja

σ_b – naprezanje u točki kidanja

ϵ_b – deformacija u točki kidanja

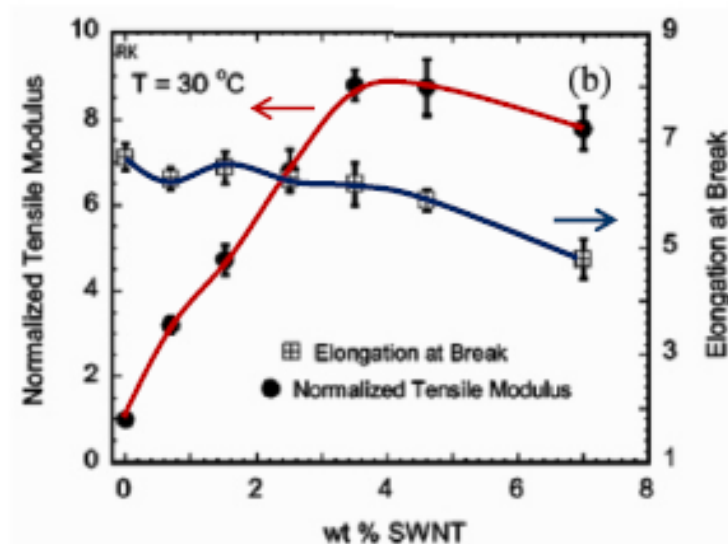


Slika 38. Tipična krivulja naprezanje – deformacija za termoplastične materijale.

U području linearnih elastičnih deformacija uklanjanjem djelovanja vanjske sile, materijal se vraća u prvobitno stanje i ondje vrijedi $\sigma = \varepsilon \times E$ gdje je konstanta proporcionalnosti E modul elastičnosti. Modul elastičnosti je vrlo bitna karakteristika materijala koja nam govori koliko se materijal može naprezati, a da se pritom trajno ne deformira te se on povećava dodatkom nanopunila. Razlozi povećanja modula u nanokompozitima su sljedeći:

- a) Visoki modul punila – dodatkom punila visokog modula u matricu niskog modula dolazi do prijenosa opterećenja s matrice na punilo i posljedično do porasta modula kompozita.
- b) Uloga međupovršine polimer / punilo – veća međupovršina rezultira jačim interakcijama te posljedično dolazi do boljeg prijenosa naprezanja kroz sustav kao i većeg udjela matrice u međufaznom sloju.
- c) Bolja dispergiranoost molekula dovodi do manje koncentracije naprezanja te naposljetku do većeg modula.
- d) Omjer dimenzija nanopunila – zbog većeg omjera dimenzija l/d veća je dužina punila koji prenosi maksimalno opterećenje
- e) Utjecaj na stupanj kristalnosti – ukoliko nanopunilo potiče kristalizaciju, povećava se i modul.

Na **Slici 39** prikazan je normalizirani modul elastičnosti u funkciji količine ugljikovih nanocijevčica prikazano crvenom linijom. S grafa je vidljivo da se modul povećao za devet puta, to jest materijal može podnijeti devet puta veće naprezanje bez trajne deformacije, ukoliko se dodaju samo četiri masena postotka ugljikovih nanocijevčica. Daljnjim povećanjem masenog postotka nema povećanja modula jer dolazi do agregacije punila.



Slika 39. Modul elastičnosti kako funkcija količine ugljikovih nanocijevčica.

Postoje dva modela koja opisuju gdje može doći do popuštanja u višefaznom sustavu. Do popuštanja u polimernoj matrici dolazi ukoliko su prisutne jake interakcije na međupovršini, a do popuštanja na međupovršini dolazi ukoliko su prisutne slabe interakcije što je opisano Pukanszkyjevom jednadžbom:

$$\sigma_T^D = -C_1 \sigma^T + \sqrt{\frac{C_2 W_{mf}}{R}}$$

σ_T^D - naprezanje kod kojega se inicira mehanizam odvajanja

W_{mf} - termodinamički rad adhezije na međupovršini matrica/ punilo

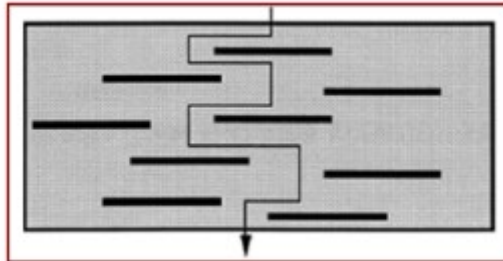
R - radijus čestice punila.

Dakle, do popuštanja na međupovršini dolazi ukoliko su prisutne manje čestice pri većem naprezanju. Ukoliko imamo jake interakcije i male čestice, vrijednost naprezanja pri kojoj se inicira mehanizam odvajanja bit će jako velik, što znači da će do popuštanja prije doći u polimernoj matrici nego na međupovršini što je i poželjno.

Griffith-Irwinova teorija kaže da će do popuštanja doći na najslabijem mjestu u strukturi, odnosno mjesto gdje je umnožak modula elastičnosti i energije loma najmanji. Ukoliko su prisutne slabe interakcije, energija loma (G) je najmanja na međupovršini pa je to ujedno i najslabije mjesto. Ukoliko imamo jake interakcije, onda do popuštanja najvjerojatnije dolazi u polimeru.

2.3.3.3. Propusnost

Polimerni nanokompoziti pokazuju svojstva smanjenje propusnosti na plinove i vodenu paru. To se objašnjava teorijom zavojitog puta, to jest molekula koja difundira mora preći duži put u odnosu na put koji bi morala proći ukoliko nanopunilo ne bi bilo prisutno (*Slika 40*).



Slika 40. Prikaz koncepta zavojitog puta.

2.3.3.4. Toplinska stabilnost

Toplinska stabilnost se uobičajno povećava dodatkom nanopunila te se ona istražuje termogravimetrijskom analizom, to jest mjerenje promjene mase uzorka s povišenjem temperature. Do veće toplinske stabilnosti dolazi iz nekoliko razloga:

- a) Snižanjem propusnosti plinova, snižava se i propusnost kisika, dakle smanjena je mogućnost oksidacijske razgradnje
- b) Anorganska faza djeluje kao terminator radikala, što sprječava raspad polimernih lanaca
- c) U nekim sustavima do veće toplinske stabilnosti dolazi zbog niže toplinske stabilnosti alkilamonijevog iona.

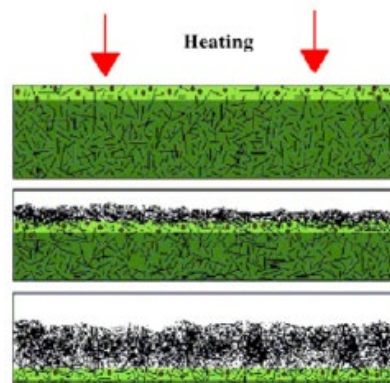
U određenim slučajevima, dodatak nanopunila može smanjiti toplinsku stabilnost, no taj slučaj se neće obrađivati u ovome radu.

Najučinkovitija nanopunila za povećanje toplinske stabilnosti su slojevita nanopunila, a iza njih slijede ugljikove nanočestice.

2.3.3.5 Gorivost

Polimerni materijali su organski materijali i kao takvi jako brzo izgaraju. Za neke namjene, ovo svojstvo je vrlo nepoželjno te se stoga dodaju različiti aditivi kako bi se smanjila njihova gorivost. Najučinkovitiji aditivi su halogenirani spojevi, najčešće s bromom, te su kao takvi

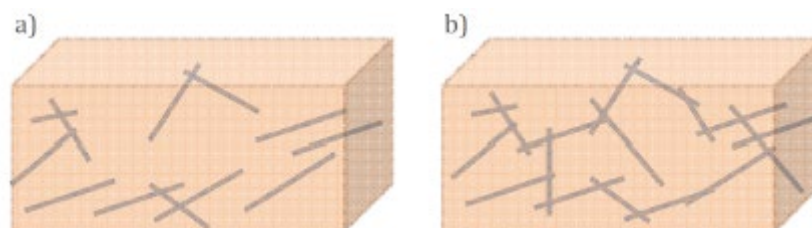
vrlo ekološki neprihvatljivi. Upravo zbog toga, sve je veći naglasak na istraživanju utjecaja nanopunila na gorivost polimera. Dosadašnjim istraživanjima došlo je to otkrića da su slojevita nanopunila najučinkovitija, a odmah iza njih ugljikove nanocijevčice. Na brzinu oslobađanja energije, to jest na smanjenje gorivosti utječu dispergiranost i količina punila. Kada materijal počne goriti, prvo izgori vanjski sloj materijala te se stvara sloj čađi koji sprječava dotok kisika u unutrašnjost tog materijala. Upravo je sloj čađi zaslužan za smanjenje gorivosti materijala, a taj je proces prikazan na *Slici 50*.



Slika 50. Shema gorenja materijala te stvaranje zaštitnog sloja čađe.

2.3.3.6. Električna svojstva

Polimerni materijali su uglavnom izolatori te se stoga mora dodati punilo koje vodi električnu struju. Postoje dva slučaja koje objašnjava teorija perkolacije. Ukoliko dodamo vodljivo punilo u količini koja je manja od granične količine, p_c , nije prisutna kontinuirana mreža punila od početka do kraja uzorka, to jest nemamo promjenu vodljivosti. Međutim, ukoliko dodamo punilo u količini koja je veća od granične količine, stvara se kontinuirana mreža te se vodljivost ostvaraju tijekom struje, to jest elektrona, kroz tu mrežu koju su stvorile čestice nanopunila. Ova dva slučaja prikazana su na *Slici 51*.



Slika 51. Shematski prikaz morfologije nanokompozita. a) Ispod p_c vrijednosti. b) Iznad p_c vrijednosti.

Prag perkolacije materijala ovisi o omjeru dimenzija nanocijevčica (veći omjer – p_c se smanjuje), dispergiranosti punila (veća dispergiranost – manji p_c), usmjerenosti punila u matrici (manji kontakt nanocijevčica – veći p_c) i modifikaciji punila.

2.3.3.7. Optička svojstva

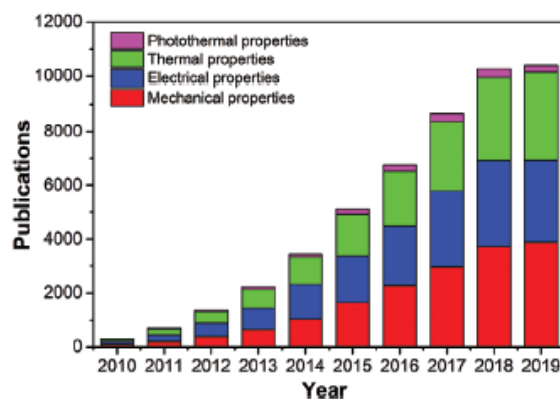
Ukoliko imamo prozirnu, to jest transparentnu polimernu matricu, dodatkom punila velikih dimenzija dolazi do loma svjetlosti te se posljedično transparentnost gubi. Dodatkom nanopunila čije su dimenzije manje od dimenzija upadne svjetlosti, zadržava se transparentnost materijala.

Iz svega gore navedenog jasno je kako se svojstva polimera dodatkom nanopunila značajno poboljšavaju te se s toga sa sigurnošću može reći kako će se puni potencijal polimernih nanokompozita tek otkriti. Postoje različita nanopunila, a u nastavku rada obrađivati će se polimerni nanokompoziti na osnovi grafena te kako njegov dodatak utječe na svojstava polimera.

3.PREGLEDNI DIO

3.1. Svojstva sustava polimer-grafen

Utjecaj dodatka grafena u polimere kompleksna je tema o kojoj su provedena brojna istraživanja. U ovome dijelu rada iznesena su dosadašnja saznanja o utjecaju grafena na brojna svojstva polimera. Na *Slici 53* prikazan je broj istraživanja povezanih s grafenskim nanokompozitima. U proteklih 10-ak godina, značajno je porastao broj objavljenih radova o ovoj temi. Među njima, čak 50 posto uključuje polimernu matricu što upućuje na to da je nanokompozit grafen / polimer privukao više pozornost zbog svojih mnogih primjena.



Slika 53. Broj objavljenih radova u razdoblju od 2010. do 2019. godine pronađeni na Web of Science (do 10.6.2020.) koristeći “graphene composites, mechanical, electrical, thermal, optical thermal” kao ključne riječi u pretraživanju ¹⁷.

3.1.1. Mehanička svojstva sustava polimer – grafen

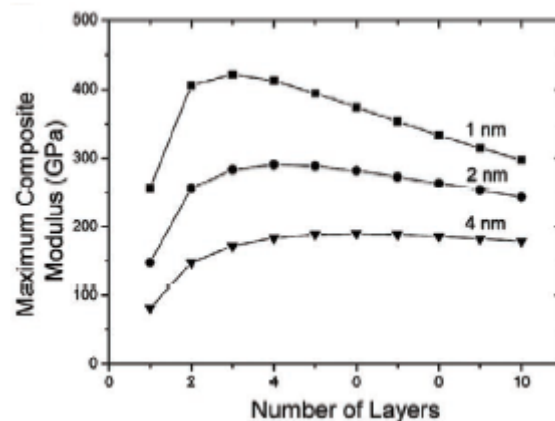
Istraživanja učinka dodatka grafena na mehanička svojstva sustava polimer-grafen istraživano je i prezentirano u mnogim znanstvenim i preglednim radovima ¹⁷⁻²².

Kao što je već rečeno, jednoslojni se grafen smatra najčvršćim materijalom, gdje Youngov modul elastičnosti iznosi 1 TPa, a čvrstoća oko 130 GPa. Povećanjem broj slojeva grafena dolazi do smanjenja čvrstoće što se pripisuje slabim van der Waalsovima između susjednih slojeva jednoslojnih grafena, dok se Youngov modul zanemarivo mijenja ¹⁷. Poboljšanje svojstava polimera dodatkom grafena ovisi o nekoliko faktora poput koncentracije punila i njegove raspodjele u matrici, interakcijama između polimera i grafena¹⁸. S obzirom na to da se listovi grafena lako agregiraju zahvaljujući van der Waalsovima, kako bi došlo do učinkovitijeg prijenosa opterećenja s polimera do

grafena potrebno je provesti modifikaciju grafena. Upravo zbog toga, jednoslojni grafen, iako ima najbolja mehanička svojstva, nije nužno najbolji izbor za korištenje u nanokopozitima već su to grafenski oksidi te grafeni s defektom (posebice Stone-Walesovdefekt) ¹⁷. Grafen oksid je bolji izbor zbog izvrsnih mehaničkih svojstava, brojnih funkcionalnih skupina koje olakšavaju međufaznu interakciju i prijenos opterećenja s polimera te boljeg dispergiranja u matrici ¹⁸. Prilikom dizajniranja polimernih nanokopozitaza zahtjevne namjene, ne smije se zanemariti ni veličina slojeva grafena koja utječe na kontaktnu površinu između grafena i matrice. Naravno, ukoliko je prisutan grafen velike površine očekuje se veća kontaktna površina te znatnije adhezijske sile između dvije faze. Još jedan vrlo bitan faktor je i raspodjela grafena u polimeru ¹⁷.

3.1.1. 1. Utjecaj broja slojeva grafena na mehanička svojstva ¹⁷

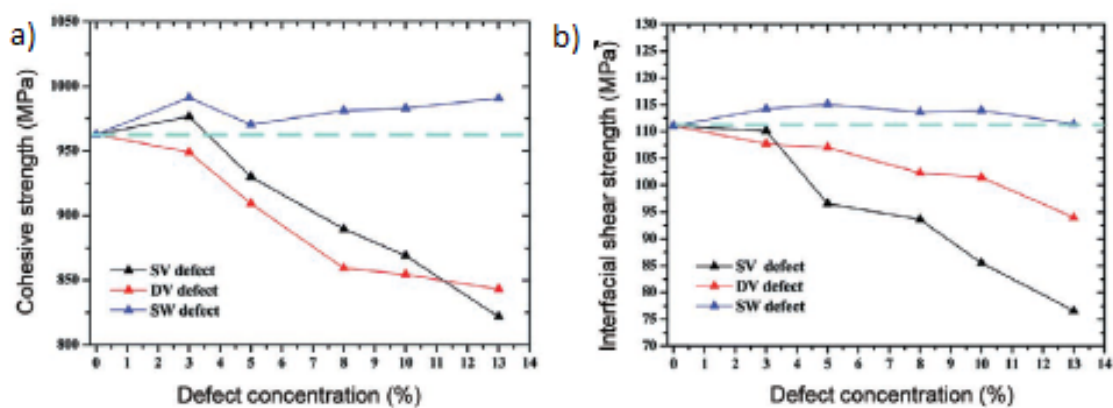
Gong i suradnici proučavali su odnos broja slojeva grafena i mehaničkih svojstava sustava grafen / polimetilmetakrilat. Prijenos opterećenja ima glavnu ulogu kod određivanja mehaničkih svojstava nanokompozita. Utvrđeno je kako postoji dobar prijenos opterećenja između polimerne matrice i jednoslojnog i dvoslojnog grafena. Nadalje, prilikom korištenja troslojnog ili višeslojnog grafena dolazi do proklizavanja polimera između slojeva grafena te posljedično do smanjenja učinkovitosti prijenosa opterećenja što ukazuje na to da troslojni i višeslojni grafen imaju niži Youngov modul. Povećanjem broja slojeva, maksimum modula nanokompozita se prvo povećava, a zatim smanjuje (*Slika 54*). Uz to, maksimum modula nanokompozita za debljinu polimernog sloja od 1 nm bolji je od debljine slojeva polimera od 2 i 4 nm. Razlog leži u tome što je međuslojni razmak u višeslojnom grafenu samo 0,34 nm, red veličine manji od dimenzija polimerne makromolekule, te se u matricu mogu unijeti veći volumenski udjeli višeslojnog grafena nego jednoslojnog.



Slika 54. Ovisnost maksimuma modula o broju listova grafena ¹⁷.

3.1.1.2. Utjecaj defekata grafena na mehanička svojstva ¹⁷

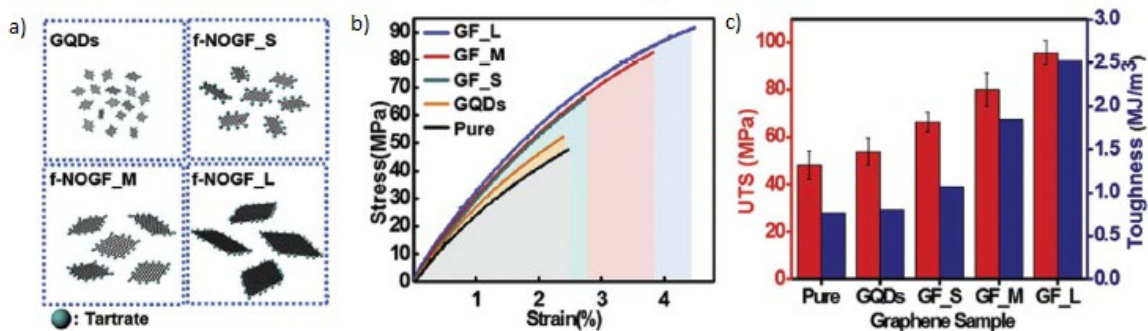
Li i suradnici supomoću molekularne dinamike istraživali utjecaj grafena s tri različite vrste defekata te koncentracije defekata na mehanička svojstva grafen/epoksid nanokompozita. Kao što je ranije rečeno, grafen sa Stone-Walšovim defektom poboljšava mehanička svojstva nanokompozita zbog povećanja kohezijske i smične čvrstoće međupovršine što je prikazano na *Slici 55*. Do ovakvog ponašanja dolazi zbog tri razloga. Prvo, postojanje defekata omogućava bolju adsorpciju polimernih molekula na grafensku osnovu zbog veće adsorpcijske energije. Drugo, defekt povećava koncentraciju sp^2 hibridiziranog ugljika u blizini grafena što poboljšava π - π privlačenja na dodirnoj površini grafena i epoksida te posljednje, defekt pruža veći otpor proklizavanju polimera između slojeva grafena što omogućava veću kohezijsku čvrstoću.



Slika 55. a) Utjecaj koncentracije različitih defekata grafena na kohezijsku čvrstoću nanokompozita. b) Utjecaj koncentracije različitih defekata grafena na međupovršinsku smičnu čvrstoću ¹⁷.

3.1.1.3. Utjecaj veličine grafena na mehanička svojstva ¹⁷

Značajan pravac uključuje istraživanja različite veličine grafena na povećanje čvrstoće nanokompozita. Znanstvenik Jeon sa suradnicima istraživao je utjecaj grafenskih listova različitih veličina; 1 μ m (L), 750 nm (M), 250 nm (S) i 20 nm (GODs). Otkriveno je kako grafenski listovi najveće veličine, 1 μ m (L), najviše povećavaju čvrstoću nanokompozita što je i prikazano na *Slici 56*. Ovakvo povećanje pripisuje se većoj kontaktnoj površini grafena i epoksida čime dolazi i do jačih međudjelovanja grafena s polimernom matricom te ograničavanja gibljivosti epoksidnih lanaca.



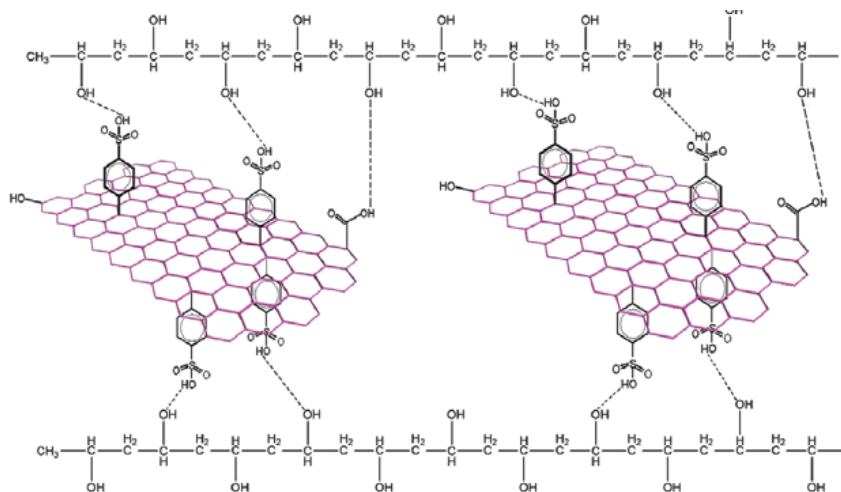
Slika 56. a) Shematski prikaz neoksidiranog grafena različite veličine. b) Krivulja naprezanja -deformacija za nanokopozite grafen/epoksid. c) Čvrstoća i žilavost grafen/epoksid nanokompozita ovisno o većini grafena ¹⁷

Zbog velike specifične površine grafena i jakih van der Waalsovih sila između njegovih listova, u otapalima ili polimerima vrlo lako dolazi do agregacije grafena te je stoga nužno provoditi funkcionalizaciju grafena s ciljem slabljenja van der Waalsovih sila. S druge strane, u nekim radovima je objavljeno kako prisutnost agregata punila zapravo doprinosi povećanju čvrstoće. Funkcionalizacijom se povećava i kompatibilnost grafena i polimerne matrice čime se povećava kontaktna površina dviju faza i jača međufazna interakcija te se posljedično opterećenje bolje prenosi s matrice na grafen. Općenito, grafen i polimerna matrica su povezani slabim van der Waalsovima silama koje, ukoliko se podvrgnu opterećenju, mogu puknuti stoga ih je nužno ojačati. Interakcije u nanokompozitima grafen/polimer se općenito mogu podijeliti na kovalentne veze, π - π interakcije, vodikove veze itd.

3.1.1.4. Poboljšanje mehaničkih svojstava funkcionalizacijom grafena

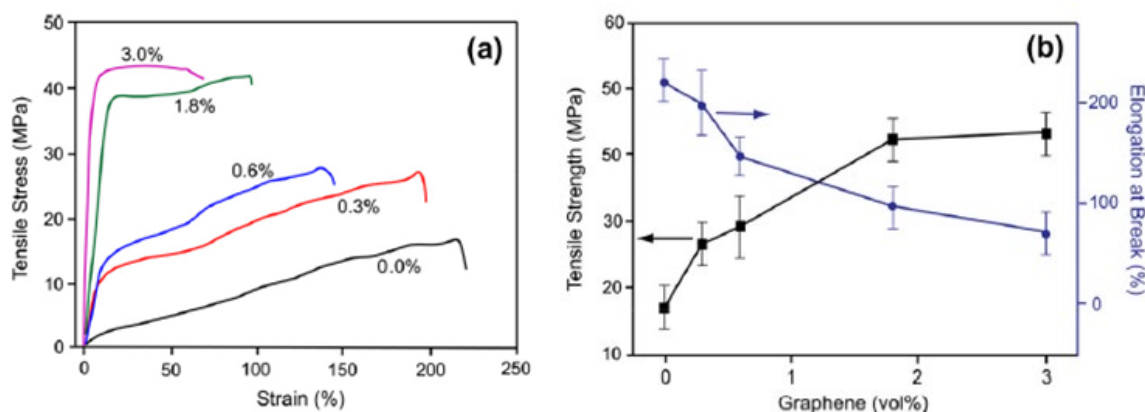
Iako se istražuje upotreba različitih grafenskih nanopunila, najveći naglasak je ipak na grafen oksidu koji ima veći međuslojni razmak od grafena te veliki broj funkcionalnih skupina zahvaljujući kojima se bolje veže za polimernu matricu. U nastavku ovoga rada dan je pregled učinka grafen oksida i reduciranog grafen oksida na mehanička svojstva polimernih materijala.

Znanstvenik Nandi sa suradnicima modificirao je grafen sulfonatnom funkcionalizacijom čime je uveo vodikovu vezu između grafena i polivinil alkohola (PVA) pomoću (Slika 57). Uvođenjem vodikove veze, čvrstoća nanokompozita u usporedbi s čistim polivinil alkoholom se povećala za 177 %, istezanje za 45 %, a žilavost za čak 235 % ¹⁷.



Slika 57. a) Vodikove veze u sustavu sulfonirani grafena / PVA ¹⁷.

Utjecaj grafena na čvrstoću i žilavost polivinil alkohola je primjer koji se, zajedno s krivuljom napreznja polipropilena s reduciranim grafen oksidom, vrlo često susreće u literaturi. Dodatkom svega 0,3 % volumnog udjela grafena u polivinil alkohol dolazi do velike promjene u mehaničkim svojstvima, no ukoliko se udio povećana 3%, dolazi do naglog smanjenja mehaničkih svojstava kao što je vidljivo na **Slici 58a**. Youngov modul elastičnosti i vlačna čvrstoća rastu u oba slučaja, no prekidno produljenje se smanjuje. Ovakvo ponašanje tipično za mnoge nanokopozitne sustave na osnovi grafena (**Slika 58b**) ¹⁹.



Slika 58. a) Ovisnost napreznje-deformacija za nanokompozite s različitim volumnim udjelom grafena. b) Ovisnost vlačne čvrstoće i prekidnog produljenja o volumnom udjelu grafena ¹⁹.

Znanstvenik Woon Ha sa suradnicima promatrao je utjecaj dodatka čistog i reduciranog grafen oksida u poliimid, polimer koji pripada klasi plastike visokih performansi. **Tablica 2** pokazuje ovisnost vlačne čvrstoće, Youngovog modula te produljenja pri lomu o udjelu

GO/rGO. Iz nje je vidljivo da dodatkom 5 % masenog udjela grafen oksida, vlačna čvrstoća dostigne vrijednost od 1457 MPa, to jest ona je veća za približno 12 puta od vlačne čvrstoće čistog poliimida što se može pripisati ravnomjernoj dispergiranosti grafen oksida u matrici te posljedično jačim vezama između grafen oksida i matrice. Međutim, dobra dispergiranost te jače veze ograničavaju gibljivost makromolekula poliimida te se smanjuje prekidno produljenje. Dodatkom 5 % GO vlačna čvrstoća PI/GO povećava se s 120,3 na 1457 MPa, to jest ona se povećava za 12 puta. Daljnjim povećanjem koncentracije grafen oksida dolazi do sniženja navedenih svojstava. Ovakvo ponašanje može se objasniti većom sklonošću grafen oksida za stvaranjem neželjenih agregata ²⁰.

Dodatak reduciranog grafen oksida također je uzrokovao povećanje vlačne čvrstoće, Youngovog modula elastičnosti te produljenja pri lomu no u nešto manjoj mjeri nego što je to slučaj dodatkom grafen oksida. Trend promjene Youngovog modula s rGO sličan je trendu promjene vlačne čvrstoće. Ovi rezultati ukazuju na to da se grafen oksid bolje veže za polimernu matricu od reduciranog grafen oksida zbog posjedovanja većeg broja funkcionalnih skupina. Dok su najbolja svojstva primjećena dodatkom 5 % masenog udjela GO, u slučaju rGO najbolja mehanička svojstva dobijaju se dodatkom 3% masenog udjela reduciranog grafen oksida ²⁰.

Tablica 2. Ovisnost vlačne čvrstoće, Youngovog modula te produljenja pri lomu o udjelu GO/rGO ²⁰.

sample	tensile strength (MPa)	% elongation	Young's modulus (GPa)
pure PI	120.3	32.61	2.069
PI/GO (1 wt %)	1025	10.57	22.87
PI/GO (3 wt %)	1374	8.93	28.13
PI/GO (5 wt %)	1457	8.06	36.46
PI/GO (7 wt %)	1118	5.67	22.32
PI/rGO _D (1 wt %)	966	12.82	20.76
PI/rGO _D (3 wt %)	1149	12.03	24.47
PI/rGO _D (5 wt %)	1186	8.66	26.19
PI/rGO _D (7 wt %)	1020	6.83	21.13
PI/rGO _H (1 wt %)	919	11.86	18.21
PI/rGO _H (3 wt %)	1127	10.8	22.27
PI/rGO _H (5 wt %)	842	9.67	16.63
PI/rGO _H (7 wt %)	778	5.46	13.64
PI/rGO _L (1 wt %)	682	9.17	16.80
PI/rGO _L (3 wt %)	864	8.21	17.91
PI/rGO _L (5 wt %)	542	7.13	13.16
PI/rGO _L (7 wt %)	531	6.67	12.24

Osim za poboljšavanje već postojećih materijala, polimerni nanokompoziti s grafenom koriste se i u otkrivanju novih. Znanstvenici u Institutu za polimerna istraživanja u Leipzigu 2015. godine razvili su materijal koji sam sebe popravlja. Cilj njihovog istraživanja bio je napraviti automobilske gume koje se same popravljaju te su to postigli promjenom jedne kemijske komponente. Naime, u gume se klasično dodaje sumpor kako bi se polimer umrežio, no jednom kada te veze puknu, ne mogu ponovno nastati. Zamjenom sumpora parom nabijenih molekula, bromom i butilimidazolom dobiva se materijal koji sam sebe popravlja. Ovakvi materijali imaju loša mehanička svojstva što ograničava njihovu uporabu te je stoga grafen dodanu polimernu matricu kako bi poboljšao ista. Štoviše, krajnja vlačna čvrstoća i prekidno istezanje pri lomu ionski obrađene gume pokazala je superiornost u odnosu na tradicionalan uzorak umrežen sumporom ²¹.

Zaključno, za dobijanje čvrstih, ali istovremeno i žilavih kompozita, u obzir se mora uzeti nekoliko čimbenika. Prvo, nanolistove grafena velike veličine treba dobro uskladiti s polimernom matricom. Drugo, treba optimizirati međusobnu udaljenost grafenskih listova u nanokompozitu te konačno, interakcije između grafena i polimera su od presudne važnosti. Grafen je obećavajuće punilo za znatno poboljšanje čvrstoće "mekih" polimera i značajno povećanje žilavosti krhkih polimera.

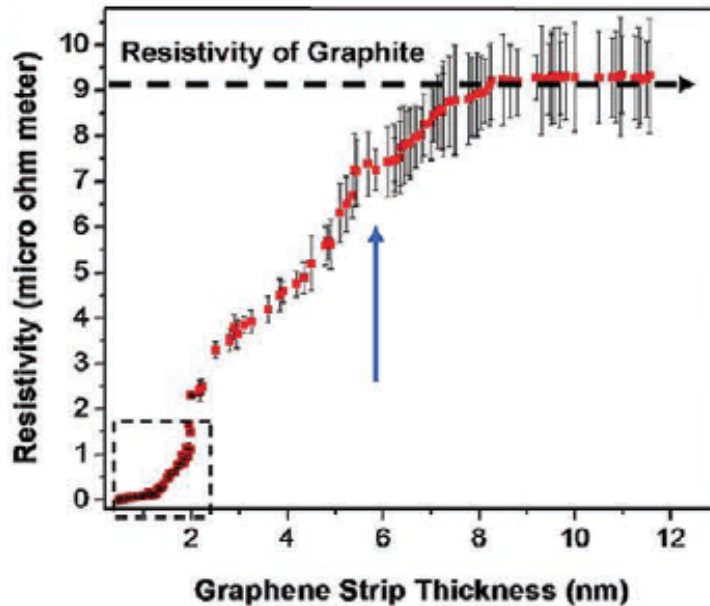
3.1.2. Električna svojstva sustava polimer –grafen

Zbog nepostojanja slobodnih elektrona u polimernim lancima, polimeri se smatraju izolatorima. Kako je električna vodljivost za mnoge upotrebe poželjna karakteristika, znanstvenici su istraživali promjenu električne vodljivosti polimera dodatkom različitih punila ¹⁷. Otkriveno je da grafen kao punilo, može povećati vodljivost polimera (npr. polistirena, polietilentereftalata) za nekoliko redova veličina. Jedan od najperspektivnijih aspekata materijala na bazi grafena njihov je potencijal za uporabu u uređajima i drugim elektroničkim primjenama zbog visoke električne vodljivosti ²². Upravo zbog toga, učinak dodatka grafena na električna svojstva sustava polimer-grafen predmet je brojnih istraživanja.

3.1.2.1. Utjecaj broja slojeva grafena na električna svojstva ¹⁷

Električna vodljivost grafena ovisi o broju slojeva, defekatima te veličini grafena. Znanstvenik Nirmalraj i suradnici proučavali su odnos vodljivosti grafena i broja slojeva. Električna vodljivost jednoslojnog grafena iznosi $0,3 - 1 \times 10^8 \text{ S m}^{-1}$. Povećanjem broja slojeva, električna vodljivost grafena se smanjuje. Kada se dostigne broj od 14 do 16 slojeva,

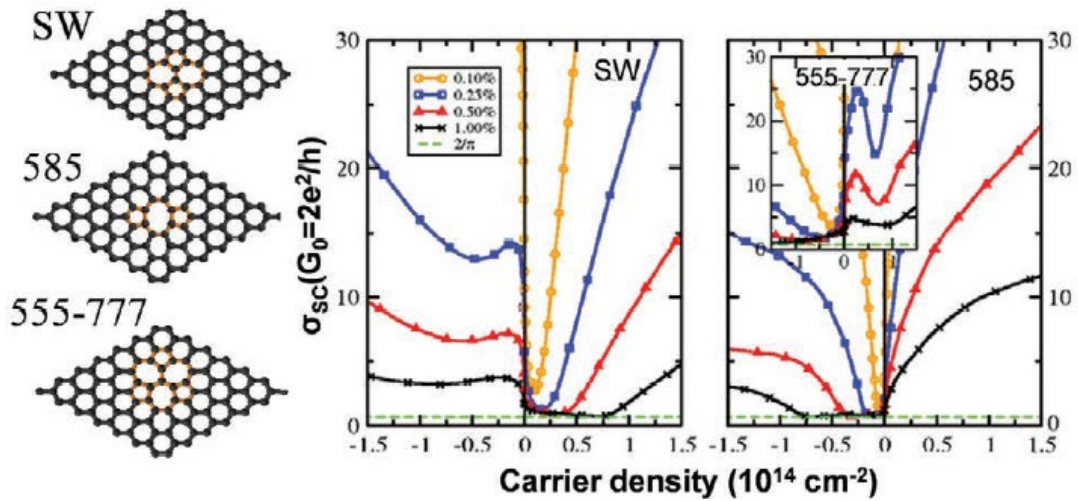
to jest debljina od oko 10-12 nm (uzimajući u obzir razmak između slojeva od 0,34 nm te debljinu monosloja od 0,42 nm), električna se vodljivost približava vrijednosti od $1,1 \times 10^5 \text{ S m}^{-1}$ što je poznata vrijednost za grafit (*Slika 59*). Svojstva grafena utječu na svojstva sustava polimer-grafen, stoga su svojstva sustava u direktnoj vezi s brojem slojeva grafena.



Slika 59. Ovisnost otpora grafena i debljine slojeva ¹⁷.

3.1.2.2. Utjecaj defekata grafena na električna svojstva ¹⁷

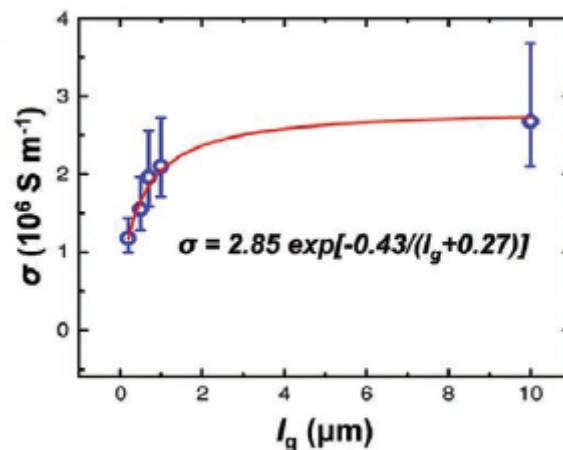
Na električnu vodljivost veliki utjecaj ima i prisustvo defekata u strukturi grafena zbog promjene energije elektronskih vrpci. Znanstvenik Lherbier sa suradnicima promatrao je promjenu vodljivosti grafena ovisno o defektu koji je prisutan te njegovoj koncentraciji. Kao što je vidljivo sa *Slike 60*, porastom koncentracije defekata vodljivost grafena se smanjuje. Svojstva grafena utječu na svojstva sustava polimer-grafen, stoga su svojstva sustava u direktnoj vezi s koncentracijom defekata grafena.



Slika 60. Ovisnost vodljivosti grafena o koncentraciji defekata u strukturi ¹⁷.

3.1.2.3. Utjecaj veličine grafena na električna svojstva ¹⁷

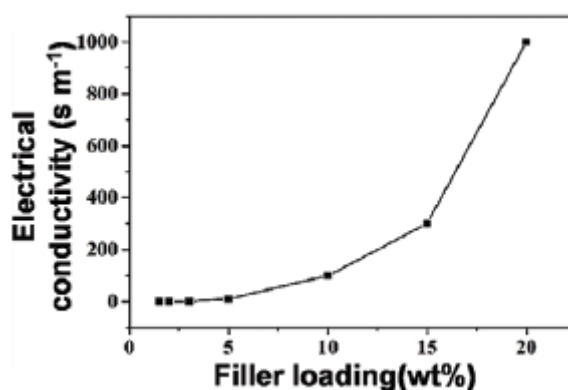
Kao što je već rečeno, osim broja slojeva te prisutnih defekata, na električnu vodljivost utječe i veličina grafena. Znanstvenik Ma sa suradnicima, pripremio je monoslojni grafen različitih veličina te promatrao kako se električna vodljivost mijenja porastom veličine grafena. Otkriveno je da se električna vodljivost povećava kako se povećava veličina monoslojnog grafena, no jednom kad on dostigne veličinu od 2 μm , električna vodljivost više ne ovisi o njegovoj veličini. Svojstva grafena utječu na svojstva sustava polimer-grafen, stoga su svojstva sustava u direktnoj vezi s veličinom grafena.



Slika 61. Ovisnost električne vodljivosti grafena o njegovoj veličini ¹⁷.

3.1.2.4. Utjecaj koncentracije grafena na električna svojstva

Uvjet koji mora biti ispunjen kako bi nevodljiva matrica postala vodljiva je prisustvo kontinuirane mreže vodljivog punila od početka do kraja uzorka, a to se postiže dodatkom punila iznad granične količine, p_c , to jest iznad praga perkolacije. Punilo ne mora biti u izravnom kontaktu za protok struje već se provođenje može odvijati tuneliranjem između tankih polimernih slojeva koji okružuju čestice punila, a otpor tuneliranju je ujedno i ograničavajući faktor za vodljivost sustava polimer/grafen^{21,22}. Pri niskim koncentracijama (do 2 % masenog udjela) nanokompozit se ponaša kao izolator (10^{-7} S m^{-1}), a razlog tome je nedostatak vodljivih puteva. Očekivano, porastom koncentracije grafena, povećava se i vodljivost. Kada maseni postotak grafena u homogenom sustavu polimer na bazi vode / sulfonirani grafen postigne 20 %, električna vodljivost naglo poraste te iznosi 1000 S m^{-1} (Slika 62).



Slika 62. Ovisnost električne vodljivosti o koncentraciji punila u sustavu polimer na bazi vode/ sulfonirani grafen¹⁷.

Iako se očekivalo da je uvjet za niski prag perkolacije dobra dispergiranoost punila u polimeru, to nije uvijek slučaj. Naime, polimerni sloj može prekriti površinu dobro dispergiranoog punila te na taj način spriječiti direktan kontakt među česticama. Doista, najniži prag za polimer na bazi grafena uočen je za nanokompozit (otprilike 0,15 masenog udjela) gdje punilo nije bilo homogeno dispergirano u polimernoj matrici²².

Iz svega gore navedenog možemo zaključiti kako je jednoslojni grafen velike površine i bez defekata prvi izbor ukoliko se želi poboljšati električnu vodljivost polimerne matrice. U polimernom kompozitu, električna vodljivost ovisi uglavnom o orijentiranom kretanju slobodnih elektrona, stoga je stvaranje kontinuiranog vodljivog puta odnosno mreže izgrađene od čestica punila od velike važnosti. Stvaranje grafenske mreže teoretski bi trebala poboljšati

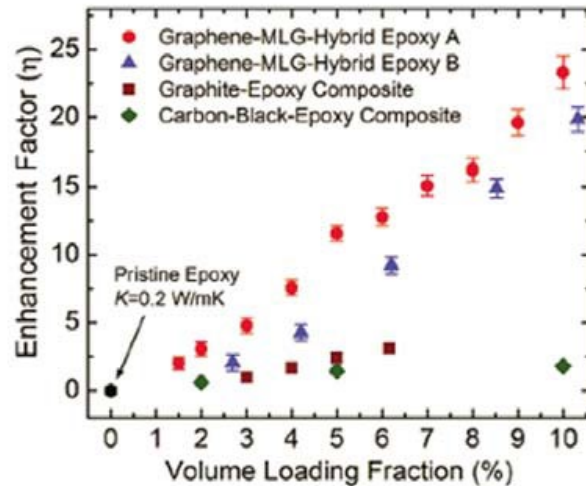
električnu vodljivost i smanjiti potreban volumen punila. Znanstvenik Shen sa suradnicima je to zaista i dokazao na primjeru nanokompozita grafen/epoksid gdje je grafen dobijen specifičnim načinom na bazi kemijske depozicije pare. Dobivena vodljivost ovako sintetiziranog nanokompozita nekoliko je redova veličina veća od dispergiranog nanokompozita grafen/epoksid pri istoj koncentraciji grafena.

3.1.2.5. Utjecaj različitih grafenskih punila na električna svojstva

Kao što je već rečeno, sirovi grafen ima najveću vodljivost, no problemi koji se susreću prilikom proizvodnje velikih količina sirovog grafena ograničavaju njegovu upotrebu te se pokušavaju pronaći adekvatne zamjene poput grafen oksida, a posebice reduciranog grafen oksida.

Redukcijom grafen oksida uklanjaju se kisikove skupine te se povećava električne vodljivosti čime grafen oksid postaje prikladno vodljivo punilo za nanokompozite. Također, otkriveno je kako toplinski reduciran grafen oksid ima veću vodljivost od kemijski reduciranog grafen oksida, a razlog tomu je nepostojanje kisikovih funkcionalnih skupina. Suprotno tome, znanstvenik Shen sa suradnicima je otkrio kako kemijski reduciran grafen oksid ima puno veću vodljivost ($2,5 \times 10^3 \text{ S m}^{-1}$) od toplinski reduciranog grafen oksida ($2,8 \times 10^{-1} \text{ S m}^{-1}$), a on puno veću vodljivost od grafen oksida ($2,7 \times 10^{-7} \text{ S m}^{-1}$)¹⁸. Ovakvo je ponašanje vjerojatno posljedica prisutnih oksigeniranih skupina i manjih sp^2 domena nastalih toplinskomredukcijom GO što otežava obnovu vodljive mreže. Oni su također zamjetili i znatan porast električne vodljivosti PLA-rGO u usporedbi s PLA-GO i to za čak 13 redova veličina ukoliko je prisutno 1,25 % volumnog udjela grafena¹⁸.

Znanstvenik Zhang je zajedno sa suradnicima proučavao električnu vodljivost PMMA-grafen nanokompozita. Uočeno je kako električni prag perkolacije raste s porastom sadržaja kisika na grafenu. PMMA nanokompozit s najmanjim sadržajem kisika pokazuje dramatični porast električne vodljivosti. Kada je prisutno 0,4 % volumnog udjela grafena, električna vodljivost iznosi $3,33 \times 10^{-14} \text{ S m}^{-1}$, a ukoliko je prisutno 0,8 % volumnog udjela grafena, električna vodljivost iznosi $2,38 \times 10^{-2} \text{ S m}^{-1}$, to jest električna je vodljivost porasla za 12 redova veličina. Također, značajno povećanje dobiveno je za epoksid nanokompozit (*Slika 63*). Dokazano je da prisutnost skupina koje sadrže kisik narušavaju sp^2 grafitnu mrežu te smanjuju vodljivost grafena. Dakle, što je veći sadržaj kisika, to je vodljivost grafena manja, a time je manja i vodljivost polimernog nanokompozita¹⁸.



Slika 63. Faktor povećanja toplinske vodljivosti kao funkcija udjela punila ¹⁸.

Pragovi električne perkolacije postignuti za nanokompozite na bazi grafena često se uspoređuju s onima koji su dobiveni za polimerne kompozite s ugljikovim cjevčicama (CNT). Uspoređujući najniže pragove perkolacije koji su do sada ostvareni, vidljivo je da su najniže vrijednosti dobivene za nanokompozite na bazi grafena općenito nešto veće nego za kompozite na osnovi CNT. Primjerice, za CNT / epoksidni nanokompozit određen je prag perkolacije pri 0,0025 % masenog udjela CNT-a, što je daleko niže od praga perkolacije za bilo koji nanokompozit na osnovi grafena. Ovi iznimni rezultati pripisani su „kinetičkoj perkolaciji“ koja se najčešće javlja u kompozitima male viskoznosti (prethodno očvrnuti epoksid) ²².

3.1.3. Toplinska vodljivost sustava polimer –grafen

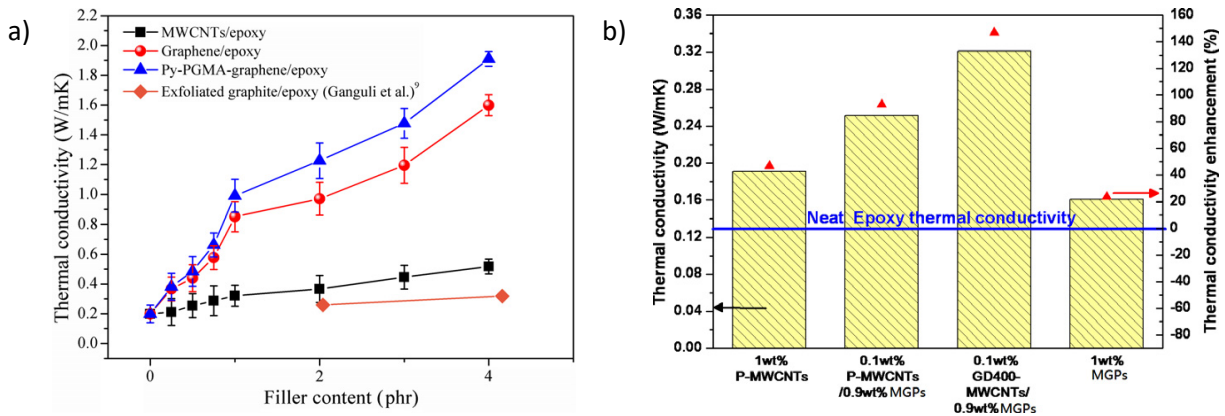
Zbog izuzetnih toplinskih svojstava ugljikove nanočestice i materijali na osnovi grafena često se koriste u svrhu poboljšanja toplinske vodljivosti, toplinske stabilnosti i dimenzijske stabilnosti polimera, a ova se tematika može pronaći u mnogim radovima ^{18,22,23}. Ugljikove nanocjevčice imaju sličnu intrinzičnu vodljivost, ali 2D struktura listova grafena pruža manji međupovršinski otpor te posljedično i bolju vodljivost. Na toplinsku vodljivost utječu još i omjer veličina, disperzija te orijentacija grafenskih listova ¹⁸.

Toplinska vodljivost grafena pri sobnoj temperaturi iznosi preko 3000 W m⁻¹ kada je suspendiran i 600 W m⁻¹ kada je nanesen na podlogu silicijevog dioksida što ga čini vrlo vodljivim materijalom. Uzrok ovako dobroj vodljivosti je geometrija listova materijala na osnovi grafena koji osiguravaju niži međupovršinski toplinski otpor te bolju vodljivost u polimernim nanokompozitima. Mnoga razmatranja koja se odnose na poboljšavanje električne

vodljivosti mogu se primjeniti i na poboljšavanje toplinske vodljivosti. Za toplinsku vodljivost zaslužni su fononi - kvantovi energije mehaničkih vibracija u čvrstom tijelu. Kovalentne veze između matrice i punila mogu sprječavati raspršenje fonona na njihovoj dodirnoj površini te time povećati toplinsku vodljivost polimernih nanokompozita. No, ukoliko se uspoređi povećanje električne i toplinske vodljivosti dodatkom nanopunila, vidljivo je kako je povećanje toplinske vodljivosti mnogo manje²². Razlog tomu je vjerojatno manja razlika toplinske vodljivosti između polimera ($0,1-1 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$) i nanopunila ($3000-5000 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$) nego što je to slučaj kod električne vodljivosti (polimer: $10^{-18} - 10^{-13} \text{ S m}^{-1}$; grafen: 6000 S m^{-1})²³.

Toplinska vodljivost kompozita na bazi grafena s različitim polimernim matricama poput epoksida, PMMA, PP i PC opsežno su istraživana¹⁸. Najveći naglasak u istraživanju toplinske vodljivosti nanokompozita na bazi grafena ili s ugljikovim nanočesticama je na kompozitima s epoksidnom matricom. U ovome sustavu postignuta su značajna poboljšanja toplinske vodljivosti, s 3 do $6 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ i više s time da je vrijednost toplinske vodljivosti čistog epoksida $0,2 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$. Nedostatak ovog sustava je što ovako velika poboljšanja vodljivosti zahtijevaju i veliko opterećenje punilom (više od 20 % masenog udjela). Za sustav grafenske nanočestice– epoksid postignute su vrijednosti toplinske vodljivosti od $80 \text{ S m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ dodatkom 64 % masenog udjela grafenskih nanočestica²².

Znanstvenik Shahil zajedno sa suradnicima priredio je smjesu epoksidne smole i jednoslojnog i višeslojnog grafena te promatrao kako se mijenja toplinska vodljivost. Toplinska vodljivost u ravnini ovakvog kompozita iznosi $\sim 5,1 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$, ukoliko je dodano 10 % masenog udjela punila, što je povećanje od $\sim 2400 \%$ u odnosu na epoksid (*Slika 64*). Ovakvo značajno poboljšanje toplinske vodljivosti moguće je zbog visoke unutarnje toplinske vodljivosti i geometrijskog oblika grafena i višeslojnog grafena, niskog toplinskog otpora na međupovršini grafena i polimerne matrice, velike fleksibilnosti višeslojnog grafena i optimalne mješavine grafena i višeslojnog grafena različite veličine¹⁸.



Slika 64. a) Toplinska vodljivost s različitim punilima; MWCNT/epoksid, grafen/epoksid, poli(glicidilmetakrilat) (Py-PGMA-grafen). b) Toplinska vodljivost epoksidnih kompozita s 1% masenog udjela nemodificiranih ugljikovih nanocjevčica s više stjenki (p-MWCNT), 0,1 % masenog udjela p-MWCNT / 0,9 % masenog udjela višeslojnog grafena (MGP), 0,1 % masenog udjela GD400-MWCNT/0,9 % masenog udjela MGP i 1 % masenog udjela MGP¹⁸.

Naravno, cilj je postići veću toplinsku vodljivost s manjim udjelom punila. Primjerice, funkcionalizacija čestica ekspaniranog grafena s aminosililnim skupinama povećava toplinsku vodljivost za 20 % u usporedbi s nefunkcionaliziranim ekspaniranim grafenom pri istom udjelu punila²².

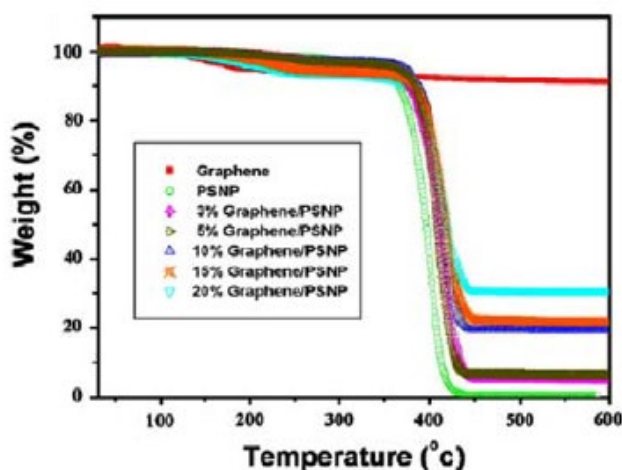
3.1.4. Toplinska stabilnost sustava polimer –grafen

Još jedno važno svojstvo koje se može poboljšati dodatkom grafena u polimernu matricu je toplinska stabilnost. Zbog visoke toplinske stabilnosti i slojevite strukture grafena, dodatak grafena u polimerne matrice može značajno utjecati na toplinsku stabilnost, ali i druga toplinska svojstva poput usporavanja gorenja, toplinsko širenje itd.

Upotreba polimera u uređajima gdje se dostižu visoke temperature ograničena je njihovom razgradnjom pri nižim temperaturama u usporedbi s keramikom ili metalima. Degradacijsko ponašanje polimera obično se opisuje u tri stupnja :

- 1.) početna temperatura – temperatura pri kojoj započinje razgradnja
- 2.) temperatura razgradnje – temperatura pri kojoj dolazi do najveće brzine razgradnje
- 3.) brzina razgradnje koja je vidljiva u obliku gubitka težine kao funkcija temperaturne krivulje.

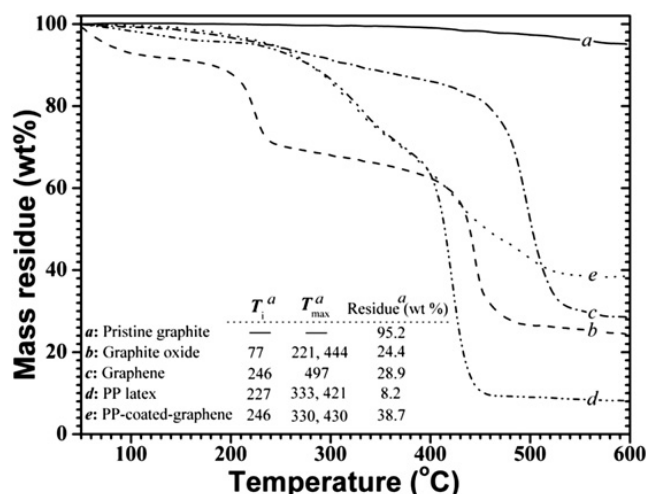
Veliki broj istraživanja pokazalo je povećanje toplinske stabilnosti polimera dodatkom grafenskih nanolistova i ugljikovih nanocjevčica kao punila. Njihova prisutnost ometa kretanje lanaca polimera zahvaljujući snažnoj međupovršinskoj interakciji i djeluje kao fizička veza koja utječe na krutost i otpornost materijala na toplinu ¹⁷. Osim njih, za poboljšanje toplinske stabilnosti kompozita koristi se i grafen oksid iako je sam toplinski nestabilan²³. Poboljšanje toplinske stabilnosti polimerne matrice dodatkom grafena ili funkcionaliziranog grafen oksida dokazano je u mnogim primjerima poput epoksida, HDPE, poli(arilen eter nitrila) te polikarbonata. Na primjeru polistirena uočeno je kako povećanjem masenog udjela grafena raste i temperatura razgradnje. Maksimalno povećanje od čak 16 °C uočeno je ukoliko je maseni udio grafena 20 % (*Slika 65*). U daljnjim istraživanjima istraživani je utjecaj nereduciranog grafen oksida koji, iako ne pokazuje značajno povećanje toplinske stabilnosti polimera, smanjuje zapaljivost što je također vrlo poželjna karakteristika ¹⁷.



Slika 65. Toplinska svojstva PS/grafen nanokompozita ¹⁷.

Toplinsko ponašanje sirovog grafita i njegovih derivata, kao i osušenog PP lateksa na zraku prikazani su na *Slici 66*. Jasno je da je nemodificirani grafit toplinski vrlo stabilan uz gubitak samo 4,8 % mase kada se zagrije do 600 °C. Nakon provedene oksidacije, vidljiv je gubitak mase već pri 77 °C što ukazuje na gubitak adsorbirane vode ili nestabilnih kisikovih skupina. Daljnjim zagrijavanjem dolazi do dva stupnja većeg gubitka mase, pri 221 °C te pri 444 °C nakon kojeg ostaje samo 24,4 % mase grafita. Nakon redukcije, grafen postaje toplinski stabilniji te se počinje razgrađivati pri 246 °C zbog prisutnosti kisika, a do maksimalnog gubitka težine dolazi pri 497 °C te je ostatak pri 600 °C 28,9 % početne mase što upućuje na prisutnost skupina koje sadrže kisik te nekih defekata. Čisti PP lateks se

započinje razgrađivati pri 227 °C zbog oksidacijske razgradnje. Daljnjim zagrijavanjem vidljiva su dva stupnja gubitka mase, dok je na kraju pri 600 °C preostalo svega 8,2 % početne mase zbog prisutnosti visoko stabilnih tvari. Krivulja za grafen prekriven PP lateksom slična je krivulji čistog PP lateksa pri temperaturama nižim od 450 °C. Međutim, njegov ostatak iznosi 38,7 % početne mase, što je više od grafena i mnogo više od teorijskog ostatka od svega 15 %. Ovakvo neočekivano ponašanje može biti posljedica toplinske zaštite ostatka ugljika iz PP lateksa na površini grafena budući da je njime prekriven ¹⁷.



Slika 66. TGA krivulja grafita, oksidiranog grafita, grafena, PP lateksa i grafena prekrivenog PP lateksom. T_i^a označava temperaturu pri kojoj se raspalo 5 % mase; T_{max}^a označava temperaturu pri kojoj dolazi do najvećeg gubitka mase. Zagrijavanje je provedeno do 600 °C

¹⁷.

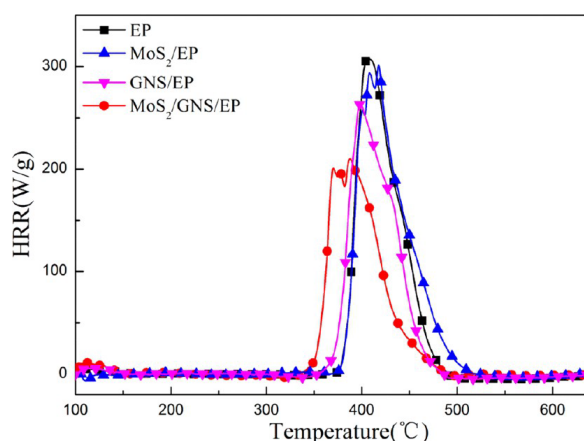
3.1.5. Gorivost sustava polimer – grafen ¹⁷

Grafen je zahvaljujući svojoj slojevitoj strukturi široko istraživani materijal zbog svojih odličnih mehaničkih svojstava, električne i toplinske vodljivosti, propusnosti na paru i plinove. Osim navedenih svojstava, otkriveno je kako se dodatkom grafena u polimer smanjuje gorivost sustava što je vrlo poželjna karakteristika za mnoge primjene.

Kao što je već spomenuto, grafen je toplinski vrlo stabilan, pa čak i kada je izložen vatri. No, za postizanje smanjene gorivosti potrebni su veliki udjeli grafena što nije praktično te je stoga smanjenje gorivosti izazovan posao. Do sada su otkrivana dva učinkovita načina smanjenja gorivosti; funkcionalizacijom grafena s poliedarskim oligomernim silseskvioksanom i punilom oksida prijelaznih metala te dvostrukim slojevitim hidroksidima.

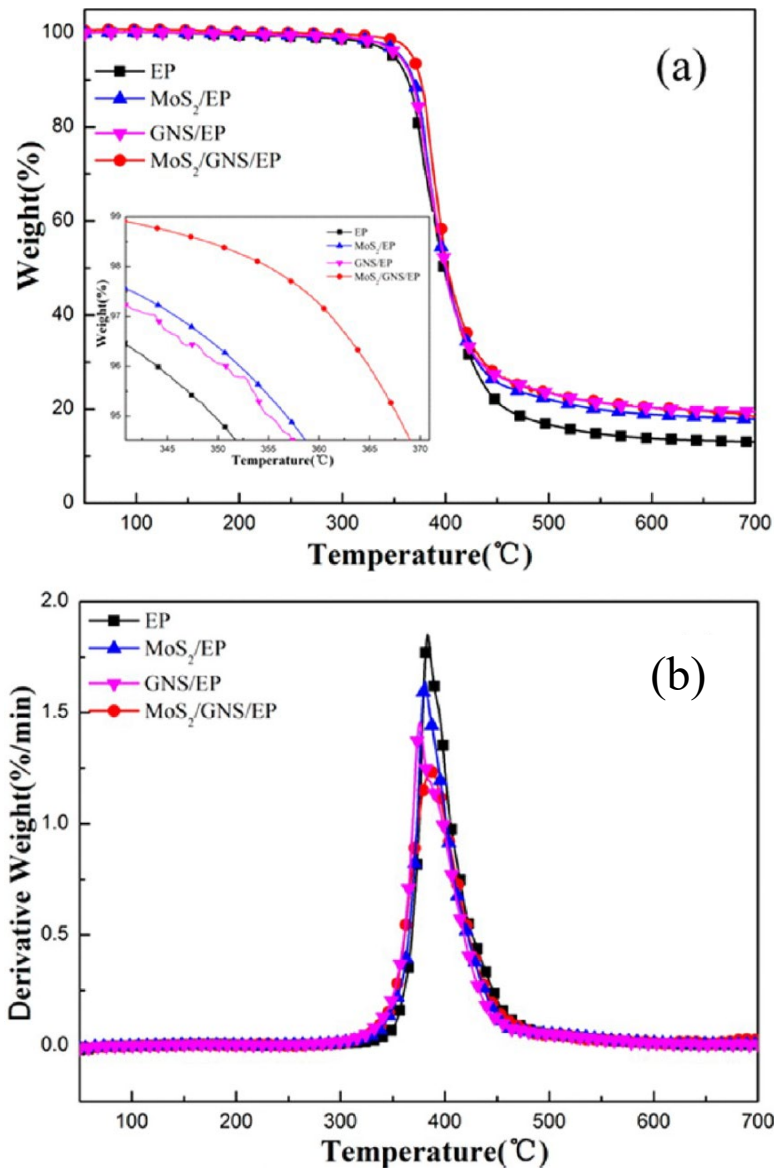
Istodobno, specifična dvodimenzionalna (2D) struktura grafena izazvala je veliki interes. Kao jedan od najperspektivnijih dvodimenzionalnih materijala je i molibden disulfid (MoS_2) koji ima homolognu strukturu s grafenskim nanočesticama. On se sastoji od tri složena atoma S – Mo- S koji su povezani van der Waalsovima silama. Zahvaljujući ovakvoj strukturi može se koristiti u mnogim primjenama, od tranzistora i katalizatora do polimera. Posljednjih je godina sve veći naglasak na istraživanjima upotrebe MoS_2 za smanjenje gorivosti sustava.

Epoksid je termoreaktivna smola koja se primjenjuje u mnogim industrijama (premazi, veziva, kompozitni materijali) zbog izvrsnih mehaničkih i kemijskih svojstava, međutim njegova upotreba je ograničena njegovom zapaljivošću. No, otkriveno je kako grafenske nanočestice znatno sprječavaju oslobađanje topline i produkata pirolize prilikom izgaranja epoksida. S druge strane, učinak sprječavanja oslobađanja topline ne postoji ukoliko se koristi oksidirani grafen pri visokim temperaturama stoga je veliki naglasak na istraživanjima poboljšanja smanjene zapaljivosti oksidiranog grafena. Površinska modifikacija grafenskih nanočestica dobar je način sprječavanja dotoka kisika do grafenskih nanočestica. Također, MoS_2 je dobar izbor, dok je MoS_3 dobiven oksidacijom MoS_2 učinkovito sprječava nastajanje dima. U daljnjem dijelu obradit će se utjecaj MoS_2 / grafenskih nanočestica na smanjenje gorivosti epoksida. Na **Slici 67** prikazane su krivulje brzine oslobađanja topline čistog epoksida, sustava grafenske nanočestice/epoksid, sustava MoS_2 /epoksid i sustava MoS_2 /grafenske nanočestice/epoksid.



Slika 67. Krivulje brzine oslobađanja topline čistog epoksida, sustava grafenske nanočestice/epoksid, sustava MoS_2 /epoksid i sustava MoS_2 /grafenske nanočestice/epoksid ¹⁷.

Ukoliko se doda svega 2 % masenog udjela grafena, oslobađanje topline se smanji za 18,4 % u usporedbi s čistim epoksidom. Nadalje, dodatak MoS₂/grafenaskih nanočestica još više smanjuje oslobađanje topline i to za 31,7 %. Dodatkom 2 % masenog udjela MoS₂/grafenaskih nanočestica rezultira najmanjom brzinom oslobađanja topline. Sniženje krivulje oslobađanja topline može se objasniti toplinskim ponašanjem čistog epoksida što je vidljivo na *Slici 68*.



Slika 68. TG i DTG krivulja epoksida i njegovih derivata kao funkcija temperature u atmosferi dušika ¹⁷.

Vrijednost najbržeg oslobađanja topline (PHRR) čistog epoksida, sustava grafenske nanočestice/epoksid, sustava MoS₂/epoksid i sustava MoS₂/grafenske nanočestice/epoksid

opada smanjenjem maksimuma gubitka mase što je vidljivo na *Slici 68 b*. Općenito je prihvaćeno da što je niži maksimum gubitka mase, to je manje produkata oslobođeno te je ujedno i manje oslobođene energije. Niže vrijednosti ukupno oslobođene topline (THR) mogu se objasniti katalitičkom karbonizacijom usporivača gorenja. Veći ostaci sustava grafenske nanočestice/epoksid, sustava MoS₂/epoksid i sustava MoS₂/grafenske nanočestice/epoksid (*Slika 68 a*) potvrđuju mehanizam katalitičke karbonizacije.

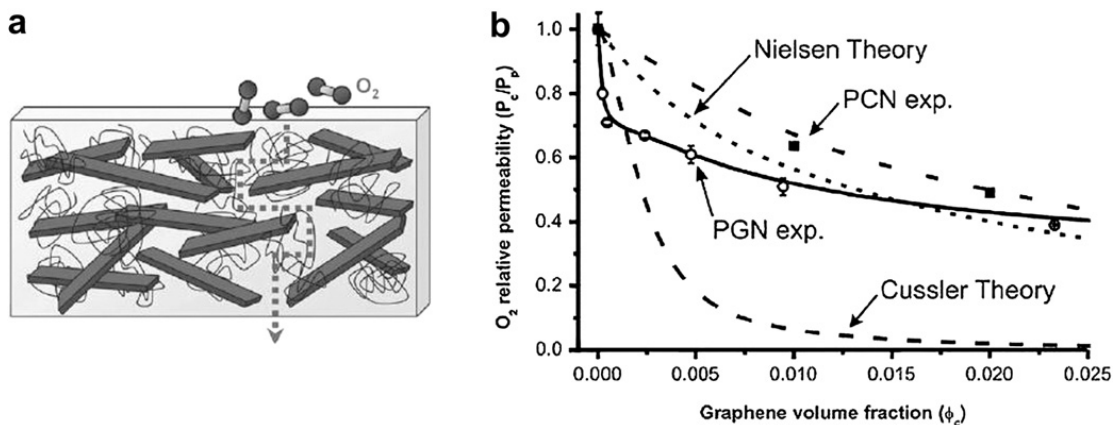
Na temelju gornjih rezultata i analiza zaključak je da je smanjenje zapaljivosti epoksida dodatkom MoS₂/grafenske nanočestice posljedica stvaranja barijernog učinka na površini polimera što smanjuje razmjenu topline i mase između plina i kondenzirane faze te štite materijal od daljnjeg izgaranja.

3.1.6. Propusnost sustava polimer –grafen

Polimerni nanokompoziti pokazuju svojstva smanjene propusnosti na plinove i vodenu paru. Dodatkom grafenskih nanočestica i derivata grafen oksida u polimernu matricu može se značajno smanjiti propusnost zbog nastajanja mreže slojeva grafena te posljedično molekula koja difundira mora preći duži put u odnosu na put koji bi morala proći ukoliko nanopunilo ne bi bilo prisutno.

Istraživanja provedena na nanokompozitu kemijski modificiran grafen/polistiren (CMG/PS) sugeriraju da je pri malim volumnim udjelima punila (ispod 0,05 %), smanjenje propusnosti kompozita u velikoj mjeri potaknuto smanjenjem topljivosti plinova u kompozitu, dok difuzijski učinak postaje važniji pri većim volumnim udjelima punila. Orijentacija grafenskih slojeva zajedno s omjerom veličina slojevatakođer utječu na propusnost. Što je veći omjer veličina, to je propusnost manja.

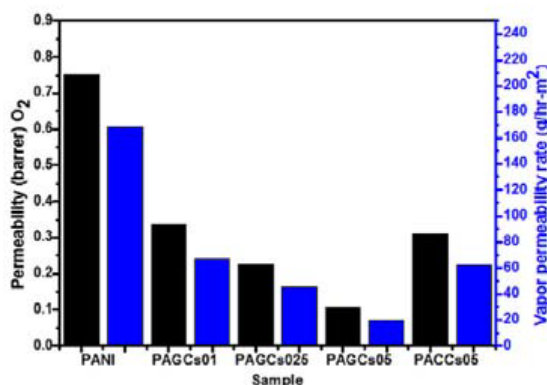
Utjecaj grafenskih nanočestica i derivata grafen oksida na propusnost polimera teme su mnogih istraživanja. Istraživanja provedena na termoplastima pokazuju smanjenje propusnosti kisika za 20 % ukoliko je dodano 6,5 % masenog udjela grafenskih nanočestica u PP i smanjenje propusnosti za dušik od 39 % za nanokompozit polikarbonat/toplinski eksfolirani grafen oksid (TEGO) ukoliko je dodano 3,5 % masenog udjela punila. Kao što je prikazano na *Slici 69*, CMG / PS nanokompoziti pokazuju nižu propusnost kisika od interkaliranog montmorilonit / PS nanokompozita pri ekvivalentnim udjelima punila ²².



Slika 69. a) Prikaz nastajanja zavojitog puta. b) Mjerenje propusnosti kisika za CMG/PS nanokompozit i montmorilonit / PS nanokompozit kao funkcije udjela punila uspoređeno s dvije teorije propusnosti ²².

Usporednim istraživanjem utjecaja dodatka derivata grafen oksida na propusnost poliuretana i fenilizocijanata pokazala su bolja svojstva u usporedbi s dodatkom toplinski ekfoliranog grafen oksida (TEGO). Naime, sa svega 3,7 % masenog udjela propusnost dušika se smanjila za 99 %, dok TEGO pokazuje smanjenje propusnosti za 81 % ukoliko se doda isti udio punila. Ovakvo povećanje se pripisuje većem omjeru dimenzija i boljem poravnavanju funkcionaliziranog grafen oksida ²².

Znanstvenik Chang je zajedno sa svojim suradnicima proveo detaljna istraživanja o propusnosti polianilina (PANI) ojačanog grafenom na vodu i kisik. Utvrđeno je kako je propusnost ovako pripremljenog nanokompozita mnogo manja u odnosu na polianilin ojačan nanoglinom kao što je i vidljivo na **Slici 70** ¹⁸.



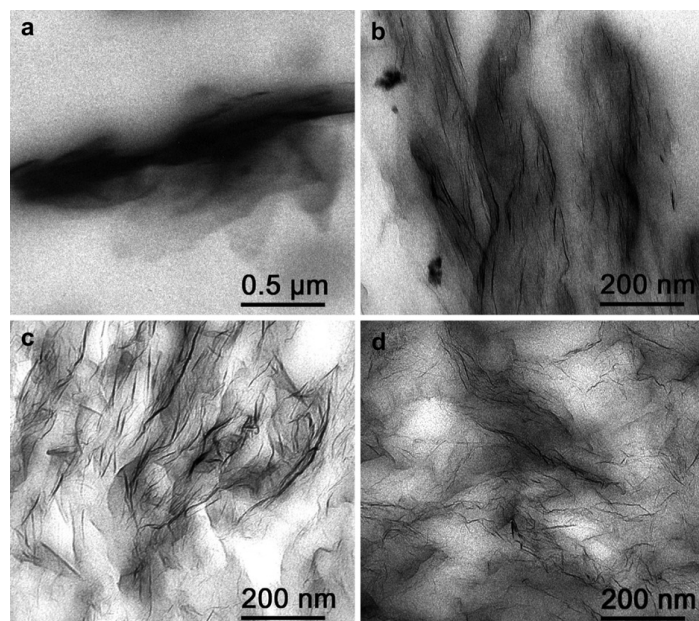
Slika 70. Propusnost čistog polianilina te ojačanog polianilina ¹⁸.

3.2. Morfologija sustava polimer - grafen ²²

Svojstva nanokompozita uveliko ovise o njegovoj mikrostrukturi stoga je učinkovita karakterizacija morfologije vrlo važna za razumijevanje svojstava na koje ona utječe. Grafit, kao i grafen oksid, ima slojevitou strukturu kao i određeni silikati (npr. montmorilonit) koji su široko istraživani kao kompozitna nanopunila.

Struktura se može analizirati mnogim metodama, a najkorištenije su transmisijski elektronski mikroskop (TEM), rasipanje X-zraka širokog kuta (WAXS), rasipanje X-zraka malog kuta (SAXS) i rasipanje X-zraka ultra malog kuta (USAXS).

Eksfolirani materijali na osnovi grafena raspršeni u polimernoj matrici podsjećaju na zgužvane ili savijene pločice. Na konformaciju pločica utječe kompatibilnost polimerne matrice i punila. Povećanjem kompatibilnosti, pločice poprimaju produženiju strukturu. Međutim, smanjenjem kompatibilnosti među komponentama pločice se počinju savijati. Osim kompatibilnosti, na mikrostrukturu utječe i tehnika kojom se kompozit pripravlja (*Slika 71*). Neke od tehnika priprave mogu potaknuti orijentaciju dispegiranih pločica što može biti korisno, no s druge strane može i povećati prag perkolacije. Nasumično orijentirane eksfolirane pločice su dobar izbor ukoliko se polimerizacija provodi miješanjem otopina ili *in situ* polimerizacijom dok su orijentirane pločice bolji izbor ukoliko se polimerizacija provodi miješanjem grafena u talini polimera.



Slika 71. Ilustracija razlika u morfologiji poliuretana dobivena TEM-om pomiješanim s: a) grafitom b) toplinski eksfoliranim grafen oksidom (TEGO) – kompozit dobiven miješanjem u talini polimera. c) TEGO – kompozit dobiven miješanjem u otopini polimera. d) TEGO – kompozit dobiven *in situ* polimerizacijom ²².

Nanopunila utječu na strukturu djelomično kristalnih polimera. Istraživanja su pokazala kako ugradnja nanopunila u djelomično kristalne polimere utječe na stupanj kristalizacije, veličinu kristala, strukturu sferulita pa čak može izazvati i kristalizaciju inače amorfni polimera. Ovisno o vrsti polimera, ugradnjom punila na osnovi grafena stupanj kristalizacije se može povećati, smanjiti ili ostati nepromijenjen, a primijećena je i promjena temperature taljenja polimera. Također, nanopunila mogu biti i mjesta nukelacije kristala te na taj način utjecati na brzinu kristalizacije.

4. ZAKLJUČAK

U ovome je radu iznesen pregled rezultata istraživanja svojstava na koje dodatak grafena ima znatan učinak. Polimerni nanokompoziti pokazuju znatno bolja svojstva u usporedbi s čistim polimerom ili klasičnim kompozitom zahvaljujući dispergiranošću punila na nanorazini.

- Prisutnost grafena može povisiti modul i čvrstoću polimerne matrice, čemu je najčešći uzrok bolji prijenos opterećenja s matrice na punilo. Maksimalni modul se postiže za jednoslojni grafen, a prisutnost Stone-Walsovog defekta na grafenu ima pozitivan učinak svojstva nanokompozita. Također, što je veća površina grafena, to su međudjelovanja grafena i matrice veća. Najveći naglasak je na uporabi modificiranog grafena koji zbog prisutnosti mnogih funkcionalnih skupina uspostavlja bolje interakcije s polimernom matricom.
- Prisutnost grafena povećava električnu vodljivost. Porastom broja slojeva i koncentracije defekata u grafenu, električna se vodljivost smanjuje, dok se povećanjem veličine grafena, električna vodljivost povećava.
- Zbog izuzetnih toplinskih svojstava ugljikove nanočestice i materijali na osnovi grafena često se koriste u svrhu poboljšanja toplinske vodljivosti, toplinske stabilnosti i dimenzijske stabilnosti polimera. U sustavu epoksid / grafen postignuta su značajna poboljšanja toplinske vodljivosti.
- Dodatkom grafena, povećava se i toplinska stabilnost, a razlog tomu je vrlo velika toplinska stabilnost grafena. Grafen je vrlo stabilan čak i kada je izložen vatri, stoga on smanjuje i gorivost polimernog nanokompozita. Smanjenje gorivosti polimernih nanokompozita posljedica je učinka barijernog sloja koji se stvara na početku gorenja na površini što smanjuje razmjenu topline i mase između plina i kondenzirane faze te štiti materijal od daljnjeg izgaranja. Polimerni nanokompoziti pokazuju znatne prednosti u području smanjenja gorivosti polimera u usporedbi s konvencionalnim usporivačima gorenja.
- Prisutnost grafena uzrokuje smanjenje propusnosti nanokompozita. Molekule plina koje prolaze kroz sustav moraju zaobići grafenske nanočestice, što povećava duljinu puta difuzije molekula.

- Ukoliko se žele poboljšati karakteristike tradicionalnih materijala, grafen je vrlo dobar izbor. Kako bi se mogao ispuniti njegov puni potencijal, potrebno je provoditi funkcionalizaciju grafena.
- Grafen se već sada koristi u mnoge svrhe, ali njegov puni potencijal će se istražiti i iskoristiti tek u narednim godinama. Sa sigurnošću se može reći kako grafen ima mnogo toga za ponuditi i da će se sve češće susretati u budućnosti.

5. LITERATURA

- [1] Janović, Z., Polimerizacije i polimeri, HDKI, Zagreb, 1997.
- [2] Kovačić, T., Struktura i svojstva polimera, Udžbenici Sveučilišta u Splitu, Split, 2010.
- [3] Lučić Blagojević, S., Polimerni nanokompoziti, Interna skripta, FKIT, Zagreb, 2011.
- [4] Soldano, C., Mahmood, A., Dujardin, E., Production, properties and potential of graphene. *Carbon*, **48** (2010) 2127 - 2150 .
- [5] Novoselov, K.S., Fal'ko, V.I., Colombo, L., Gellert, P.R., Schwab, M.G., Kim, K., A roadmap for graphene, *Nature*, **490** (2012) 192 – 200.
- [6] Choi, W., Lahiri, I., Seelaboyina, R., Soo Kang, Y., Synthesis of Graphene and Its Applications: A Review, *Crit. Rev. Solid State Mater. Sci.*, **1** (2010) 52 – 71.
- [7] Zhu, Y., Murali, S., Cai, W., Li, X., Won Suk, J., Potts, J.R., Ruoff, R.S., Graphene and Graphene Oxide: Synthesis, Properties, and Applications, *Adv. Mater.*, **22** (2010) 3906 - 3924 .
- [8] Lin Zhong, Y., Tian, Z., Simon, G.P., Li, D., Scalable production of graphene via wet chemistry: progress and challenges. *Mater. Today*. **2** (2015) 73 - 78 .
- [9] Dimiev, A.M., Tour, J.M., Mechanism of Graphene Oxide Formation. *ACS Nano.*, **3** (2014) 3060 – 3068.
- [10] <https://www.intechopen.com/chapters/37771> (pristup 15.svibnja 2021.)
- [11] Huang, X., Yin, Z., Wu, S., Qi, X., He, Q., Zhang, Q., Yan, Q., Boey, F., Zhang, H., Graphene- Based Materials: Synthesis, Characterization, Properties, and Applications, *Small*, **14** (2011) 1876 – 1902.
- [12] Fawaz, J., Mittal, V., Synthesis Techniques for Polymer Nanocomposites, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, 2014., str. 1-30.
- [13] Mittal, V., Polymer layered silicate nanocomposites: a review, *Materials*, **2** (2009) 992–1057.
- [14] Pavlidou, S., Papaspyrides, C.D., A review on polymer-layered silicate nanocomposites, *Prog. Polym. Sci.*, **33** (2008) 1119–1198.

- [15] Alexandre, M., Dubois, P., Polymer-layered silicate nanocomposites: preparation, properties and uses of a new class of materials, *Mater. Sci. Eng.*, **28** (2000) 1–63.
- [16] Abedi, S., Abdouss, M., A review of clay-supported Ziegler-Natta catalysts for production of polyolefin/ clay nanocomposites through in situ polymerization, *Appl. Catal. Gen.*, **475** (2014) 386–409.
- [17] Sun, X., Huang, C., Wang, L., Liang, L., Cheng, Y., Fei, W., Li, Y., Recent Progress in Graphene/Polymer Nanocomposites, *Adv. Mater.* **6** (2021) 2001105.
- [18] Galpayage Dona, D.G., Wang, M., Liu, M., Motta, N., Waclawik, E., Yan, C., Recent advances in fabrication and characterization of graphene-polymer nanocomposites, *Graphene*, **2** (2012) 30-49.
- [19] Young, R.J., Kinloch, I.A., Gong, L., Novoselov, K.S. , The mechanics of graphene nanocomposites: A review. *Compos Sci and Technol*, **7** (2012) 1459 – 1476.
- [20] Ha, H. W., Choudhury, A., Kamal, T., Kim, D. H., & Park, S. Y., Effect of chemical modification of graphene on mechanical, electrical, and thermal properties of polyimide / graphene nanocomposites, *ACS Appl.Mater.* ,**9** (2012) 4623-4630.
- [21] Igwe Idumah, C., Odera, S.R., Recent advancement in self-healing graphene polymer nanocomposites, shape memory, and coating materials, *POLYM-PLAST TECH MAT*, **11** (2020) 1167 – 1190.
- [22] Potts, J.R., Dreyer, D.R., Bielawski, C.W., Ruoff, R.S., Graphene-based polymer nanocomposites, *Polymer*, **52** (2011) 5 – 25.
- [23] Kim, H., Abdala, A.A., Macosko, C.W., Graphene / Polymer Nanocomposites, *Macromolecules*, **43** (2010) 6515-6530.

ŽIVOTOPIS

OSOBNI PODACI

Ime i prezime:

Vanessa Delač

[REDACTED]

[REDACTED]

[REDACTED]

[REDACTED]

[REDACTED]

[REDACTED]

[REDACTED]

[REDACTED]

OBRAZOVANJE

2016. – 2021.

Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb;

smjer: Primijenjena kemija

2012. – 2016.

SŠ Mate Balota, Poreč (opća gimnazija)

2004. – 2012.

Osnovna škola Poreč, Poreč

STRANI JEZICI

Engleski jezik: aktivno poznavanje u govoru i pismu (C1)

Talijanski jezik: pasivno poznavanje u govoru i pismu (B1)

Njemački jezik: pasivno poznavanje u govoru i pismu (B1)