

Međudjelovanja na međupovršini polimer-punilo

Trček, Mihaela

Master's thesis / Diplomski rad

2023

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:149:313223>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2024-12-28**



Repository / Repozitorij:

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



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE
SVEUČILIŠNI DIPLOMSKI STUDIJ

Mihaela Trček

DIPLOMSKI RAD

Zagreb, listopad 2023.

SVEULILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE
SVEUČILIŠNI DIPLOMSKI STUDIJ

Mihaela Trček

MEĐUDJELOVANJA NA MEĐUPOVRŠINI POLIMER-PUNILO

DIPLOMSKI RAD

Voditelj rada: Izv. prof. dr. sc. Vladimir Dananić

Članovi ispitnog povjerenstva:

Izv. prof. dr. sc. Vladimir Dananić, FKIT

Prof. dr.sc. Mirela Leskovac, FKIT

Prof. dr. sc. Emi Govorčin Bajsić, FKIT

Zagreb, listopad 2023.

Do neba hvala mojoj obitelji koja je bila stup mog obrazovanja u trenucima kada se činilo da je ova bura za mene prejak.

Hvala mojim prijateljima koji su uz mene od prve do posljednje ispisane stranice.

.....

Studiranje je puno više od učenja iz najdebljih knjiga. Studiranje je period života u kojem naučiš najviše o sebi. Period u kojem polovicu puta s tobom iznesu tvoji voljeni. I zato sam najzahvalnija na svima vama jer ste bili moja mirna luka za vrijeme najjačih oluja.

Volim vas i HVALA VAM.

.....

Također, zahvaljujem mentoru izv. prof. dr. sc. Vladimíru Dananiću na ukazanom povjerenju i pruženom mentorstvu za izradu diplomskog rada.

Posebno i od srca hvala prof. dr. sc. Mireli Leskovac na nesebičnoj pomoći, stručnom vodstvu, strpljenju i razumijevanju pri izradi diplomskog rada.

SAŽETAK

Svojstva višefaznih sustava kao što su polimeri punjeni anorganskim česticama ovise o sastavu, morfologiji i svojstvima pojedinih konstituenata kao i o prirodi interakcija (adheziji) na međupovršini polimer/punilo.

U ovom radu cilj je bio istražiti utjecaj neobrađenog Aerosil 200 i heksadecil silanom obrađenog, R816 nanopunila, amorfne pirogene silike na svojstva kompozita s polistirenom visoke udarne žilavosti (HIPS). HIPS+nano-SiO₂ kompoziti pripremljeni su s 0,5; 1; 3 i 5% masenih udjela punila u Brabender gnjetilici zamješanjem u talini.

Utjecaj dodatka neobrađenog i silanom obrađenog nano-silika punila na međupovršinske interakcije, toplinska i mehanička svojstva HIPS/A200 i HIPS/R816 kompozita istražen je primjenom tehnike kontaktnog kuta, diferencijalne pretražne kalorimetrije (DSC) i rasteznog ispitivanja. Svojstva međupovršine u kompozitu predviđena su na osnovi proračunatih vrijednosti parametara adhezije: termodinamičkog rada adhezije, slobodne energije međupovršine i koeficijenta razlijevanja.

Ključne riječi: polistiren visoke udarne žilavosti (HIPS), nanosilika, pirogena silika, parametri adhezije, toplinska svojstva, mehanička svojstva

SUMMARY

The properties of multiphase systems such as polymers filled with inorganic particles depend on the composition, morphology, and properties of the individual constituents, as well as on the nature of the interaction (adhesion) at the polymer/filler interface.

In this work, the influence of untreated Aerosil 200 and hexadecylsilane-treated Aerosil R816 nano-filler, amorphous fumed silica, on the properties of high impact polystyrene (HIPS) composites was investigated. HIPS+nano-SiO₂ composites were prepared with 0.5; 1; 3 and 5 % mass fraction of filler by the Brabender kneading by melt mixing.

The influence of the addition of untreated and silane-treated nano-silica fillers on the interfacial interactions, thermal and mechanical properties of HIPS/A200 and HIPS/R816 composites was investigated using the contact angle technique, differential scanning calorimetry (DSC) and tensile tests. The properties of the interface in the composition are predicted based on the calculated values of the adhesion parameters: thermodynamic work of adhesion, free energy of the interface and the spreading coefficient.

Key words: high impact polystyrene (HIPS), nanosilica, pyrogenic silica, adhesion parameters, thermal properties, mechanical properties

SADRŽAJ

| | |
|---------------------------------------------------------------------------------|----|
| 1. UVOD..... | 1 |
| 2. TEORIJSKI DIO..... | 2 |
| 2.1. POLIMERI..... | 2 |
| 2.1.1. Fizičko stanje polimera..... | 2 |
| 2.2. POLISTIREN, PS..... | 4 |
| 2.2.1. Polistiren visoke žilavosti, HIPS..... | 5 |
| 2.3. DODACI POLIMERNIM MATERIJALIMA..... | 7 |
| 2.3.1. Nanopunila..... | 8 |
| 2.3.2. Pirogena silika..... | 9 |
| 2.4. POLIMERNI NANOKOMPOZITI..... | 11 |
| 2.5. FENOMENI POVRŠINA..... | 14 |
| 2.5.1. Napetost površine i slobodna površinska energija..... | 14 |
| 2.5.2. Kontaktni kut..... | 15 |
| 2.5.3. Slobodna površinska i međupovršinska energija..... | 18 |
| 2.5.4. Adhezija..... | 19 |
| 2.5.4. Parametri adhezije..... | 19 |
| 2.6. MEHANIČKA SVOJSTVA..... | 20 |
| 2.7. TOPLINSKA SVOJSTVA..... | 23 |
| 2.7.1. Diferencijalna pretražna kalorimetrija, DSC..... | 24 |
| 2.7.2. Termogravimetrijska analiza, TGA..... | 26 |
| 3. EKSPERIMENTALNI DIO..... | 28 |
| 3.1. Materijali..... | 28 |
| 3.2. Priprava polimernih kompozita..... | 28 |
| 3.3. Tehnike karakterizacije..... | 30 |
| 3.3.1. Određivanje slobodne površinske energije – mjerenje kontaktnog kuta..... | 30 |
| 3.3.2. Diferencijalna pretražna kalorimetrija (DSC)..... | 31 |
| 3.3.3. Termogravimetrijska analiza..... | 32 |
| 3.3.4. Određivanje mehaničkih svojstava..... | 32 |
| 4. REZULTATI I RASPRAVA..... | 34 |
| 4.1. Karakterizacija površine..... | 34 |
| 4.1.1. Kontaktni kut i slobodna površinska energija..... | 34 |
| 4.1.2. Parametri adhezije..... | 37 |
| 4.2. TOPLINSKA SVOJSTVA..... | 38 |
| 4.2.1. Rezultati diferencijalne pretražne kalorimetrije..... | 38 |
| 4.2.2. Rezultati termogravimetrijske analize..... | 41 |
| 4.3. Mehanička svojstva..... | 46 |
| 4.3.1. Rezultati mehaničkih ispitivanja..... | 46 |
| 5. ZAKLJUČCI..... | 50 |
| 6. LITERATURA..... | 52 |

1. UVOD

Zahvaljujući istraživanjima i razvoju nanomaterijala, početkom 90-tih godina prošlog stoljeća započinje sve veći interes za proizvodnjom i primjenom polimernih nanokompozita. Polimerni nanokompoziti sastoje se od polimerne matrice i punila nanometarskih dimenzija raspršenih u polimernoj matrici, koji pridonose poboljšanju već postojećih i/ili novim svojstvima polimera.

Dobra raspodjela i dispergiranoost punila unutar polimerne matrice, oblik, specifična površina te obrada punila samo su neki od preduvjeta o kojima ovise svojstva kompozitnih materijala. Za postizanje istih, potrebno je u takvom sustavu osigurati jaka međudjelovanja na međupovršini polimer/punilo.

Mala dimenzija i velika specifična površina, glavne su prednosti nanopunila u usporedni s klasičnim mikropunilima. Dodatak male količine nanopunila, dovodi do značajnog učinka na svojstva polimera. Najčešće korištena nanopunila su slojevita punila, vlaknasta ojačavala i nanočestice. Pirogena silika je amorfno nanopunilo, izuzetno velike specifične površine i čistoće s primarnim funkcijama povećanja čvrstoće materijala i reološke kontrole što joj omogućava primjenu kod polimera u prehrambenoj, kozmetičkoj, građevinskoj i drugim industrijama.

U ovom radu, pripremljeni su polimerni kompoziti polistirena visoke udarne žilavosti (HIPS) i pirogene silike s obrađenom (A200) i neobrađenom (AR816) površinom, a udio punila za oba kompozita iznosi 0,5; 1; 3 i 5%. Nad istim, provedene su tehnike karakterizacije za određivanje slobodne površinske energije, toplinskih svojstava, toplinske stabilnosti i mehaničkih svojstava.

Cilj rada bio je istražiti utjecaj punila pirogene silike na HIPS polimernu matricu u spomenutim kompozitnim sustavima te na temelju rezultata zaključiti dolazi li do promjene u svojstvima istih u odnosu na čisti polimer.

2. TEORIJSKI DIO

2.1. POLIMERI

Podrijetlo riječi *polimer* potiče iz grčkog jezika i sastoji se od riječi *poly* (mnoštvo, puno) i *meros* (čestica). Polimeri su tvari i materijali koji mogu biti organskog, anorganskog, prirodnog ili sintetskog podrijetla, a sastoje se od velikog broja strukturnih jedinica, *mera*. S obzirom da je glavni sastojak sustav makromolekula, isti se nazivaju i makromolekulni spojevi. Tako osnovu makromolekule, najčešće čine atomi ugljika, a unutar iste često ulazi i heteroatomi (kisik, dušik). Dakle, struktura ukupnog polimera ovisi će o prirodi veza između makromolekula te slaganju makromolekula.

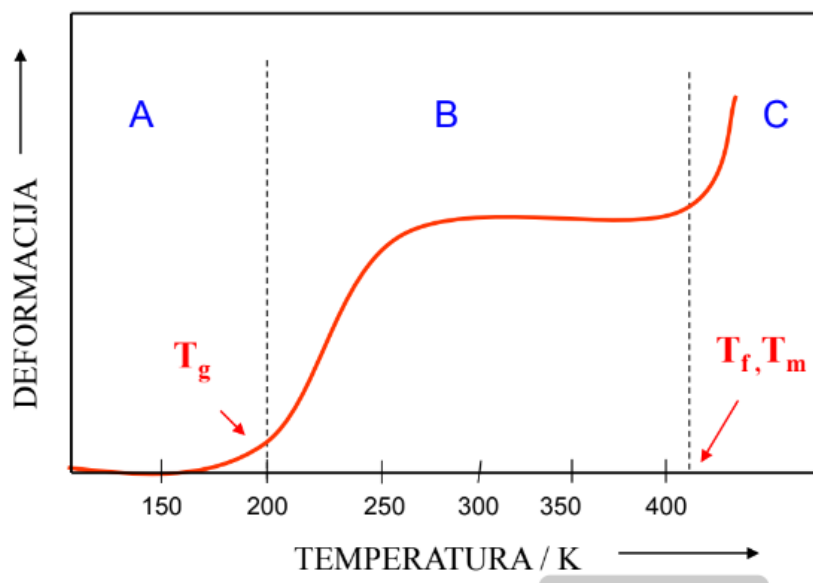
Sređeno stanje polimera, karakteristično je za polimere nastale od pravilno građenih monomera, a nesređeno za one nastale od nesimetrično građenih makromolekula. Kristalna struktura polimera je struktura kod koje se očekuje paralelno složen lanac makromolekula, tj. pravilan prostorni raspored atomskih grupa. Granica do koje se neki polimer smatra kristalnim, objašnjava se stupnjem kristalnosti. Vrlo je teško postići potpuno kristalnu strukturu polimera. Nadalje, postoje polimeri s djelomičnim stupnjem kristalizacije te se takvi nazivaju kristalasti polimeri, a stanje djelomične kristalizacije, kristalasto stanje. Ukoliko u strukturi nije prisutan jednaki razmak, orijentacija i poredak makromolekula te unutar iste nema promjene indeksa loma svjetlosti, govori se o amorfnom stanju polimera. Dakle, kristalasti, kristalni i amorfni polimeri vrste su polimera prema stupnju uređenosti strukture.

Osnovna podjela polimera je prema sirovini iz koje nastaju pa se tako razlikuju sintetski i prirodni polimeri. Sintetski polimeri dobiveni su iz fosilnih goriva, dok se prirodnim polimerima smatraju oni dobiveni iz materijala na osnovi biljaka i životinja. Prema temeljnim procesima polimerizacije, polimeri se dijele na one nastale stupnjevitim ili lančanim reakcijama. Elastomeri, plastomeri i duromeri, vrste su polimera prema ponašanju na povišenim temperaturama. Prema primjenskim svojstvima dijele se na vlakna, premaze, ljepila, poliplaste, ionske izmjenjivače, itd. Također jedna od bitnih podjela je prema sastavu na homogene i kompozitne polimere.^{1,2}

2.1.1. Fizičko stanje polimera

Zbog promjene u strukturi te deformaciji, svojstva gotovih proizvoda razlikuju se od svojstva ishodnih polimernih tvari. Pokretljivost, tj. gibljivost makromolekule u toplinkom gibanju

iskazuju se kao fizička stanja. Deformacija polimera ovisi o vremenu u kojem se ista opazila, brzini vanjske sile i temperaturi. Ovisnost deformacije koja je uzorkovana silom u ovisnosti o temperaturi izražava se termomehaničkom krivuljom, prikazanoj na slici 1.



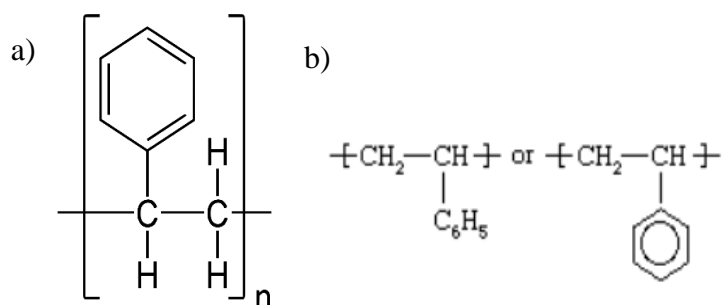
Slika 1. Osnovna termomehanička krivulja³

Dakle, djelovanjem topline dolazi do pokretljivosti makromolekula, a termomehanička krivulja daje ovisnost između deformacije i temperature. Ovisno o temperaturi, razlikuju se tri deformacijska stanja, a na slici 1 prikazana su kao: A - staklasto stanje; B - viskoelastično stanje te C - viskofluidno stanje.

Na početku, makromolekula ne doživljava promjenu prilikom promjene temperature i ne dolazi do pokretljivosti makromolekule, već samo do rotacije oko vlastitog ravnotežnog položaja. Takvo stanje u kojem se makromolekula nalazi u obliku stakla, naziva se staklasto stanje i isto je označeno kao područje A. Povećanjem temperature, lanci se kreću gibati te dolazi do pokretljivosti makromolekula te se ista nalazi u viskoelastičnom stanju (područje B). U području C, makromolekula se nalazi u viskofluidnom stanju jer su lanci takve makromolekule u potpunosti raspetljani, kližu jedan preko drugoga, a sama makromolekula se nalazi u stanju taljevine. Na slici 1 prikazne su specifične prijelazne temperature: T_g je temperatura staklastog prijelaza, staklište - temperatura karakteristična za prijelaz između staklastog i viskoelastičnog stanja; T_f je temperatura tečenja, tecište, karakteristična temperatura za elastomere; T_m je temperatura taljenja, talište karakteristična za prijelaz iz viskoelastičnog u viskofluidno stanje polimera.³

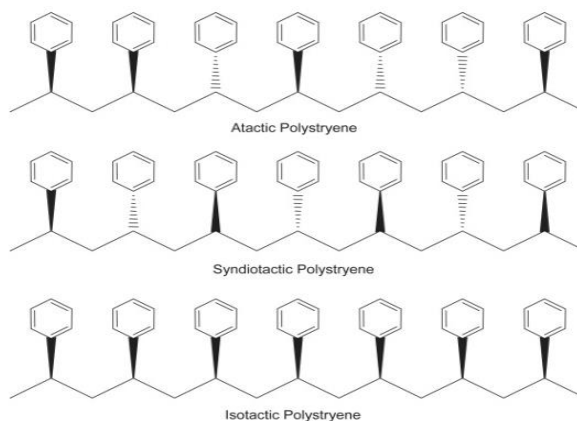
2.2. POLISTIREN, PS

Polisteren je polimer stirena, kemijske formule $(C_8H_8)_n$, čija je struktura prikaza na slici 2. Prvi proizvedeni polistiren potiče iz 1839.godine, poznat pod nazivom *metastirol*, no njegova primjena je zbog lakog pucanja i loma, bila ograničena. Kemičar Robert Dreisbac, 1937.godine dehidrogenacijom etilbenzena dobiva pročišćeni monomer stirena, a njegova komercijalna proizvodnja započinje 1938. godine. Proizvodnja polistirena procjenjuje se na nekoliko milijuna tona godišnje, a smatra se i nerazgradivim polimerom zbog čega se u okoliš akumulira u obliku smeća.



Slika 2. Struktura (a) polistirena i (b) struktura polimerne ponavljajuće jedinice

Ubraja se u skupinu termoplastičnih polimera, a mnoga svojstva polistirena proizlaze iz prisutnosti fenilne skupine. Naime, zahvaljujući fenilnoj skupini, onemogućena je rotacija lanca oko ugljik-ugljik veze što polistiren čini krutim polimerom. Prozirna boja polistirena pripisuje se prisutnosti velikih prstenastih molekula, koje onemogućuju kristalni rasporeda molekula. Tri oblika u kojima se pojavljuje su: ataktički, izotaktički i sindiotaktički polistiren, prikazani su na slici 3.



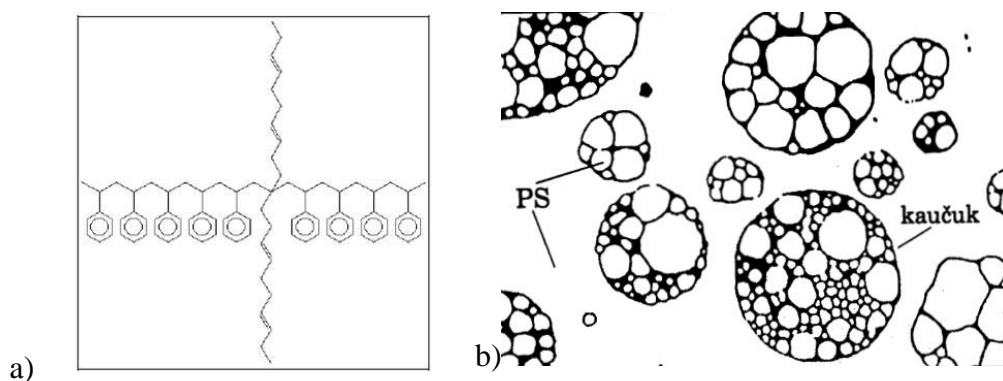
Slika 3. Prikazan različitih oblika polistirena

Odlikuju ga niska cijena i gustoća, dimenzionalna stabilnost te prilagodljivost sterilizaciji zračenjem. Na visokoj temperaturi prelazi iz čvrstog termoplasta u rastopljeno stanje što ga čini prikladnim za oblikovanje i ekstruziju, odnosno za industrijske tehnike injekcijskog prešanja i vrućeg utisikavanja, a po završetku se vraća u kruto stanje. Polistiren je netopljiv u vodi, no topljiv je u benzenu, kloriranim alifatskim ugljikovodicima, kloroformu, cikloheksanu, etil acetatu, itd. Temperatura vrelišta polistirena procjenjena je na 430 °C, a talište na približno 240 °C dok je temperatura staklastog prijelaza oko 100 °C.

Polistiren se najčešće koristi u pjenastom, krutom i ekspaniranom obliku za široko područje primjene. Metodom injekcijskog prešanja, PS se koristi za izradu laboratorijskog posuđa, dijagnostičke opreme i komponente uređaja, a ekstrudirane vrste PS koriste se za izradu različitih pakiranja. Polistiren se koristi u svim industrijama, od igračaka, pribora za jelo i pakiranja hrane do automobilske industrije.⁴

2.2.1. Polistiren visoke žilavosti, HIPS

Polistiren visoke žilavosti (*engl. High Impact Polystyrene, HIPS*), amorfni je termoplastični polimer modificiran polibutadienskim elastomerom u rasponu od 6 do 12% elastomera. Zbog međusobne ne mješljivosti polistirena i polibutadiena nastaje dvofazni sustav u kojem kontinuiranu fazu, tj. polimernu matricu čini polistiren dok diskontinuiranu fazu čini polibutadien. Dakle, HIPS je kopolimer polistirena i polibutadiena, biorazgradiv i bez štetnog utjecaja na biološki uzorak s kojim je u doticaju. Nadalje, čestice polibutadiena u polistirenskoj matrici raspršuju vidljivu svjetlost zbog čega je u odnosu na prozirni polistiren, HIPS svjetlo bijele boje^{5,6}.



Slika 4. Molekularni prikaz HIPS-a (a) i čestice HIPS-a snimljene elektronskim mikroskopom (b) ⁷

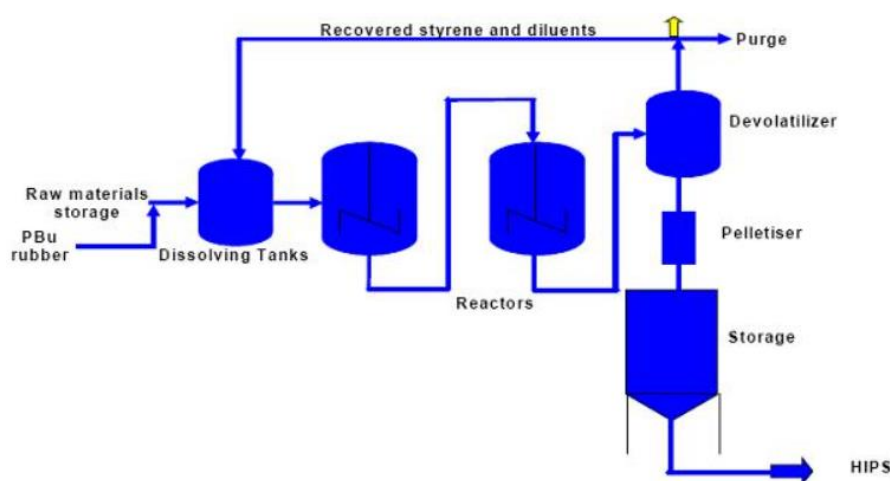
HIPS posjeduje vrijednost vlačne čvrstoće oko 300 kg/cm^2 ($29,4 \text{ MPa}$), savojne čvrstoće oko 540 kg/cm^2 (53 MPa), a produljenja oko 50% . HIPS posjeduje udarnu čvrstoću $32,0 - 240,3 \text{ J/m}$ dok je iznos kod polistirena $13,4 \text{ J/m}$.⁷

Veća žilavost u odnosu na ishodni polistiren, postignuta je ugradnjom mikronskih čestica polibutadienske gume, *in situ* postupkom cijepljene kopolimerizacije, što dovodi do povećanja adhezije između čestica gume i polistirenske matrice. Veća žilavost HIPS-a omogućuje istezanje do 60% od početne duljine što HIPS čini žilavijim polimernim materijalom od običnog polistirena.

Dva su osnovna postupka proizvodnje HIPS-a:

1. mješanje polistirena i polibutadiena (butadien/stiren kopolimera) u taljevini ili obliku lateksa;
2. postupkom cjepljenja kopolimerizacije otopine polibutadiena u stirenu.⁷

Iako je postupak mješanja jednostavniji, krajni produkt je lošijih fizičkih svojstava, nego isti dobiven postupkom cjepljenja kopolimerizacijom. Dobivanje HIPS-a procesom polimerizacije otežano je zbog velike viskoznosti sustava, no procesom polimerizacije HIPS koji sadrži do 10% polibutadienske faze provodi se u uskim cijevnim reaktorima uz uvjete porasta temperature od 120 do $170 \text{ }^\circ\text{C}$ te snažno mješanje, a isti se naziva Dow Chem proces.⁷



Slika 5. Shematski prikaz toka proizvodnje HIPS-a

- **Prednosti i nedostaci HIPS-a**

Kako je prethodno navedeno, prisutnost polibutadiena u HIPS-u daje mu dobru otpornost na udarce. Relativno je lagan materijal, otporan na vlagu te zadržava oblik i veličinu neovisno o promjeni temperature što mu daje dobru dimenzijsku stabilnost. Mogućnost lakog oblikovanja, bojanja i tiskanja čini ga idealnim materijalom za masovnu proizvodnju. Također, HIPS je biorazgradiv, a samim time i ekološki prihvatljiv materijal. Kao glavni nedostaci HIPS-a mogu se navesti: osjetljiv je na degradaciju brojnim kemikalijama, uključujući otapala, kiseline i lužine, što može povećati njegovu krutost, promjenu boje ili se s vremenom može razgraditi, ograničene je otpornosti na UV svjetlo, slabe je otpornosti na gorenje, niske je vlačne čvrstoće i slabo je otporan na niske temperature. HIPS nije biokompatibilan zbog čega se ne bi trebao koristiti u medicinskim primjenama gdje postoji mogućnost izravnog kontakta s ljudskim tkivom.⁸

- **Primjena HIPS-a**

HIPS kao termoplastični polimer, podlježe procesima injekcijskog prešanja, ekstruzije i termooblikovanja. Zbog svoje niske cijene, visoke učinkovitosti, male mase, otpornosti na vlagu, lakog oblikovanja i jednostavne obrade, HIPS ima široku primjenu. Ekstrudirani HIPS koristi se za pakiranje hrane, za spremnike za mliječne proizvode, za izradu šalica za gazirane napitke, za izradu tanjura, zdjela, igračaka, itd. HIPS se koristi za izradu medicinske ambalaže koje zahtijevaju jaču otpornost na udarce te za izradu stomatoloških i medicinskih instrumenata. Velika primjena HIPS-a zbog dimenzijske stabilnosti je u elektroničkim uređajima, odnosno za proizvodnju ekrana televizora i mobilnih uređaja.⁹

2.3. DODACI POLIMERNIM MATERIJALIMA

Kako bi došlo do poboljšanja svojstva polimerizata u iste se dodaju pojedine tvari, poznate kao dodatci, koji za cilj imaju poboljšati tražena svojstva. Tako se kao najčešći dodatci smatraju ojačala raznih vrsta, omekšavala, antistatici, pigmenti, stabilizatori te punila. Pravilan odabir dodatka za svaki polimer je specifičan jer se mora pripaziti da isti ne stvaraju kristalne nakupine na površini polimera, ne difundiraju prema površini, nisu toksični te ne uzrokuju pogoršanje nekih drugih svojstava. Također, pravilan odabir, a onda i djelotvornost istog, osim o vrsti polimera, ovisi i o procesu homogenizacije i samom mehanizmu djelovanja kao i o kemijskoj prirodi dodatka i polimera. U procesu homogenizacije nije nužno dobiti

visoku raspodjeljenost kao u otopini, ali je potrebo da ista bude u skladu s termodinamičkim principima. Također, jedan od bitnijih čimbenika prilikom odabira je i ekonomska isplativost istog, iako s obzirom na ukupnu cijenu polimera, dodatci nose tek 10% od ukupne cijene. Dakle, potrebno je obratiti pozornost na brojne čimbenike koji mogu utjecati na konačni rezultat, a odabir mora biti takav da dodatak poboljšava određena/trožena svojstva polimera.¹

Dodatci se dijele s obzirom na primjenu i utjecaj na osnovna svojstva polimernih materijala, u dvije skupine:

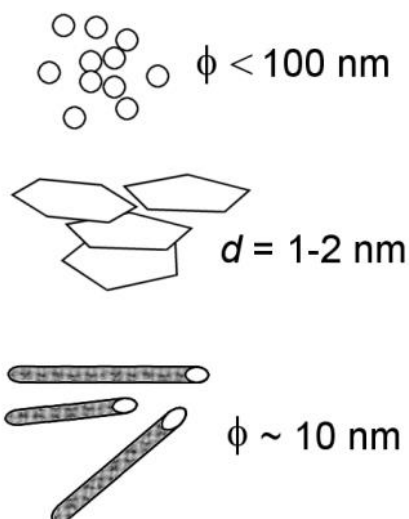
- 1.) dodatci koji modificiraju fizikalna svojstva – plastifikatori, maziva, punila, ojačavala, pjenila i antistatička sredstva, bojila i pigmenti, itd.,
- 2.) dodatci koji sprječavaju starenje i degradaciju (antidegradanti) - antioksidansi, toplinski stabilizatori, sredstva protiv UV starenja, itd.

Punila su praškasti, kuglasti ili pločasti dodatci, organskog ili anorganskog podrijetla koji se dodaju polimeru radi poboljšanja fizikalnih i mehaničkih svojstava, rasta čvrstoće i tvrdoće te smanjenje konačne cijene proizvoda i/ili sirovine. Udio punila u ukupnoj masi polimera iznosi od 5 do 25%. Kao najčešći odabir su kalcijev karbonat, kaolin (talk), prirodne i sintetske vrste silicijevog dioksida, barijev sulfat, čađa, silikatna i staklena punila u obliku sitnih kuglica, itd.⁷

2.3.1. Nanopunila

Anorganske čestice koje imaju barem jednu dimenziju reda veličine nanometra, podrazumijevaju se kao nanopunila.¹⁰ Nanopunila koja se najčešće koriste u polimerima su slojevita punila (s pločastom strukturom i nanometarskom debljinom slojeva), vlaknasta ojačavala (ugljkove nanocjevčice i nanovlakna) te nanočestice (čađa, SiO₂).⁸

Nanočestice osim što postoje prirodno, posljedica su i ljudske aktivnosti. Po definicije Europske komisije iz 2011.godine, to su čestice koje posjeduju barem jednu dimenziju manju od 100 nm (od 0.1 do 100 nm). Prednosti nanočestica su velika specifična površina, kvantni učinak i velika pokretljivost u slobodnom stanju. Podjela nanočestica ovisi o primjeni ili proizvodnji iste, a dijele se na: organske (liposomi, polimerne nanočestice), anorganske (fuleren, kvantne točke, zlatne nanočestice), tvrde (čestice silicijeva i titanovog dioksida) i mekane nanočestice te one na bazi ugljika, polimerne i poluvodičke. S obzirom na oblik razlikujemo nanopraške (CaCO₃, SiO₂, itd.), listiće minerala i nanocjevčice.¹¹

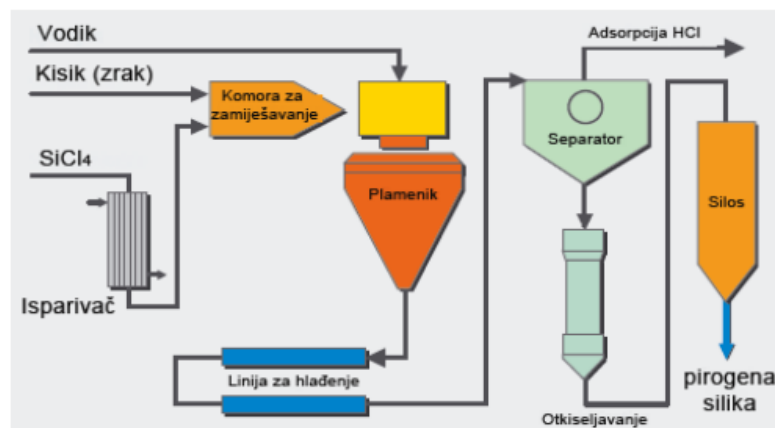


Slika 6. Shematski prikaz različitih vrsta nanopunila

2.3.2. Pirogena silika

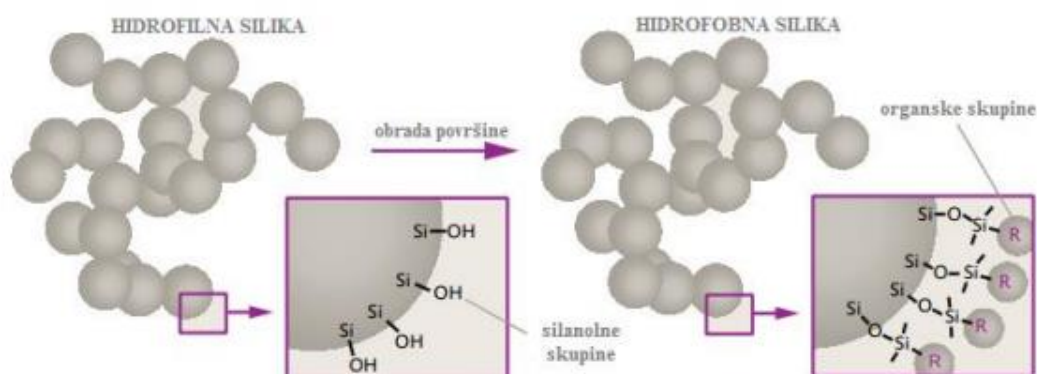
Amorfno nanopunilo ili silika punilo dijeli se na pirogenu siliku (*eng. fumed silica*) i koloidnu siliku, a razlikuju se po morfologiji i veličini čestica. Pirogena silika, kemijskog naziva sintetski amorfni silicijev dioksid, kemijske formule SiO_2 , ima specifičnu površinu od 50 do $380 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$, a veličinu čestica od 5 do 50 nm. Dakle, radi se o iznimno maloj i stabilnoj čestici, velike specifične površine i visoke čistoće. Primarne funkcije iste su reološka kontrola i povećanje čvrstoće materijala što omogućava široku primjenu u mnogim područjima.

Čestice se dobivaju pirogenim postupkom ubrizgavanja klorosilana, odnosno silicijeva tetraklorida, SiCl_4 , u plamen zraka i vodika uz interni plin pri čemu nastaju voda, klorovodična kiselina (HCl) i čestice SiO_2 , čija se veličina može mjenjati s količinom dodanog SiCl_4 i vremenom zadržavanja SiO_2 u plamenu, slika 7.^{12,13}



Slika 7. Pirogeni postupak dobivanja pirogene silike¹³

Na površini tako dobivene nanosilike prisutne su silanolne skupine što površinu čini hidrofilnom. Kako bi došlo do raspodjele nanočestica u sustavu, a time i do fizičkih i kemijskih promjena, ali i većeg područja primjene, površinu je potrebno modificirati. Modifikacija površine nanočestica hidrofilne silike, može se provesti raznim fizičkim i kemijskim postupcima, slika 8. Ukoliko se na površinu nanočestice djeluje organskim skupinama kao što su silani i organofunkcionalna silanolna sredstva, ista postaje hidrofobna.¹⁴



Slika 8. Hidrofilna i hidrofobna silika¹³

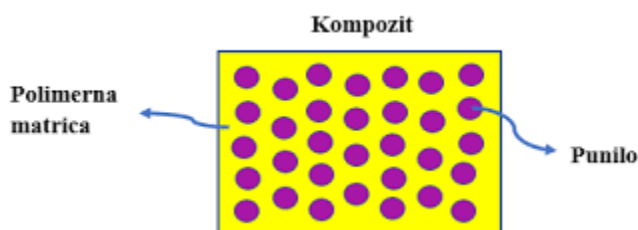
Koliko će vezivanje organofunkcionalne skupine i polimerne matrice biti uspješno, ovisit će o reaktivnosti skupine. U najčešće organofunkcionalne skupine ubrajaju se: merkapti, amini, vinil, metakriloksi te glicidoksi skupine. Važna posljedica vezivanja modifikatora za površinu čestica jest sprječavanje njihove aglomeracije jer vezanjem modifikatora na površinu dolazi do smanjenja površinske sile hidroksilnih skupina, zbog čega nema nastajanja kisikovog mosta

tijekom sušenja. Dakle, pirogena silika dobivena je obradom pri visokim temperaturama, a može biti hidrofilna i hidrofobna.¹⁵

Jednolika raspodjela čestica pirogene silike unutar polimerne matrice, dovodi do poboljšanja krutosti, žilavosti, optičkih svojstava te mehaničke čvrstoće polimernog materijala. Takav polimerni materijal ima širu primjenu, nego isti bez pirogene silike. Pirogena silika dodaje se kao punilo polimernim materijalima u prehrambenoj, kozmetičkoj, građevinskoj i mnogim drugim industrijama. Koristi se kao univerzalno sredstvo za zgušnjavanje te kao sredstvo protiv zgrudnjavanja kod hrane u prahu. U kozmetici se koristi kao sredstvo sa svojstvom raspršivanja svjetlosti te kao abrazivno sredstvo u pastama za zube. Kao sredstvo za poboljšanje viskoznost, pirogena silika dodaje se bojama, premazima, ljepilima, nezasićenim poliesterskim smolama, itd.¹⁶

2.4. POLIMERNI NANOKOMPOZITI

Kompoziti su materijali dobiveni kombinacijom više različitih materijala u svrhu dobivanja materijala s poboljšanim svojstvima u odnosu na početni materijal. Svaki kompozit sastoji se od matrice i dodatka. Matrica predstavlja primarnu, kontinuiranu fazu, a dodatak diskontinuiranu, anorgansku fazu, slika 9. Dodatak (punilo) se smješta unutar matrice te isti korigira loša svojstva matrice kako bi se u konačnici postigla bolja kombinacija svojstava i cijena materijala i/ili gotovog proizvoda. Staklena vlakna, slojevita punila, mljeveni CaCO_3 i dr., klasična su mikropunila čija prisutnost u polimernoj matrici može dovesti do pogoršanja mehaničkih svojstva materijala te je primjena istih dosegula svoj vrhunac. Od 90-tih godina prošlog stoljeća, sve su veća istraživanja u nano području, a ista su dovela do sve češće izrade i primjene polimernih nanokompozita.¹²



Slika 9. Shematski prikaz polimernog kompozita

Dakle, polimerni nanokompoziti su materijali koji se se sastoje od polimerne matrice i punila nanometarskih dimenzija (do 100 nm). Zbog nanometarskih dimenzija čestica punila, postiže

se bolja interakcija između matrice i punila. Kao rezultat toga veći dio matrice će biti međufaza, odnosno matrica će biti pod većim utjecajem punila. Udio nanopunila u matrici najbolji je do 1%, a sve više od toga može dovesti do spajanja čestica u kontinuiranu mrežu kroz cijeli volumen polimera, *perkolacije*, čime će prestati poboljšanje mehaničkih svojstva nanokompozita. Nadalje, čestice nanometarskih dimenzija pridonose poboljšanju mehaničkih svojstava jer smanjuju koncentraciju naprezanja, odnosno povećavaju čvrstoću kompozita. O veličini međupovršine između polimera i punila, ovise polarna i disperzna međudjelovanja koja se ostvaruju na kontaktu tih dviju faza, a o njima ovise mnoga druga svojstva kompozita. Tako dakle, nanokompoziti zbog manje veličine čestica, posjeduju veću međupovršinu jer se poveća omjer između površine i volumena punila, što u konačnici pridonosi poboljšanju svojstava nanokompozita.¹²

Tablica 1. Veličina specifične površine kalcijeva karbonata i silika punila ovisno o veličini čestica punila¹²

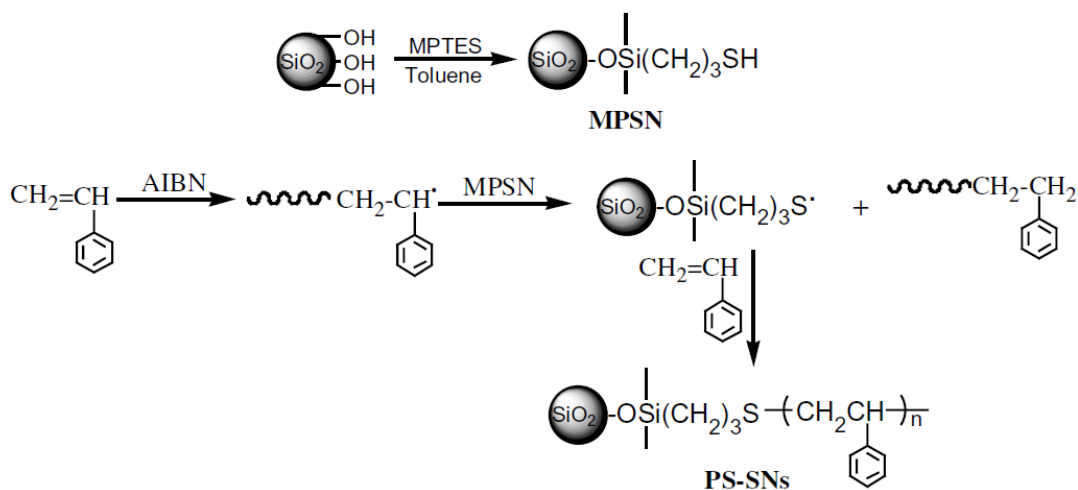
| Vrsta punila | Prosječna veličina čestica | Specifična površina punila, (m ² g ⁻¹) |
|-----------------------------------|----------------------------|---------------------------------------------------------------|
| CaCO ₃ | 15 μm | 0,5 |
| | 3 μm | 1,3 |
| | 20 nm | 12 |
| Amorfni pirogeni SiO ₂ | 16 nm | 130 |
| | 7nm | 380 |

Međudjelovanja koja se pojavljuju između samih čestica nanopunila, mogu otežati njihovu dispergiranost (aglomeraciju) i raspodjelu (homogenost) unutar matrice. Prilikom proizvodnje polimernog nanokompozita, pazi se da se postigne što bolja dispergiranost i raspodjela nanopunila jer stvaranjem aglomerata, ustvari nastaju mikrokompoziti napunjeni nakupinama nanočestica. Tako nastale nakupine nanočestica slabije su od konvekcionalnih punila, što za posljedicu ima pogoršanje svojstva željenog polimernog nanokompozita. Kako bi se aglomeracija izbjegla, površinu nanopunila potrebno je modificirati organsko-anorganskim agensima za spajanje.¹²

Sukladno navedenom, razlika između mikro i nanokompozita pripisuje se veličini čestica punila, veličini međupovršine, udjelu matrice u međufaznom sloju te morfologiji kompozita. Po svemu navedenom, nanokompoziti pokazuju bolja svojstva u odnosu na mikrokompozite.

- **Priprava nanokompozita**

Nanokompoziti mogu se pripremiti klasičnom pripravom kao polimerni kompoziti, dakle umješavanjem nanopunila u matricu iz koje će matrica nastati ili nastajanjem punila unutar matrice. Kako se u polimernim kompozitima najčešće upotrebljavaju istoosna nanopunila (SiO_2 , TiO_2 , ZnO , Al_2O_3 , itd.), takvi polimerni nanokompoziti pripremaju se zamješavanjem nanočestica u talinu ili otopinu polimera te *in situ* polimerizacijom monomera ili punila. Priprava postupkom iz taline polimera, kao glavni nedostatak ima porast viskoznosti taline koji je uzrokovan dodatkom nanočestica što može uzrokovati moguću razgradnju polimera zbog visoke temperature koja je potrebna za provedbu polimerizacije. Bolji izbor priprave je postupak iz otopine jer ne dolazi do porasta viskoznosti, a važno je za isti osigurati dobro otapalo. Kod priprave *in situ* polimerizacijom kao problem se može javiti dispergirano punilo u monomeru, zbog čega je isti potrebno modificirati. *In situ* polimerizacija odvija se u nekoliko koraka gdje je prvo potrebno dispergirati nanočestice u monomer ili otopinu monomera, a zatim standardnim procesima polimerizacije, isti polimerizirati, slika 10. Nanokompoziti silicijeva ili titanog oksida, uspješno se sintetiziraju *in situ* sol-gel postupkom pri čemu čestice punila silicijeva oksida, nastaju iz tetraetoksisilana (TEOS).



Slika 10. Reakcijska shema *in situ* graftiranja polistirena na površini silika čestica.¹⁷

Sukladno svemu, dodatak nanopunila u polimernu matricu dovodi do poboljšanja mehaničkih i funkcionalnih svojstava. Poboljšanje funkcionalnih svojstava odnosi se na bolju toplinsku stabilnost, ali i električna i optička svojstva.^{13,18}

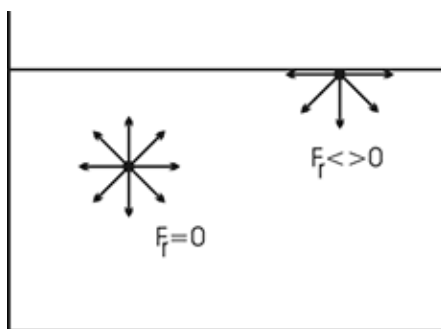
2.5. FENOMENI POVRŠINA

Kemija međupovršina razmatra fenomene i procese heterogenih sustava, u kojima ključnu ulogu imaju fenomeni površina odnosno pojave na granici faza. Neki od primjera površinskih fenomena su adsorpcija i desorpcija, adhezija, koagulacija, vlaženje, kristalizacija, itd.^{19,20}

Površina se definira kao područje između kondenzirane faze (krute ili tekuće) i plinovite faze, dok međupovršina kao područje između dviju kondenziranih faza. Molekule koje se nalaze na površini, nalaze se u stanju više energije u odnosu na molekule u masi. Do razlike prirode površine polimera, dolazi zbog razlika u molekulskoj masi na površini i u masi, oslobađanju dodatka na površini, odvajanju nisko-molekulnih komponenata i migraciji dodataka kroz međupovršinu u dodiru s drugim površinama.

2.5.1. Napetost površine i slobodna površinska energija

Zbog fenomena razlike stanja molekula na površini ili one u masi materijala mogu se opisati energija i napetost površine. Višak energije molekula na površini, zbog intermolekulnih razmaka za koje je potreban rad, predstavlja *energiju površine*. Zbog intermolekularnih sila koje pokušavaju razdvojiti molekule na jediničnoj površini, opisana je *napetost površine*. Molekula u unutrašnjosti kapljevine okružena je istovrsnim molekulama, nalazi se u ravnotežnom stanju i ima minimalnu potencijalnu energiju. Molekula na površini nije okružena istovrsnim molekulama, ne nalazi se u ravnotežnom stanju i ima veću potencijalnu energiju, nego ista molekula u unutrašnjosti kapljevine. Sukladno tome, zbog napetosti površine i/ili energije površine postoji razlika u privlačnim silama na površini molekula i onih u masi.



Slika 11. Napetost površine u masi i na površini

Dakle, napetost površine predstavlja direktnu mjeru međumolekulnih sila, a energija površine predstavlja energiju potrebnu za prekidanje veze.

Napetost površine, γ , termodinamički se može opisati kao razlika Gibbsove slobodne energije površine sustava u odnosu na razliku površine pri konstantnom tlaku i temperaturi.

$$\gamma = \left(\frac{\partial G}{\partial A} \right)_{p,T} \quad (1)$$

Energija površine ili slobodna Gibbsova energije površine, G^S , termodinamički se može opisati kao razlika između ukupne slobodne energije površine sustava i slobodne energije sustava u masi.

$$G^S = \frac{G - G^B}{A} \quad (2)$$

Nadalje, napetost površine i energija površine jednake su ako se s porastom površine ne mijenja slobodna Gibbsova energija površine, a njihova jednakost moguća je samo u monokapljevinama. U krutinama ili kapljevinama, energija površine nije jednaka napetosti površine, a to se može pripisati plastičnoj deformaciji krute površine i promjeni interakcija u kapljevini. Dakle, napetost ovisi o smjeru na površini i o kristalnoj strukturi površine.

2.5.2. Kontaktni kut

Kontaktni kut definira se kao kvantitativna mjera vlaženja krutine kapljevnom čija se teorija zasniva na fizikalnoj adsorpcijskoj teoriji adhezije. Ovisno o afinitetu kapljevine prema krutini na koju se nanosi, na istoj ostaje kao kap ili će se razliti i pokriti krutu površinu. Kap kapljevine širit će se po površini krutine dok ne poprimi ravnotežni oblik uz definirati kut, θ , slika 12. Kut θ naziva se kontaktni kut i predstavlja kut koji tangenta zatvara s površinom krutine, a ista je povučena iz točke gdje se faze krutina-kapljevina, krutina-zrak i kapljevina-zrak sastaju sa rubom kapi. Dakle, kontaktni kut se mjeri između međupovršina krutina-kapljevina i tangente s međupovršinom kapljevina-zrak kroz točku gdje se sve tri spomenute faze dodiruju uz prisutnu horizontalnu ravnotežu.



Slika 12. Prikaz kapljice na krutoj površini²⁰

Youngova jednačba (3) opisuje horizontalnu ravnotežnu silu s kontaktnim kutom.

$$\gamma_{sv} = \gamma_{sl} + \gamma_{lv} \cos \theta \quad (3)$$

gdje je: γ_{sv} – slobodna energija međupovršine krutina-para, γ_{sl} – slobodna energija međupovršine krutina-kapljevina, γ_{lv} – slobodna energija međupovršine kapljevina-para, θ kontaktni kut.^{20,21}

- **Koeficijent razlijevanja**

Kada je $\theta > 0^\circ$ kapljevina se ne razlijeva po površini, a kada je $\theta = 0^\circ$, kapljevina potpuno kvasi površinu i spontano se razlijeva preko površine brzinom koja ovisi o različitim faktorima, kao što je viskoznost kapljevine i hrapavost krute površine.

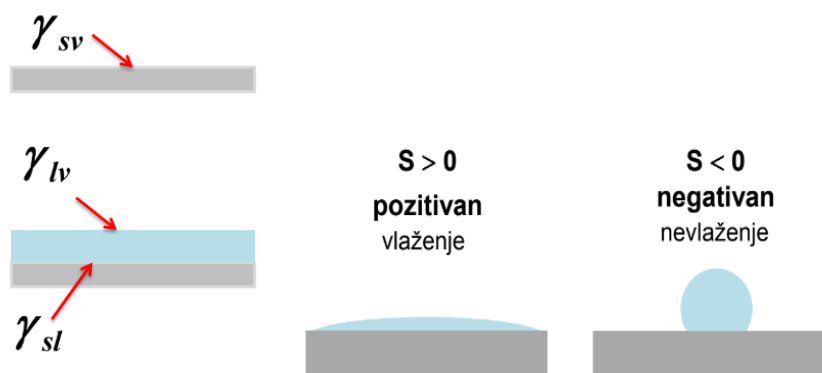
Prema Youngovoj jednačbi, uz uvjet da je kontaktni kut $\theta = 0^\circ$ i uz pretpostavku da je ravnotežni pritisak razlijevanja zanemaren, vrijedi kriterij spontanog razlijevanja:

$$\gamma_{sv} \geq \gamma_{sl} + \gamma_{lv}$$

Kriterij spontanog razlijevanja kvantitativno se može definirati ravnotežnim koeficijentom razlijevanja, S :

$$S = \gamma_{sv} - \gamma_{sl} - \gamma_{lv} \quad (4)$$

Kapljevina će se spontano razlijevati i potpuno vlažiti krutu površinu kada je $S \geq 0$, slika 13.



Slika 13. Shematski prikaz ovisnosti koeficijenta razlijevanja, S, i slobodnih energija površina²⁰

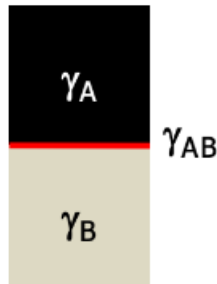
Mittal²² je istraživao brojne površinsko-kemijske, kao i kriterije slobodne površinske energije, Tablica 2., u adhezijskim sustavima u cilju definiranja termodinamički optimalnog kriterija koji bi trebao osigurati efektivnu adheziju. Ovi kriteriji uključuju: kontaktni kut (vlaženje), maksimalni (optimalni) termodinamički rad adhezije W_A , minimalnu slobodnu energiju međupovršine γ_{sl} , pozitivan koeficijent razlijevanja te jednakost parametara topljivosti δ .

Tablica 2. Različiti površinsko-kemijski kriteriji za optimalnu adheziju²²

| KRITERIJ | UVJET | |
|---------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------|------------------------|
| Vlaženje ($\theta = 0$), $S > 0$ | $\gamma_{lv} = \gamma_s$ | |
| Maksimalni rad adhezije W_a | $\gamma_{lv} = \frac{1}{b} + \frac{\gamma_c}{2}$ | Zisman (1964) |
| Maksimalni tlak razlijevanja Minimalni γ_{sl} Jednakost parametara topljivosti | $\gamma_{lv} = \gamma_s$ | Kitazaki, Kata (1972) |
| Maksimalni tlak razlijevanja | $\gamma_{lv} = \frac{1}{b} + \frac{\gamma_c}{2}$ | Gray (1965) |
| Minimalni γ_{sl} | $\gamma_{lv} = \frac{1}{2b} + \frac{\gamma_c}{2}$ | |
| Minimalni γ_{sl} | $\gamma_{l(krutina)} = \gamma_s$ | Dykerhof, Sell (1972) |
| Maksimalan prodor adheziva | $\gamma_{lv} = \frac{1}{2b} + \frac{\gamma_c}{2}$ | Zisman (1964) |
| Optimalni koeficijent razlijevanja | $\frac{\gamma_{lv}^p}{\gamma_{lv}} = \frac{\gamma_s^p}{\gamma_s}$ | Wu, 1973 |
| Kompatibilnost | $\delta_l = \delta_s$ | Iyengar, Erickson 1967 |

2.5.3. Slobodna površinska i međupovršinska energija

Slobodna energija površine, γ , ovisi o jakosti međumolekulskih interakcija koje se uspostavljaju kod stvaranja površine. Fowkes iznosi pristup prema kojem se pretpostavlja da se ukupna energija površine sastoji od različitih komponenta energije površine, a svaka potiče od određenih međumolekulskih sila na međupovršini. Slobodna energija međupovršine, γ_{AB} , u međusobnoj je vezi s energijom površine pojedinih faza, γ_A i γ_B , slika 14.



Slika 14. Shematski prikaz površinske i međupovršinske energije²⁰

Owens-Wendtov model se zasniva na pretpostavci aditivnosti komponenta slobodne energije površine, tj. da je slobodna površinska energija čiste faze i jednaka sumi doprinosa disperzijske, γ_i^d , i polarne komponente, γ_i^p , slobodne površinske energije.

$$\gamma_i = \gamma_i^d + \gamma_i^p \quad (5)$$

Owens-Wendtov model uključuje i pretpostavku prema kojoj je slobodna međupovršinska energija kruto-kapljevina, γ_{sl} , jednaka geometrijskoj sredini slobodnih površinskih energija pojedinih faza, s i l koje su međusobno u kontaktu:

$$\gamma_{sl} = \gamma_s + \gamma_l - 2(\gamma_s^d \gamma_l^d)^{1/2} - 2(\gamma_s^p \gamma_l^p)^{1/2} \quad (6)$$

Wu predlaže model koji uz pretpostavku aditivnosti komponenta slobodne površinske energije, uključuje i pretpostavku da je slobodna međupovršinska energija, γ_{sl} , jednaka harmonijskoj sredini slobodnih površinskih energija pojedinih faza γ_s i γ_l koje su međusobno u kontaktu:

$$\gamma_{sl} = \gamma_s + \gamma_l - \frac{4\gamma_s^d \gamma_l^d}{\gamma_s^d + \gamma_l^d} - \frac{4\gamma_s^p \gamma_l^p}{\gamma_s^p + \gamma_l^p} \quad (7)$$

2.5.4. Adhezija

Adhezija se definira kao stanje u kojem su dvije površine spojene međupovršinskim silama koje se mogu sastojati od međusobno vezujućih sila i/ili valentnih sila. Postoji nekoliko teorija adhezije: mehanička teorija, adsorpcijska teorija, difuzijska teorija, elektrostatska teorija te eksperimentalna ili praktična teorija. „Prava adhezija“ ili fundamentalna adhezija se odnosi na sile između atoma na međupovršini. Praktična adhezija izražava se brojem koji je rezultat vlačnog, smičnog ili nekog drugog testa, a rezultati se interpretiraju kao čvrstoća adhezijskog spoja.

Adsorpcijska teorija adhezije, predstavlja najznačajniju i najšire prihvaćenu teoriju, a pretpostavlja dovoljno bliski kontakt dviju faza na molekulnom nivou i uspostavljanje interakcija između atoma i molekula na međupovršini dviju faza. Jačina i vrsta veza na međupovršini ovisi o specifičnoj kemijskoj građi komponenata koje su međusobno u kontaktu. Najznačajnije međupovršinske sile su Van der Waalove i Lewisove kiselo-bazne interakcije. U skladu s ovom teorijom jedan od kriterija dobre adhezije je kriterij dobrog kvašenja, koji je nužan, ali ne i dovoljan uvjet.

2.5.4. Parametri adhezije

Adsorpcijska teorija uključuje Dupréov pristup prema kojem je vrijednost termodinamičkog rada adhezije W_A kapljevine (l) na krutini (s) jednak:

$$W_A = \gamma_{sv} + \gamma_{lv} - \gamma_{sl} \quad (8)$$

gdje je: W_A -termodinamički rad adhezije: γ_{sv} - slobodna površinska energija krutine, γ_{lv} - slobodna površinska energija kapljevine, γ_{sl} - slobodna međupovršinska energija kruto-kapljevina.

Interakcije koje se pojavljuju na međupovršini polimer-punilo, uzevši u obzir i veličinu čestica, jednolikost raspodjele čestica punila kao i morfologiju, termodinamički rad adhezije, izračunava se prema jednadžbi 9:

$$W_A = \gamma_{punilo} + \gamma_{matrica} - \gamma_{punilo/matrica} \quad (9)$$

Slobodna energija površine i rad adhezije, W_A , predstavljaju sumu komponenata s obzirom na tip veze između molekula. Porastom broja interakcija na međupovršini, povećava se rad adhezije na međupovršini, a snizuje slobodna energija međupovršine što za posljedicu ima stabilniji sustav s boljim svojstvima.²¹

2.6. MEHANIČKA SVOJSTVA

Pod mehaničkim svojstvima polimera podrazumijevaju se parametri ili karakteristike materijala koje određuju ponašanje polimera pod utjecajem nekog od oblika naprezanja.

Ponašanje i svojstva polimera značajno ovise o temperaturi, vremenu, tlaku kao i o strukturi, te uvjetima pripreme uzorka. Pod određenim uvjetima, kao što je malo naprezanje i relativno niska temperatura, polimeri se mogu ponašati kao linearni elastični materijali, dok primjenom većeg naprezanja i pri normalnoj temperaturi pokazuju fenomen plastične deformacije i tečenja.^{1,2}

Ispitivanje mehaničkih svojstava svodi se na procjenjivanje raznih oblika deformacija koje nastaju kao rezultat dugotrajnog ili kratkotrajnog djelovanja sile.

Mehanička svojstva polimera određuju se statičkim ili dinamičkim ispitivanjima, a ista su ovisna o utjecaju unutranjih i vanjskih čimbenika, temperaturi, načinu i brzini djelovanja te trajanju opterećenja. Ukoliko se određeni polimerni materijal želi upotrijebiti u određene konstrukcijske svrhe, u obzir se uzima nekoliko čimbenika kako bi konačni rezultati bili zadovoljavajući. Dakle, potrebno je poznavati ovisnost mehaničkih svojstava o brzini deformiranja, vrsti i trajanju opterećenja, temperaturi i vlažnosti okoline te o načinu deformiranja opterećenog elementa. Kod polimernih materijala koji imaju povišeni udio vlage u strukturi, dolazi do snižavanja temperature staklastog prijelaza, a najugroženija skupina materijala su oni iz skupine poliamida. Ukoliko je određeni polimerni materijal izložen stalnom naprezanju, deformacija će rasti s vremenom izloženosti istom. Do povišene granice razvlačenja i snižene prekidne čvrstoće dolazi zbog smanjenja sposobnosti relaksacije, a sve zbog povećane brzine deformacije. Ukoliko su materijali vremenski dugo izloženi povišenoj temperaturi, doći će do nepovratne promjene u strukturi takvog materijala što će za posljedicu imati sniženje čvrstoće.^{1,2}

Mehanička svojstva mogu se podijeliti na:

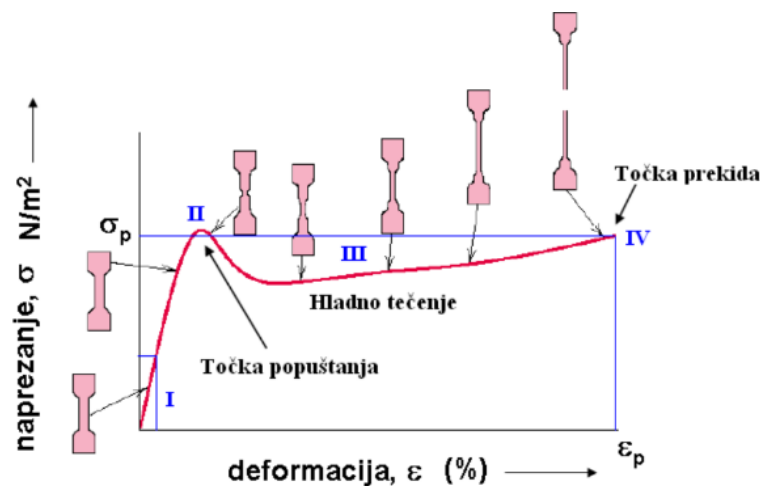
a) kratkotrajna svojstva:

- i. udarno opterećenje – žilavost
- ii. statičko opterećenje – čvrstoća, modul elastičnosti, tvrdoća

b) dugotrajna svojstva:

- i. dinamičko opterećenje – dinamička izdržljivost (zamor)
- ii. statičko opterećenje – statička izdržljivost (puzanje).

Opterećenje pri kojemu je vrijeme između početka ispitivanja do kraja ispitivanja manje od jedne minute naziva se kratkotrajno opterećenje, a isto se prikazuje dijagramom napreznanje - deformacija (slika 15).



Slika 15. Dijagram napreznanje-deformacija

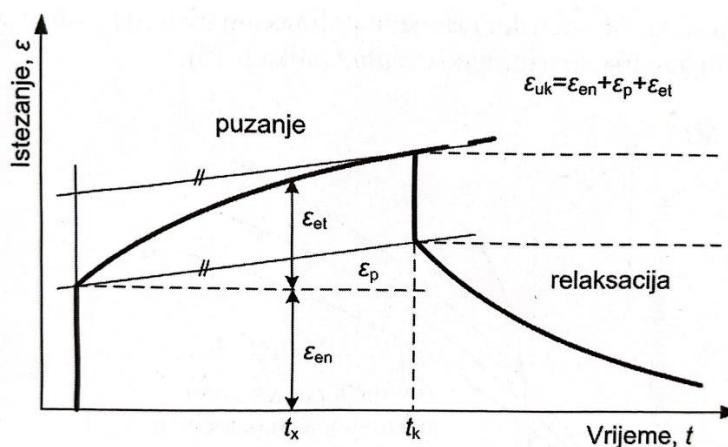
Dakle, područje od 0-I naziva se linearno područje gdje se makromolekula nalazi u stanju statističkog klupka, a deformacija i napreznanje su u fazi. Linearno područje može se opisati Hookovim zakonom. Daljnjim porastom napreznanja, dolazi do porasta deformacije (područje I- II) te u istom ne postoji linearna ovisnost. U ovom području dolazi do istežanja makromolekule u smjeru djelovanja mehaničke sile, klizanja lanca, raspetljavanja makromolekule statističkog klupka te izduživanja u smjeru djelovanja mehaničke sile. U konačnici makromolekula doseže u točku II- točku opuštanja. U točki II, lanci makromolekule su izmjereni djelovanjem sile te u istoj dolazi do pada napreznanja, a porasta deformacije. U području II-III lanci su skroz istegnuti i orijentirani u smjeru djelovanje sile. U području III- IV, dolazi do velikih deformacija uslijed malog napreznanja, makromolekula pruža otpor napreznanju, a daljnjim napreznanjem dolazi do pucanja makromolekule. U konačnici se dolazi do točke pucanja- točka IV. Upravo se u točki IV mogu odrediti prekidna

čvrstoća i prekidno istezanje. Prekidno istezanje dobiva se povlačenjem okomice na krivulju deformacije, a povlačenjem okomice na os naprezanja dobiva se prekidna čvrstoća. Površina ispod krivulje predstavlja žilavost materijala, a što je krivulja duža, materijal ima veću žilavost.²³

Dakle, deformacija je funkcija naprezanja, promjene sile po vremenu i temperaturi;

$$\varepsilon = f\left(\sigma, \frac{dF}{dT}, T, t\right)$$

Za konstrukcijsku primjenu važno je pratiti ponašanje polimera prilikom dugotrajnog opterećenja. Kod dugotrajnog statičkog opterećenja pojavljuje se puzanje (statička izdržljivost) i relaksacija materijala. Kod dinamičkog opterećenja ponašanje polimera je kompleksno te treba uzeti u obzir utjecaj mehaničkih svojstava o temperaturi te vremenski faktor.¹



Slika 16. Temeljna krivulja puzanja i relaksacije polimernih materijala ¹

Kada sila prestane djelovati na materijal, dolazi do oporavka istog. Karakteristične deformacije kod istezanja materijala u vremenskom periodu su elastična (povratna) deformacija (ε_{en}), viskoelastična (povratna) deformacija (ε_{et}) te plastična (nepovratna) deformacija (ε_p). Elastična deformacija jednaka je odnosu između naprezanja i Youngovog modula. Kod viskoelastične deformacije u obzir se uzimaju relaksacijski modul, vrijeme relaksacije i vrijeme opterećenja. Plastična deformacija je ireverzibilna te se kod nje uzima u obzir viskoznost materijala. Sukladno svemu, ukupna deformacija jednaka je sumi sve tri deformacije.²³

$$\varepsilon_{uk} = \varepsilon_{en} + \varepsilon_{et} + \varepsilon_p \quad (10)$$

2.7. TOPLINSKA SVOJSTVA

Toplinska svojstva polimera ovise o tlaku, temperaturi, strukturi i toplinskoj prošlosti materijala te o udjelu dodatka u polimernom materijalu. Kao što je navedeno u Tablici 3, u toplinska svojstva polimera ubrajaju se: toplinska provodnost, toplinska rastezljivost, temperatura omekšavanja, itd. ²⁴

Toplinska provodnost (λ) mjera je za prijenos topline kroz tvar u stacionarnim uvjetima, odnosno to je količina topline u jedinici vremena što se provodi kroz presjek tijela po jedinici duljine i kelvinu. Toplinska provodnost u čvrstom stanju viša je od toplinske provodnosti taljevine, dok se u amorfnom stanju polimera, toplinska provodnost povećava do temperature staklišta, a nakon staklišta ista opada porastom temperature.

$$q = -k \frac{\partial T}{\partial k} \quad (11)$$

Toplinska rastezljivost (α) predstavlja promjenu duljine po jedinici promjene temperature, definirana je koeficijentom linearnog širenja materijala kod konstantnog tlaka, a ista se može izračunati iz izraza (12).

$$\alpha = \frac{1}{l_0} \left(\frac{\partial l}{\partial T} \right) \quad (12)$$

Toplinska širljivost (γ) odnosi se na promjenu volumena s temperaturom pri konstantnom tlaku, a opisana je formulom (13).

$$\gamma = \frac{1}{V_0} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right) \quad (13)$$

Stlačivost polimera (λ) jest promjena gustoće polimera s tlakom uz konstantnu temperaturu, opisanog u formuli (14).

$$\lambda = \kappa = \frac{1}{\rho} \left(\frac{\partial \rho}{\partial p} \right) \quad (14)$$

Tehnike toplinske analize kojima se mogu odrediti toplinska svojstva polimera su:

- a) Diferencijalna pretražna kalorimetrija, DSC
- b) Termogravimetrija, TGA
- c) Dinamičko mehanička analiza, DMA
- d) Termomehanička analiza, TMA.

2.7.1. Diferencijalna pretražna kalorimetrija, DSC

Diferencijalna pretražna kalorimetrija je toplinska metoda karakterizacije materijala, odnosno određivanja temperature i toplinskih tokova koji su povezani s faznim i ostalim prijelazima u materijalu. Odlike diferencijalne pretražne kalorimetrije su brzina same metode te mala količina uzorka (oko 10 mg), potrebnih za dobivanje rezultata potpune toplinske analize. Dakle, rezultati diferencijalne pretražne kalorimetrije zapravo daju ovisnost o promjeni energije/entalpije (ΔH) o temperaturi. Količina energije potrebna za održavanje konstantne temperature između ispitivanog i referentnog materijala, proporcionalna je brzini apsorbirane ili oslobođene energije u uzorku. Temperaturna razlika između ispitivanog i referentnog materijala u takvom slučaju, jednaka je nuli ($\Delta T = 0$), a na DSC krivulji registrira se kao pik. Kao referentni materijal kod DSC analiza koristi se korund, Al_2O_3 , jer isti u temperaturnom području ne prolazi kroz fazne promjene.

Princip rada DSC uređaja temelji se na istovremenom dovođenju topline referentnom i ispitnom materijalu pri čemu se mjeri razlika toplinskog toka između uzorka i reference. U aluminijsku posudicu potrebno je staviti materijal u krutom stanju, približne mase oko 10 mg, nakon čega se ista postavlja u instrument te se nakon zadavanja temperaturnog intervala hlađenja i zagrijavanja, uređaj pokrene^{3,25,26}

Metoda diferencijalne pretražne kalorimetrije omogućuje određivanje:

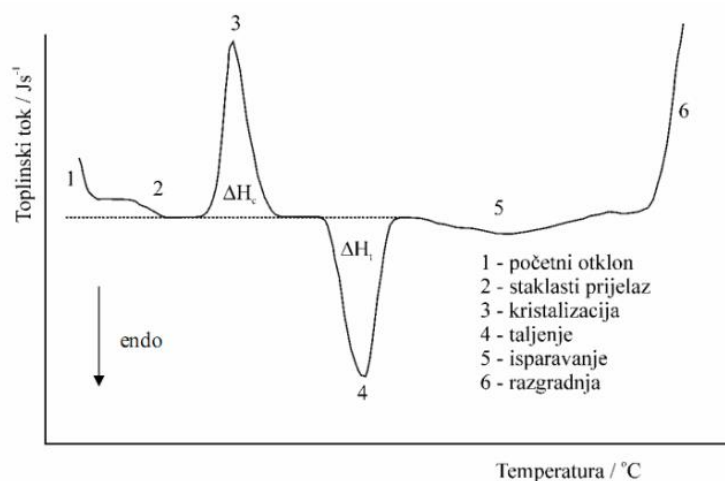
- topline faznih prijelaza (toplina kristalizacije, ΔH_c ; toplina taljenja, ΔH_t),
- specifični toplinski kapacitet, C_p , te promjena specifičnog toplinskog kapaciteta, ΔC_p
- temperature faznih prijelaza (tališta, T_m ; staklište, T_g ; kristalište, T_c).

Podjela polimera prema termomehaničkoj krivulji dana je u tablici 3.

Tablica 3. Podjela polimera prema termomehaničkoj krivulji

| PLASTOMERI | DUROMERI | ELASTOMERI |
|-------------------------------------|-----------------------------------------------------------|----------------------------------------------|
| $T_g, T_m > T_s$ | $T_g > T_s$ | $T_g < T_s$ |
| pri T_s kruti u staklastom stanju | pri T_s kruti u staklastom stanju umrežena struktura | Elastični pri T_s u viskoelastičnom stanju |

Na slici 17 prikazan je opći DSC termogram sa svim toplinskim promjanama uzorka.



Slika 17. DSC termogram²⁶

Staklasti prijelaz karakterističan je za amorfne i djelomično amorfne polimere, a na dijagramu se očitava kao temperatura staklišta, T_g . Amorfni i/ili djelomično amorfni polimeri prilikom zagrijavanja prelaze iz staklastog u viskoelastično stanje te se upravo ispod temperature staklastog prijelaza materijal nalazi u krutom, a iznad u elastičnom stanju. Matematički, staklište se definira kao sjecište tangenti povučениh s obje strane intervala, a vrijednost iste odgovara temperaturi pri kojoj je promjena toplinskog kapaciteta, ΔC_p , jednaka polovici ukupne promjene u zadanom prijelazu. Talište se definira kao prva temperatura pri kojoj se javlja prijelaz, odnosno temperatura pri kojoj počinje taljenje materijala, a pripada faznom prijelazu prvog reda. Matematički, talište se odredi kao sjecište tangenti povučениh na baznu i endotermnu/silaznu DSC krivulju. Površina A na slici 17, predstavlja toplinu taljenja, odnosno površinu endoterme te se integriranjem iste može izračunati vrijednost energije taljenja, ΔH_m . Ponovnu kristalizaciju polimera nakon njegovog taljenja na DSC termogramu prati se kroz područje kristalizacije. Spuštanjem okomice na vrh egzotermnog pika, dobiva se temperatura kristalizacije, T_c . Dakle, temperatura kristalizacije je ona temperatura koju polimer posjeduje prilikom povratka iz rastaljenog u kristalno stanje. Integriranjem egzotermne površine (površina B, slika 14), dobiva se vrijednost entalpije kristalizacije, ΔH_c . Izračunavanje stupnja kristalnosti uzorka, odnosno postotak kristalne faze u materijalu, određuje toplina taljenja uzorka. Stupanj kristalnosti uzorka izračunava se iz izraza 15:

$$\lambda_c = \frac{\Delta H_m^\circ}{\Delta H_m^{100}} \cdot 100 \quad (15)$$

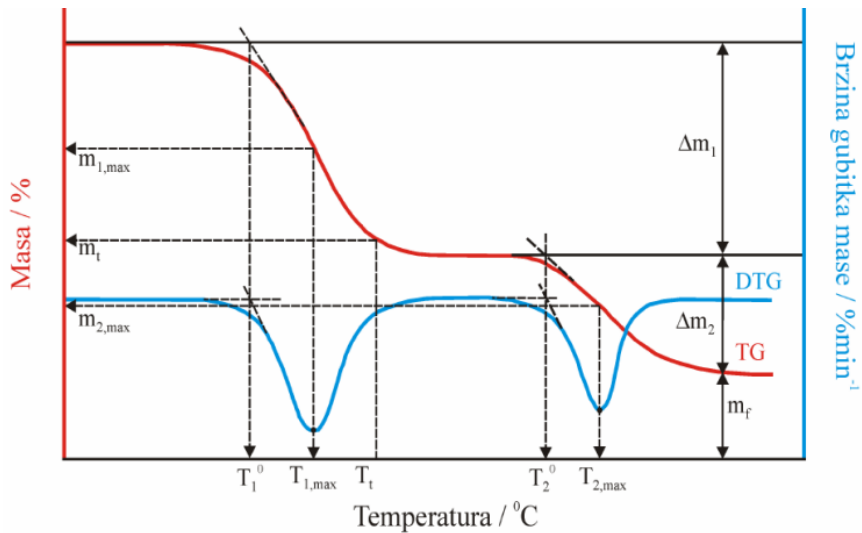
gdje je ΔH_m° standardna entalpija taljenja uzorka, a ΔH_m^{100} toplina taljenja 100% kristalne komponente.^{3,27}

2.7.2. Termogravimetrijska analiza, TGA

Termogravimetrijska analiza je tehnika pomoću koje se kontinuirano prati promjena mase uzorka kao funkcija temperature i/ili vremena u uvjetima kontrolirane atmosfere. Za uspješno provođenje termogravimetrijske analize na određenom TG uređaju, potrebno je prije početka iste, pripremiti posudicu za mjerenje, masu uzorka (oko 10 mg), temperaturu te atmosferu. Kontroliranu atmosferu čine inertni plinovi dušik, argon ili helij te oksidirajući zrak ili kisik. Kod DSC mjerenja, posudica za uzorak je od aluminijska, a kod TGA ista je najčešće od platine jer platina podnosi temperaturu od 800 °C i više. Temperature pri kojima se provodi mjerenje ovisi o vrsti materijala nad kojim se mjerenje provodi. Dakle, ukoliko se radi o tekućem uzorku, temperaturni interval je 100 – 300 °C; kod polimera ta je temperatura nešto viša i iznosi 500 – 600 °C, osim kod punila i postojećih polimera gdje ista bude 650 – 1000 °C.

Razlikuju se izotermna i neizotermna (dinamička) termogravimetrijska analiza. Kod izotermne TGA prati se promjena mase uzorka o vremenu pri konstantnoj temperaturi, a kod dinamičke se uzorak zagrijava određenom brzinom pri čemu brzina iznosi od 5 do 20 °C/min.

Pomoću TGA polimera može se odrediti toplinska i oksidativna stabilnost polimera, toplinska razgradnja polimernih mješavina te kinetika toplinske razgradnje pri različitim brzinama zagrijavanja te u konačnici životni vijek materijala. Nadalje, termogravimetrijskom analizom mogu se dobiti podaci o udjelu organske i anorganske komponente, udjelu aditiva te o sastavu samog početnog ispitnog materijala i/ili razgradnih produkata.



Slika 18. TGA termogram²⁴

Na slici 18 prikazan je klasični termogram iz koje se mogu dobiti podaci o temperaturi početka razgradnje, T ; temperaturi pri maksimalnoj brzini razgradnje, T_{max} , početak gubitka mase, m_p i konačna masa uzorka, m_f . Termogravimetrijska krivulja na spomenutom termogramu predstavlja promjenu mase prilikom zagrijavanja materijala. Temperaturni početak razgradnje, matematički se određuje povlačenjem tangenata uz baznu liniju i silaznu TG krivulju, a mjesto njihovog sjecišta predstavlja temperaturu početka razgradnje. Derivirana termogravimetrijska krivulja (DTG), omogućuje praćenje brzine promjene mase pri zagrijavanju materijala, a temperatura maksimuma DTG krivulje predstavlja temperaturu pri maksimalnoj brzini razgradnje.²⁴

3. EKSPERIMENTALNI DIO

3.1. Materijali

Polimerna matrica

U ovom radu korišten je **polistiren visoke udarne žilavosti (HIPS)** - DIOKI, Hrvatska, komercijalnog naziva DIOKI® POLISTIREN 485. To je gumom modificirani, žilavi polistiren, posebno razvijen za injekcijsko prešanje. Prema podacima proizvođača gustoća mu je $1,05 \text{ g/cm}^3$, MFI 12g/10 min, temperatura prerade u području temperatura 160°C do 230°C .

Punila

Za pripremu polimernih kompozita korištene su dvije pirogene silike:

- **Aerosil 200** – hidrofilna pirogena silika, neobrađena, specifična površina 175-225 m^2/g , Evonik GmbH, Njemačka
- **Aerosil® R 816** - hidrofobna pirogena silika, obrađena heksadecil silanom, specifična površina 170-210 m^2/g , Evonik GmbH, Njemačka

3.2. Priprava polimernih kompozita

HIPS/A200 i HIPS/AR816 kompoziti različitog sastava pripremljeni su zamiješavanjem HIPS polimera i A200 i R816 silika nanopunila, tablica 4. U polimernoj matrici mase 40 g, udio nano-SiO₂ punila za oba kompozita iznosi 0,5; 1; 3 i 5%.

Tablica 4. Volumni udio i masa punila korištenih za pripremu polimernog nanokompozita

| Kompozit | Maseni udio punila / % | m (punila) / g |
|----------------|------------------------|----------------|
| HIPS- 0 | 0 | - |
| HIPS+A200 0,5% | 0,5 | 0,2 |
| HIPS+A200 1% | 1 | 0,4 |
| HIPS+A200 3% | 3 | 1,2 |
| HIPS+A200 5% | 5 | 2,0 |
| HIPS+R816 0,5% | 0,5 | 0,2 |
| HIPS+R816 1% | 1 | 0,4 |
| HIPS+R816 3% | 3 | 1,2 |
| HIPS+R816 5% | 5 | 2,0 |

Kompoziti su pripravljeni u laboratorijskom uređaju za zamješavanje u talini, Brabender gnjetilici, uz brzinu rotacije 60 min^{-1} pri temperaturi od $190 \text{ }^{\circ}\text{C}$ u vremenu od 5 minuta.



Slika 19. *Brabender* gnjetilica

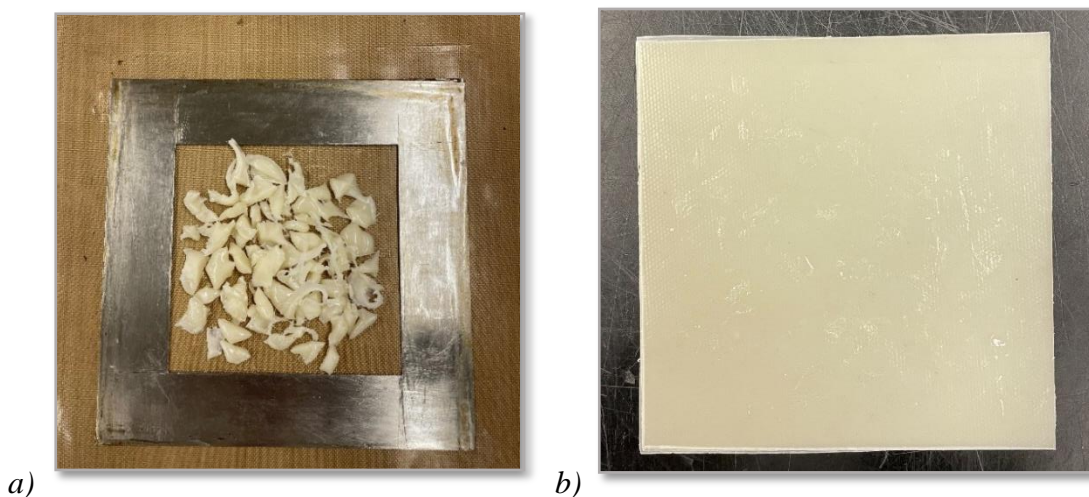
U Brabender gnjetelici cilj je dobiti homogeni materijal pa su temperatura, brzina i vrijeme zamješavanja vrlo važni parametri. Nakon zamješavanja, kompozitni materijal je izvađen iz gnjetilice, ohlađen i usitnjen na manje komade rezanjem škarama.

Pločice za ispitivanje pripremljene su na Fontune preši u kalupu dimenzija $100 \times 100 \text{ mm}$, pri $190 \text{ }^{\circ}\text{C}$ u vremenskim intervalima od 3 minute predzagrijavanja i 5 minuta zagrijavanja.



Slika 20. Hidraulička preša *Fontune*

Između dvije metalne ploče, obložene teflonskom folijom, usitnjeni kompozitni materijal raspoređen je unutar metalnog kalupa te je stavljen između zagrijanih ploča preše.



Slika 21. (a) Kalup za pripremu pločica s uzorkom i (b) gotova pločica kompozita

Nakon pripreme pločica pripravljena su ispitna tijela za karakterizaciju mehaničkih i toplinskih svojstava. Iz svake pločice izrezano je pet ispitnih tijela dimenzija 10 x 100 mm za mehanička ispitivanja dok su za DSC i TGA analizu izrezani manji dijelovi, mase oko 10 mg.

3.3. Tehnike karakterizacije

3.3.1. Određivanje slobodne površinske energije – mjerenje kontaktnog kuta

Površinske karakteristike određene su mjerenjem kontaktnog kuta, metodom položene kapi, na uređaju DataPhysics OCA 20, GmbH, slika 22.



Slika 22. Goniometar *DataPhysics OCA 20* Instrument

Mjerenja su provedena na pločici HIPS polimera i pastilama A200 i R816 nanopunila s kapljevinama poznatih vrijednosti slobodne površinske energije: voda (redestilirana; $\kappa = 1,33$

$\mu\text{S}/\text{cm}$), formamid (p.a. 99 %, Aldrich) i dijodometan (p. a. 99 %, Aldrich) s kapljicama volumena 2 μl pri temperaturi $21 \pm 0,2^\circ\text{C}$ i relativnoj vlažnosti 60%.

Kontaktni kut mjeren je s 5 kapljica na različitim mjestima, a kao rezultat uzeta je srednja vrijednost. Odstupanja mjerenja iznosila su $\pm 2^\circ$. Vrijednosti kontaktnih kutova korištene su za proračun površinske energije pomoću računalnog programa SCA 20 (Version 2.01, DataPhysics Instruments, GmbH, 2001) primjenom dvoparametarskih modela, Owens-Wendt (jednadžba 4) i Wu (jednadžba 5). Vrijednosti površinskih energija korištene su za proračun termodinamičkih parametara adhezije.

3.3.2. Diferencijalna pretražna kalorimetrija (DSC)

Toplinska svojstva pripremljenih uzoraka ispitana su pomoću diferencijalnog pretražnog kalorimetra (DSC), Mettler Toledo DSC 823e, slika 23.

Ispitivanja su provedena u inertnoj struji N_2 ($60 \text{ cm}^3/\text{min}$) uz hlađenje hladnjakom (Intracooler), u dva ciklusa zagrijavanja i ciklusu hlađenja u temperaturnom području 0 do 200°C pri brzini $10^\circ\text{C}/\text{min}$, na uzorcima mase $\sim 10 \text{ mg}$.



Slika 23. DSC uređaj Mettler Toledo DSC 823e

Prvi ciklus, od 0 do 150°C proveden je kako bi se poništila toplinska povijest pripreve uzorka, tj. uklonjena su sva potencijalna zaostala naprezanja i nepravilnosti nastali prilikom preradbe polimera. Iz dobivenih termograma, dobivenih u 2. ciklusu zagrijavanja od 0 do 200°C određene su vrijednosti staklišta (T_g) PS polimera u HIPS-u. Naime, staklište

butadienske, gumaste faze koje se nalazi kod oko $-93\text{ }^{\circ}\text{C}$, nije određeno jer je mjerno područje korištenog DSC uređaja od -90 do $500\text{ }^{\circ}\text{C}$.

3.3.3. Termogravimetrijska analiza

Toplinska postojanost ishodnog HIPS polimera i kompozita HIPS/A200 i HIPS/AR816 sastava 0,5; 1; 3; te 5% određena je primjenom termogravimetrijske analize na uređaju *TA Instruments Q500*, slika 24. Uzorci mase $\sim 10\text{ mg}$ zagrijavani su u otvorenom platinskom lončiću u temperaturnom području od 25 do 900°C , pri brzini zagrijavanja od $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$. Mjerenja su provedena u inertnoj atmosferi dušika (N_2) protoka $60\text{ cm}^3/\text{min}$.



Slika 24. Termogravimetrijski uređaj TA Instruments Q500

3.3.4. Određivanje mehaničkih svojstava

Rastezna ispitivanja ishodnog HIPS polimera i kompozita HIPS/A200 i HIPS/AR816 sastava 0,5; 1; 3; te 5% provedena su na univerzalnom stroju za mehanička ispitivanja Zwick 1445, slika 25.



Slika 25. Mehanička kidalica Zwick 1445 (lijevo), uzorak u mehaničkoj kidalica (desno)

Mjerenja su provedena pri temperaturi $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ i relativnoj vlažnosti 65 %, brzinom ispitivanja od 50 mm/min na epruvtama dimenzija 10 x 100 mm debljine oko 1 mm, razmak čeljusti čeljusti 50 mm. Kao rezultat 5 ponovljenih mjerenja dobivene su prosječne vrijednosti rasteznog modula (E , MPa), prekidne čvrstoće (σ , MPa), prekidnog istezanja (ε , %) i rada (W , Nm).

4. REZULTATI I RASPRAVA

4.1. Karakterizacija površine

Karakterizacija površine mjerenjem kontaktnog kuta omogućuje određivanje vrijednosti slobodne površinske energije polimerne matrice i punila te istraživanje svojstava međupovršine polimer/punilo. Proračun parametara adhezije kao što su termodinamički rad adhezije (W_{mp}), koeficijent razlijevanja (S_{mp}) i slobodna međupovršinska energija (γ_{mp}), omogućuje procjenu interakcija na međupovršini polimer/punilo.

4.1.1. Kontaktni kut i slobodna površinska energija

Mjerenjem kontaktnog kuta na pločici ishodnog HIPS-a i pastilama punila A200 i R816, određena je slobodna površinska energija. Vrijednosti kontaktnih kutova dobivene mjerenjem s vodom, formamidom i dijodometanom na površini HIPS polimera i punila A200 i R816 prikazane su u Tablici 5.

Tablica 5. Vrijednosti kontaktnih kutova dobivene mjerenjem s vodom, formamidom i dijodometanom na površini HIPS polimera i punila A200 i R816

| UZORCI | Kontaktни kut, $\theta / ^\circ$ | | |
|--------|----------------------------------|----------------|----------------|
| | VODA | FORMAMID | DIJODOMETAN |
| HIPS | $75,0 \pm 1,3$ | $65,1 \pm 2,7$ | $29,4 \pm 1,3$ |
| A200 | $9,5 \pm 1,5$ | $14,5 \pm 1,2$ | $20,2 \pm 1,9$ |
| R816 | $19,4 \pm 1,8$ | $20,5 \pm 2,7$ | $28,1 \pm 1,5$ |

Kontaktни kut koji kapljica zatvara s krutom površinom predstavlja kvantitativnu mjeru vlaženja krutine kapljevino. Ako se kao testna kapljevina koristi voda (polarna kapljevina), tada vrijednosti kontaktnog kuta $\theta > 90^\circ$ ukazuju na hidrofilnost, odnosno $\theta < 90^\circ$ na hidrofobnost površine materijala.

Iz dobivenih rezultata, tablica 5, vidljivo je da je vrijednost kontaktnog kuta s vodom na površini polimera HIPS-a znatno viša ($\theta = 75^\circ$) u odnosu na vrijednosti dobivene za nanopunila A200 ($\theta = 9,5^\circ$) i R816 ($\theta = 19,4^\circ$).

Viša vrijednost kontaktnog kuta ukazuje na slabije interakcije i slabo vlaženje površine kapljevino dok niža vrijednost ukazuje na jače interakcije i dobro vlaženje površine.

Visoka vrijednost kontaktnog kuta s vodom na površini HIPS polimera s polarnom kapljevnom ukazuje na hidrofobnu površinu polimera što je posljedica prisutnosti nepolarnih C-H skupina u strukturi HIPS-a. Značajne interakcije s vodom na površini A200 i R816 nanopunila posljedica su prisutnosti hidroksilnih skupina u njihovoj strukturi, što ukazuje na njihovu visoku hidrofilnost. Vidljivo je da je neobrađeno punilo A200 hidrofilnije od heksadecil silanom obrađenog punila R816.

Formamid je također polarna kapljevina, te slično kao kod vode bolje interakcije s formamidom uspostavljaju nanopunila A200 i R816 dok HIPS uspostavlja slabije interakcije.

Nadalje, niža vrijednost kontaktnog kuta s nepolarnom kapljevnom, dijodometanom na površini HIPS-a ($\theta = 29,4^\circ$) u odnosu na polarne kapljevne ukazuje na značajnije interakcije uvjetovane nepolarnim, disperzijskim silama. Viša vrijednost kontaktnog kuta s nepolarnom kapljevnom, dijodometanom na površini A200 ($\theta = 20,2^\circ$) i R816 ($\theta = 28,1^\circ$) u odnosu na polarne kapljevne ukazuje na značajnije interakcije uvjetovane polarnim silama. Dobiveni rezultati jasno ukazuju na nepolarnu prirodu HIPS-a i polarnu prirodu nano silika punila, A200 i R816.

Iz eksperimentalno dobivenih vrijednosti kontaktnih kutova s različitim testnim kapljevnama izračunate su vrijednosti disperzijske i polarne komponente slobodne površinske energije HIPS polimera te A200 i R816 punila, prema modelu geometrijske sredine (Owens-Wendt, jednadžba 6) te modelu harmonijske sredine (Wu, jednadžba 7).

Proračunate vrijednosti disperzijske i polarne komponente i ukupne slobodne površinske energije i indeksa polarnosti HIPS polimera, neobrađenog, A200 i heksadecil silanom obrađenog, R816 nanopunila prikazane su u tablici 6.

Doprinos polarne komponente utvrđen je preko indeksa polarnosti x^p koji se izražava kao udio polarne komponente u odnosu na ukupnu površinsku energiju, preko izraza (16):

$$x^p = \frac{\gamma^p}{\gamma^d + \gamma^p} \quad (16)$$

Tablica 6. Vrijednosti disperzijske i polarne komponente i ukupne slobodne površinske energije i indeksa polarnosti HIPS polimera i punila A200 i R816

| Uzorak | Slobodna površinska energija / mJm^{-2} | | | | | | | |
|--------|--------------------------------------------------|--------------|------------|--------------|--------------|------------|-------------------|-------|
| | Owens-Wendt model | | | Wu model | | | Indeks polarnosti | |
| | γ_s^d | γ_s^p | γ_s | γ_s^d | γ_s^p | γ_s | x^p | |
| HIPS | 37,52 | 4,46 | 41,97 | 38,12 | 7,26 | 45,38 | 0,106 | 0,160 |
| A200 | 39,09 | 34,32 | 73,41 | 39,59 | 37,07 | 76,66 | 0,468 | 0,484 |
| R816 | 37,70 | 31,13 | 68,83 | 38,08 | 33,74 | 71,82 | 0,452 | 0,470 |

γ_s^d – disperzijska komponenta, γ_s^p – polarna komponenta, γ_s – ukupna slobodna površinska energija krutina

Dobivene vrijednosti slobodnih površinskih energija, tablica 6, ukazuju na značajne razlike aktivnosti površine HIPS polimera u odnosu na punila A200 i R816. Značajne razlike vidljive su u vrijednostima polarne komponente dok su disperzijske komponente sličnih vrijednosti.

Niska vrijednost polarne komponente HIPS-a ($\gamma_s^p(\text{OW}) = 4,46 \text{ mJm}^{-2}$, $\gamma_s^p(\text{Wu}) = 7,26 \text{ mJm}^{-2}$) ukazuje na nisku polarnost površine dok visoka vrijednost polarne komponente nanosilika punila A200 ($\gamma_s^p(\text{OW}) = 34,32 \text{ mJm}^{-2}$, $\gamma_s^p(\text{Wu}) = 37,07 \text{ mJm}^{-2}$) i R816 ($\gamma_s^p(\text{OW}) = 31,13 \text{ mJm}^{-2}$, $\gamma_s^p(\text{Wu}) = 33,74 \text{ mJm}^{-2}$) ukazuje na visoku polarnost njihovih površina. Iz vrijednosti indeksa polarnosti vidljivo je da je polarnost oba punila oko 4,5 puta veća u odnosu na HIPS polimer.

Dobiveni rezultati ukazuju na značajne razlike u strukturi polimera i punila. Napolarna priroda HIPS polimera posljedica je kemijske strukture koja se preferirano sastoji od nepolarnih C-H skupina dok je visoka polarnost površine A200 i R816 punila posljedica velikog broja prisutnih hidroksilnih (silanolnih Si-OH) skupina na površini ²⁸.

Vrijednosti disperzijske i polarne komponente, te ukupne površinske energije neobrađenog A200 i heksadecil silanom obrađenog R816 punila ne razlikuju se znatno.

Vrijednosti slobodne površinske energije proračunate Wu-ovim modelom nešto su više od slobodnih površinskih energija dobivenih Owens-Wendt-ovim modelom što je posljedica različitih matematičkih pristupa.

U nastavku rada dobivene vrijednosti slobodne površinske energije korištene su za proračun parametara adhezije i procjenu interakcija na međupovršini matrica/punilo.

4.1.2. Parametri adhezije

Međupovršina polimer/punilo predstavlja ključno mjesto u strukturi kompozita, a kako ističe Piggot²⁹ predstavlja „srce“ kompozita jer utječe na svojstva kompozita u cjelini zbog njene važne uloge u prijenosu naprezanja između punila i matrice. Svojstva međupovršine ovise o jakosti interakcija odnosno adheziji na međupovršini između polimerne matrice i punila.

Međutim, prisutnost i utjecaj interakcija, iako važan, samo je jedan od čimbenika koji utječu na svojstva kompozita. Stoga je, prilikom razmatranja kompozita od izuzetne važnosti uzeti u obzir i veličinu površine kontakta, jednolikost raspodjele čestica punila i morfologiju kompozita te je za dobivanje boljeg uvida u promjene u strukturi kompozita potrebno većinu čimbenika uzeti u obzir.

Jedan od načina procjene jakosti interakcija / adhezije na međupovršini polimer/punilo jest proračun termodinamičkih parametara adhezije: termodinamičkog rada adhezije, $W_{punilo/matrica}$, slobodne međupovršinske energije, $\gamma_{punilo/matrica}$ i koeficijenta razlijevanja, $S_{punilo/matrica}$.

Parametri adhezije kompozita HIPS/A200 i HIPS/816 proračunati su s vrijednostima slobodne površinske energije polimerne matrice i punila, dobivenih prema Wu-ovom modelu, tablica 7.

Vrijednosti parametara adhezije, dobivene prema jednadžbama 4, 7 i 9, prikazane su u tablici 7. Prema literaturnim spoznajama, neki od uvjeta optimalne adhezije su: $W_{p/m}$ = maksimalan, $S \geq 0$, $\gamma_{p/m}$ = minimalna.

Tablica 7. Parametri adhezije parova komponenata HIPS/A200 i HIPS/R816

| Par komponenata | Parametri adhezije / mJm ⁻² | | |
|-----------------|----------------------------------------|----------|----------|
| | γ_{pm} | W_{pm} | S_{pm} |
| HIPS/A200 | 20,08 | 101,96 | 11,2 |
| HIPS/R816 | 17,10 | 100,10 | 9,34 |

Viša vrijednost termodinamičkog rada adhezije i pozitivan koeficijent razlijevanja para komponenata HIPS/A200 ukazuje na mogućnost uspostavljanja jačih interakcija na međupovršini A200 punila i HIPS polimerne matrice, dok nešto viša vrijednost slobodne međupovršinske energije ukazuje na nešto niže interakcije u odnosu na HIPS/R816. Kako su u oba slučaja pozitivne vrijednosti koeficijenta razlijevanja HIPS matrica će vlažiti oba punila, što je također važan preduvjet odgovarajuće adhezije na međupovršini polimer/punilo.

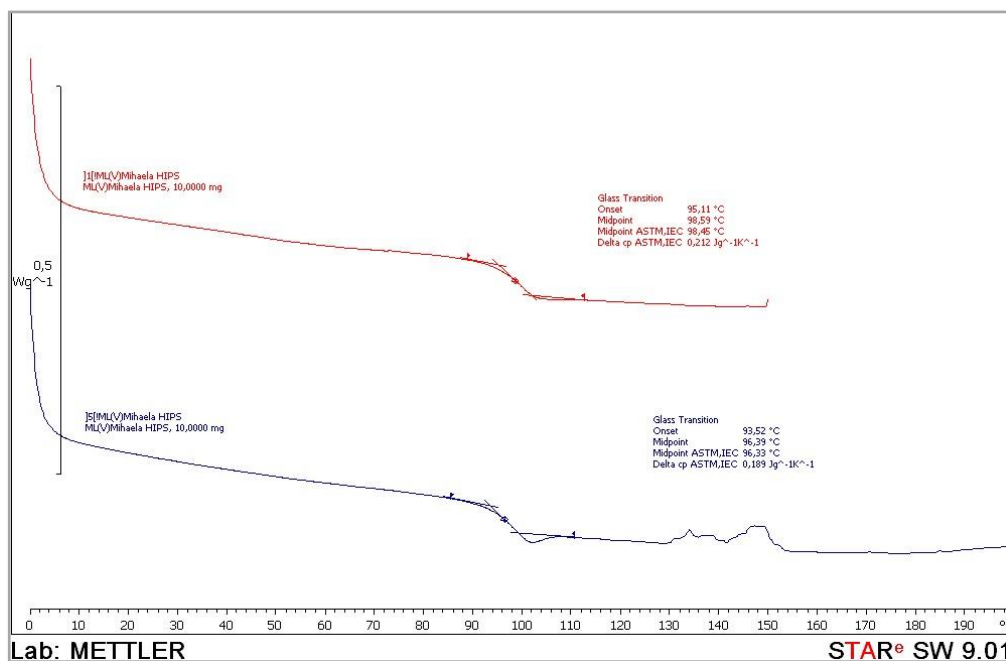
Može se očekivati da će se uočene razlike vrijednosti parametara adhezije odraziti na toplinska i mehanička svojstva istraživanih kompozitnih sustava.

4.2. TOPLINSKA SVOJSTVA

U nastavku su provedena ispitivanja toplinskih svojstava HIPS polimera i HIPS+A200 i HIPS+R816 kompozita primjenom diferencijalne pretražne kalorimetrije (DSC) i termogravimetrijske analize (TGA).

4.2.1. Rezultati diferencijalne pretražne kalorimetrije

DSC termogrami 1. i 2. ciklusa zagrijavanja ishodne HIPS polimerne matrice prikazani su na slici 26.



Slika 26. DSC termogrami 1. i 2. ciklusa zagrijavanja HIPS polimera

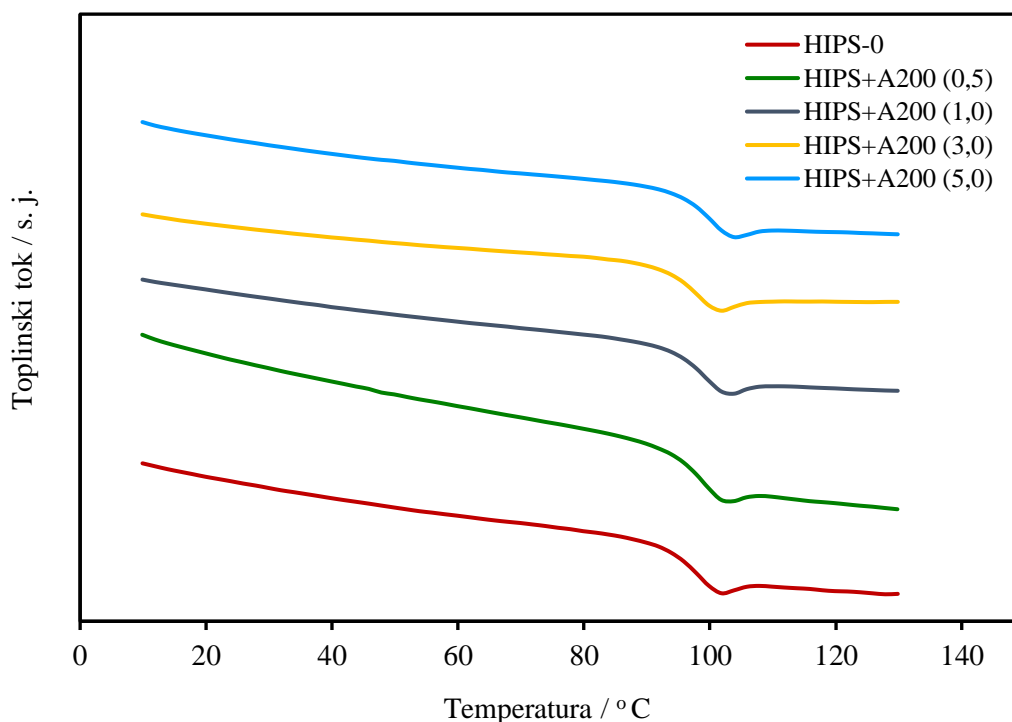
Na termogramu HIPS polimera u ciklusu hlađenja nisu vidljive nikakve toplinske promjene, dok je tijekom zagrijavanja, slika 26, vidljiv staklasti prijelaz polistirena kod 96,3° C u 1. ciklusu zagrijavanja, odnosno kod 98,5° u 2. ciklusu zagrijavanja što ukazuje da se HIPS pri sobnoj temperaturi nalazi u staklastom stanju. Visoko staklište HIPS-a posljedica je slabe gibljivosti makromolekula odnosno ukrućenosti lanca, zbog benzenskih prstenova u njihovoj strukturi, što onemogućava rotacije segmenata makromolekula.

Iz DSC termograma vidljivo je da HIPS nema kristalizaciju i taljenje što ukazuje na to da je to amorfni polimer. HIPS ima mali ili nikakav stupanj kristalnosti obzirom da aromatske skupine u ponavljanim jedinicama smanjuju fleksibilnost makromolekule i ne dopuštaju viši stupanj uređenosti tj. stvaranje pakiranih snopova i nastajanje kristala.

Usporedni DSC termogrami 2. ciklusa zagrijavanja HIPS matrice i kompozita s različitim udjelom neobrađenog HIPS+A200 i kompozita s heksadecil silanom obrađenog punila, HIPS+R816 prikazani su na slikama 27 i 28 a vrijednosti staklišta, T_g dane su u Tablicama 8 i 9.

Tablica 8. Vrijednosti staklišta ishodnog HIPS polimera i HIPS+A200 kompozita s različitim udjelom nanopunila očitane iz termograma 1. i 2. ciklusa zagrijavanja

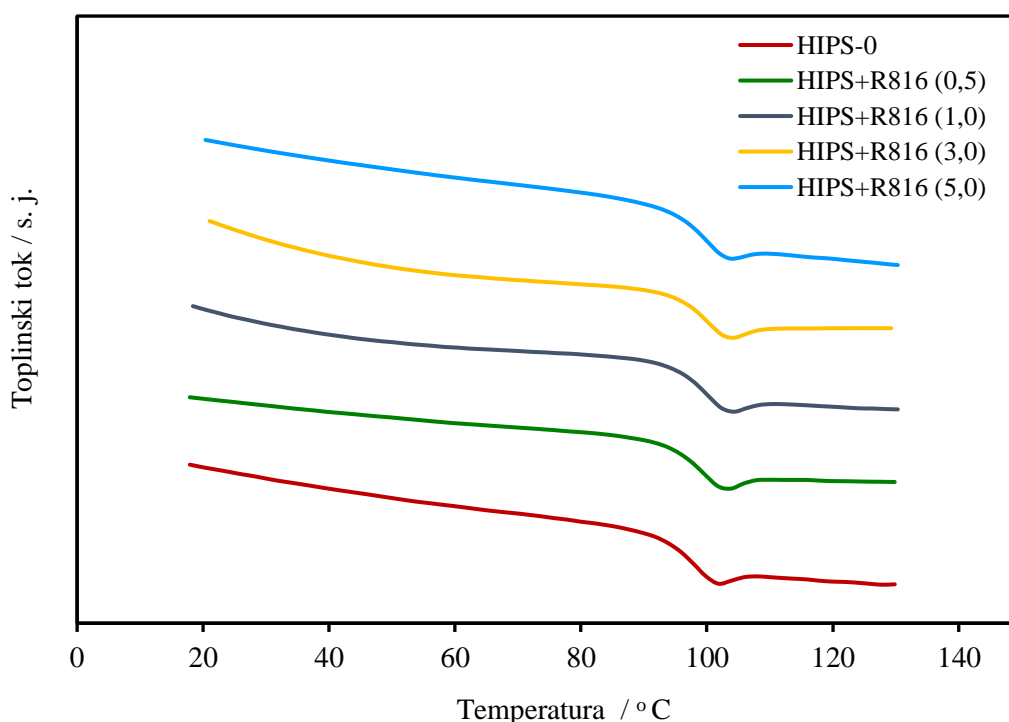
| KOMPOZIT | 1. ciklus zagrijavanja | 2. ciklus zagrijavanja |
|----------------|------------------------|------------------------|
| | $T_g / ^\circ\text{C}$ | $T_g / ^\circ\text{C}$ |
| HIPS-0 | 98,5 | 96,3 |
| HIPS+A200 0,5% | 99,2 | 97,3 |
| HIPS+A200 1,0% | 99,7 | 99,1 |
| HIPS+A200 3,0% | 100,2 | 98,6 |
| HIPS+A200 5,0% | 100,4 | 98,8 |



Slika 27. DSC termogram 2. ciklusa zagrijavanja ishodnog HIPS polimera i HIPS+A200 nanokompozita

Tablica 9. Vrijednosti staklišta ishodnog HIPS polimera i HIPS+R816 kompozita s različitim udjelom nanopunila očitane iz termograma 1. i 2. ciklusa zagrijavanja

| KOMPOZIT | 1. ciklus zagrijavanja | 2. ciklus zagrijavanja |
|----------------|------------------------|------------------------|
| | $T_g / ^\circ\text{C}$ | $T_g / ^\circ\text{C}$ |
| HIPS-0 | 98,5 | 96,3 |
| HIPS+R816 0,5% | 98,7 | 97,8 |
| HIPS+R816 1,0% | 102,9 | 98,3 |
| HIPS+R816 3,0% | 99,1 | 98,7 |
| HIPS+R816 5,0% | 99,5 | 99,1 |



Slika 28. DSC termogram 2. ciklusa zagrijavanja ishodnog HIPS polimera i HIPS+R816 nanokompozita s različitim udjelom punila

Iz dobivenih podataka prikazanih na slici 27 i 28, te u tablicama 8 i 9 vidljivo je da s porastom udjela neobrađenog A200 i heksadecil silanom obrađenog R816 nanosilika punila dolazi do porasta vrijednosti staklišta kompozita za oko 1 – 3 °C što ukazuje na značajne interakcije polimera i nanopunila. Očito je da prisutne interakcije na međupovršini polimer/punilo rezultiraju sniženjem fleksibilnosti HIPS matrice, iako ne tako značajno, što može biti posljedica visoke kohezijske energije matrice.³⁰

Iz rezultata DSC analize nisu vidljive znatne razlike staklišta kompozita s neobrađenim A200 i heksadecil silanom obrađenim R816 nanopunilom.

4.2.2. Rezultati termogravimetrijske analize

S namjerom da se utvrdi utjecaj dodatka neobrađenog A200 i heksadecil silanom obrađenog R816 nanopunila na toplinsku stabilnost HIPS polimera u radu je korištena termogravimetrijska analiza.

Termogravimetrijska analiza koristi se za proučavanje toplinske razgradnje polimera, utvrđivanje sadržaja vlage, hlapljivih tvari, dodataka i punila u polimernim materijalima. Toplinska stabilnost kompozita ovisi o njegovom sastavu i toplinskoj stabilnosti svakog sastojka.³¹

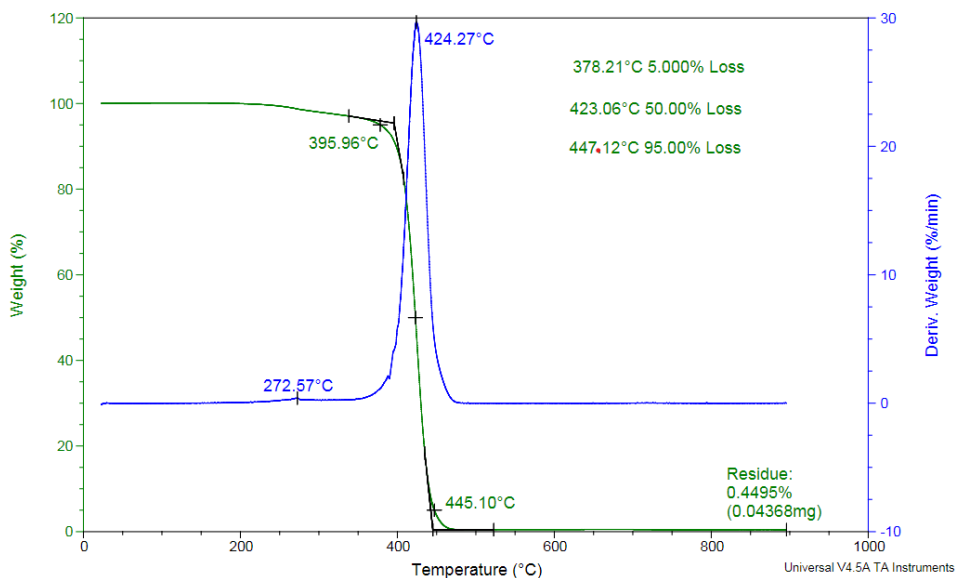
Toplinska razgradnja ishodnog HIPS polimera i HIPS+A200 i HIPS+R816 nanokompozita provedena je u području temperatura 25°C do 900°C, pri brzini zagrijavanja 10 °C/min, u inertnoj struji dušika.

TG i DTG krivulje ishodnog polimera HIPS-a prikazane su na slici 29 a usporedne TG i DTG krivulje ishodnog polimera HIPS-a te HIPS+A200 i HIPS+R816 kompozita prikazane su na slikama 30 i 31.

Vrijednosti temperature početka ($T_{poč}$) i kraja (T_{kraj}) razgradnje, ostatka na 900 °C (R) i temperature na kojima je zabilježen gubitak mase od 5%, 50% i 95% (T_5 , T_{50} , T_{95}) očitane iz TG krivulja te maksimumi derivacijskog pika koji odgovaraju temperaturi maksimalne brzine razgradnje (T_{max}) očitani iz DTG krivulja dane su u tablicama 10 i 11.

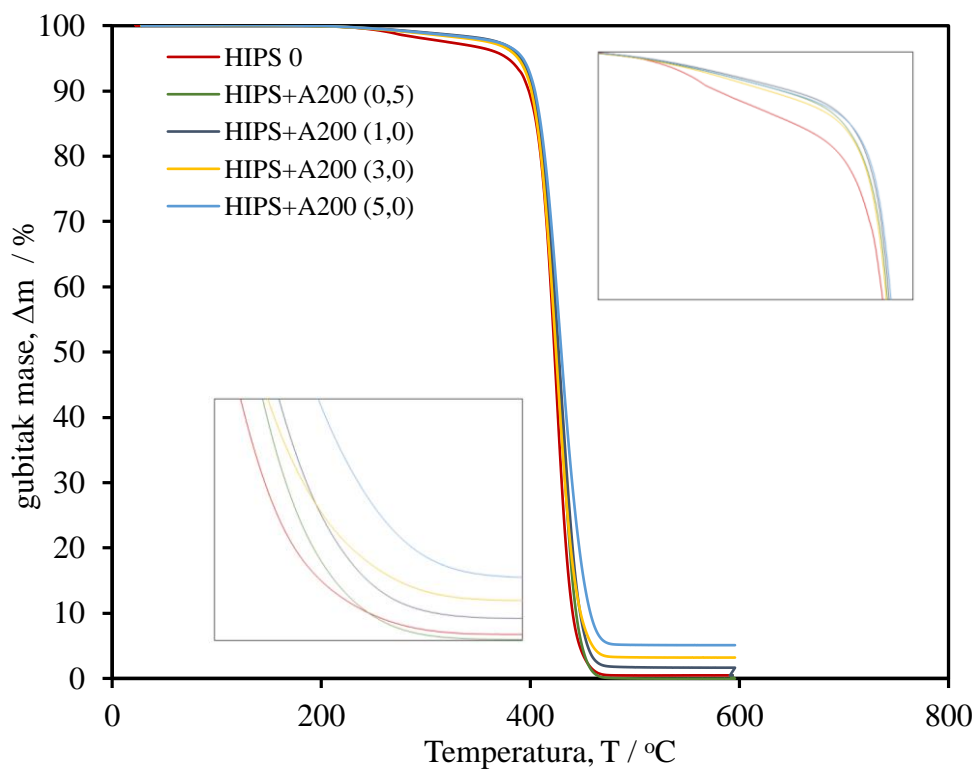
Na slici 29, vidljivo je da se HIPS polimer razgrađuje u jednom stupnju u uskom području temperatura od 396 °C do 445 °C ($\Delta T = 49^\circ\text{C}$). Maksimalna brzina razgradnje očitana iz DTG krivulje postiže se kod 424,3 °C. Ostatak nakon 900°C iznosi 0,5 %.

Prema literaturnim navodima TGA analizom HIPS-a dobiveni su slični podatci te je utvrđeno da se razgradnja odvija u jednom stupnju u području temperatura između 369°C – 490°C, s temperaturom maksimalne brzine razgradnje kod 433 °C, te ostatkom nakon razgradnje od 1,2%.³² Može se pretpostaviti da veći udio nerazgradivog ostatka ovisi o udjelu butadienske faze u HIPS-u.³²

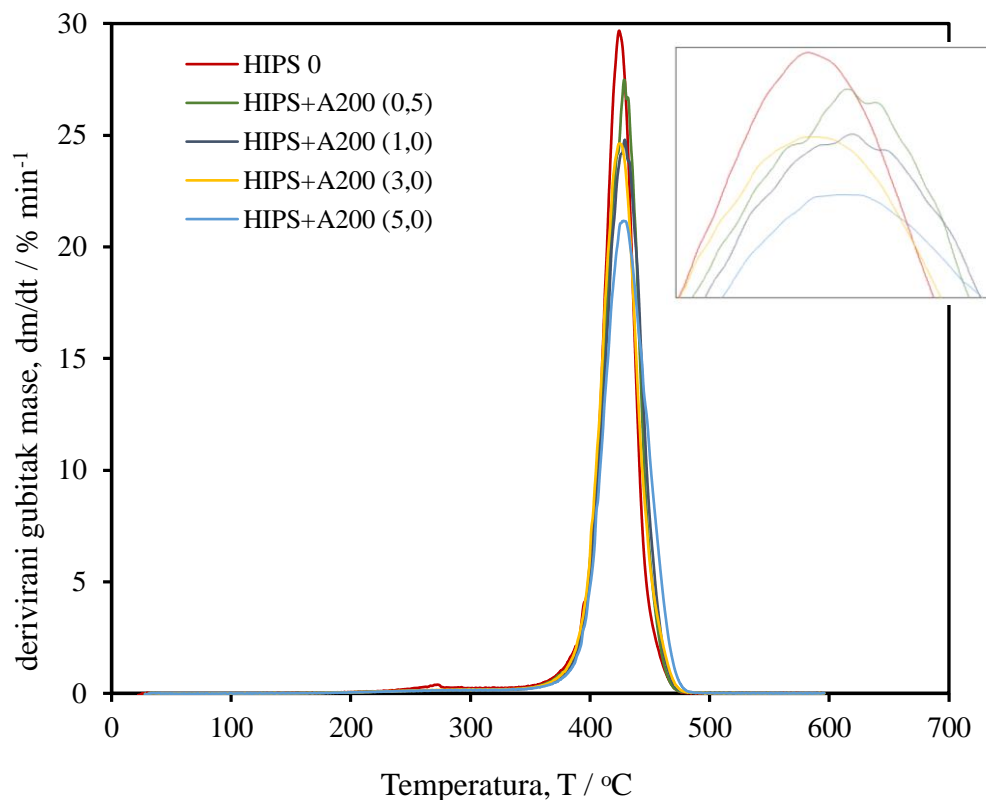


Slika 29. TG i DTG krivulja HIPS-a.

Na slikama 30 i 31 prikazane su usporedne TGA i DTG krivulje a u Tablici 10. dane su karakteristične vrijednosti očitane iz krivulja, ishodnog polimera HIPS-a i kompozita HIPS+A200 s različitim udjelom punila.



Slika 30. Usporedne TG krivulje HIPS-a i HIPS+A200 nanokompozita s različitim udjelom punila



Slika 31. Usporedne DTG krivulje HIPS-a i HIPS+A200 nanokompozita s različitim udjelom punila

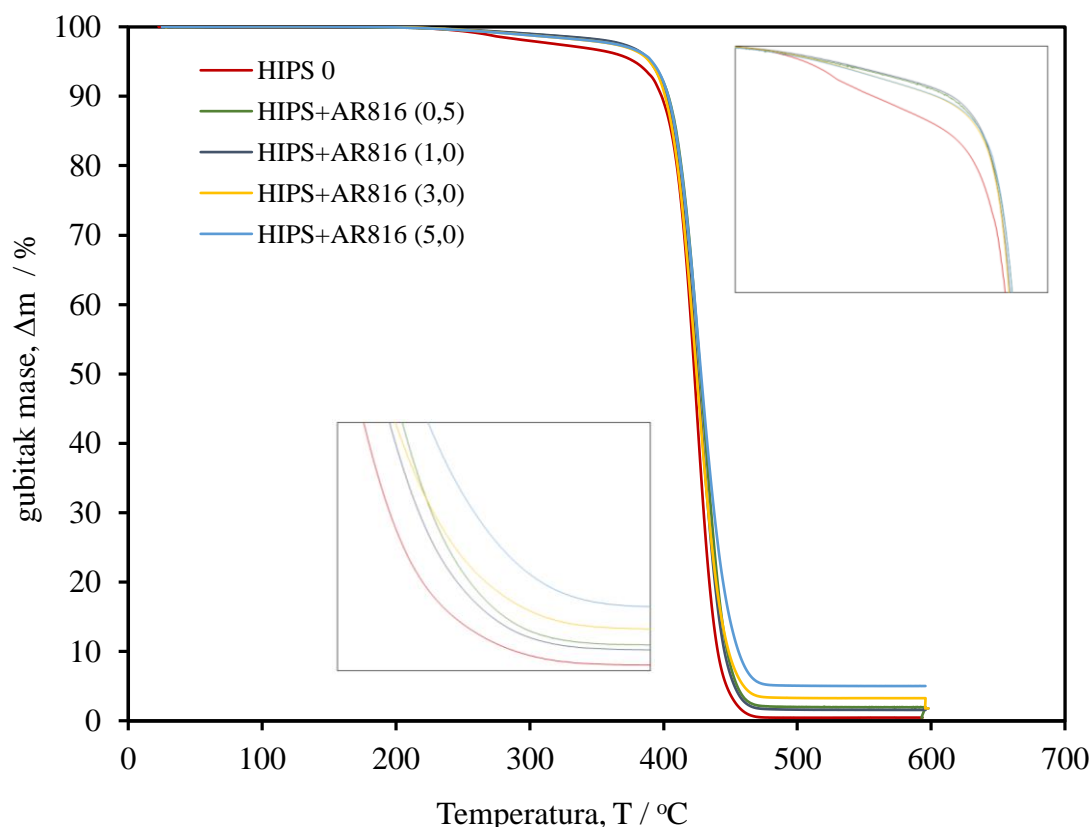
Tablica 10. Rezultati TGA analize HIPS polimera i HIPS+A200 nanokompozita

| Polimerna mješavina | TG | | | | | | DTG |
|---------------------|----------------|-----------------|------------|---------------|---------------|---------|----------------|
| | $T_{poč}$ / °C | T_{kraj} / °C | T_5 / °C | T_{50} / °C | T_{95} / °C | R / % | T_{max} / °C |
| HIPS-0 | 396,0 | 445,1 | 378,2 | 423,1 | 447,1 | 0,449 | 424,3 |
| HIPS+A200 0,5% | 393,6 | 451,6 | 389,1 | 426,0 | 449,4 | 0,031 | 428,9 |
| HIPS+A200 1,0% | 397,0 | 449,2 | 391,7 | 427,1 | 454,7 | 1,651 | 428,3 |
| HIPS+A200 3,0% | 396,4 | 449,3 | 388,3 | 424,6 | 459,5 | 3,199 | 424,6 |
| HIPS+A200 5,0% | 399,9 | 456,1 | 392,8 | 429,6 | 589,2 | 5,097 | 428,9 |

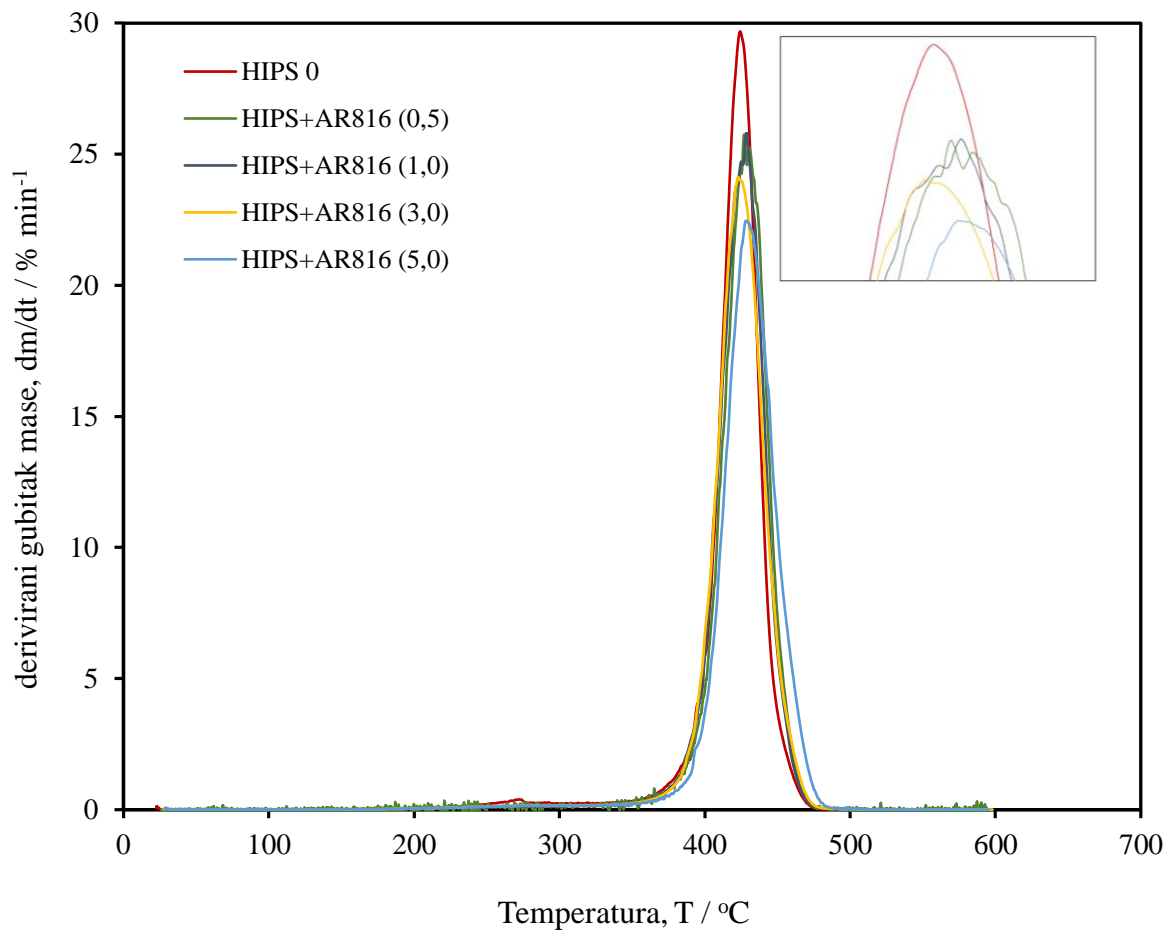
Iz rezultata je vidljivo da dodatkom 0,5; 1, 3 i 5 % neobrađenog silika nanopunila - A200 dolazi do izvjesnog pomaka TG krivulja prema višim temperaturama. Dodatkom A200 vidljivo je izvjesno proširenje područja temperatura razgradnje, kod kompozita s A200 0,5% $\Delta T = 58^\circ\text{C}$; 1,0% $\Delta T = 52,2^\circ\text{C}$; 3,0% $\Delta T = 52,9^\circ\text{C}$ i kod 5,0% $\Delta T = 52,9^\circ\text{C}$ što je za oko 2 – 8°C šire područje u odnosu na ishodni HIPS.

Pomak vrijednosti početne temperature razgradnje za oko 10-15°C ukazuju na izvjesni porast stabilnosti u području nižih temperatura, dok se temperatura maksimalne brzine razgradnje ne mijenja značajno (za oko 4 °C). Izvjesno poboljšanje toplinske stabilnosti ovih kompozita vidljivo je i u području viših temperatura (400-600°C), te se pomiče za oko 6°C kod kompozita s 0,1% A200 do oko 11°C za kompozit s 5% A200. Udio nerazgradivog ostatka raste s porastom anorganske faze u skladu s udjelom punila. Temperatura kod koje se razgradi 95% uzorka, T_{95} mijenja se znatno s porastom količine A200 punila. Značajan pomak temperature za 142°C uočava se kod kompozita s 5% A200 punila, što je posljedica razgradnje anorganske komponente koja se razgrađuje kod znatno viših temperatura.

Na slikama 32 i 33 prikazane su usporedne TGA i DTG krivulje a u Tablici 11. dane su karakteristične vrijednosti očitane iz krivulja, ishodnog polimera HIPS-a i kompozita HIPS+R816 s različitim udjelom punila.



Slika 32. Usporedne TG krivulje HIPS-a i HIPS+R816 nanokompozita s različitim udjelom punila



Slika 33. Usporedne DTG krivulje HIPS-a i HIPS+R816 nanokompozita s različitim udjelom punila

Tablica 11. Rezultati TGA analize HIPS polimera i HIPS/R816 nanokompozita

| Polimerna mješavina | TG | | | | | | DTG |
|---------------------|----------------|-----------------|------------|---------------|---------------|---------|----------------|
| | $T_{poč}$ / °C | T_{kraj} / °C | T_5 / °C | T_{50} / °C | T_{95} / °C | R / % | T_{max} / °C |
| HIPS-0 | 396,0 | 445,1 | 378,2 | 423,1 | 447,1 | 0,449 | 424,3 |
| HIPS+R816 0,5% | 397,1 | 445,8 | 288,8 | 421,9 | 443,1 | 1,131 | 424,0 |
| HIPS+R816 1,0% | 397,0 | 445,9 | 390,1 | 425,4 | 453,1 | 1,579 | 429,4 |
| HIPS+R816 3,0% | 396,0 | 451,2 | 389,6 | 424,7 | 460,0 | 3,273 | 423,5 |
| HIPS+R816 5,0% | 399,5 | 456,9 | 391,4 | 428,0 | 577,4 | 5,025 | 425,0 |

Iz rezultata je vidljivo da dodatkom 0,5; 1, 3 i 5 % neobrađenog silika nanopunila – R816 nema znatne promjene temperatura početka razgradnje u odnosu na ishodni HIPS, što ukazuje da nema promjene toplinske razgradnje u području nižih temperatura. Dodatkom R816 vidljivo je izvjesno proširenje područja temperatura razgradnje, kod kompozita s većim udjelom R816 punila 3 i 5%; 3,0% $\Delta T = 55,2^{\circ}\text{C}$ i kod 5,0% $\Delta T = 57,4^{\circ}\text{C}$ što je za oko 6 – 8°C šire područje u odnosu na ishodni HIPS, dok se dodatkom manjeg udjela R816% područje temperatura ne mijenja u odnosu na ishodni HIPS.

Temperatura maksimalne brzine razgradnje ne mijenja znatno za kompozite s R816 heksadecil silanom obrađenim punilom. Izvjesno poboljšanje toplinske stabilnosti ovih kompozita vidljivo je u području viših temperatura (400-600°C), te se pomiče za oko 6°C kod kompozita s 1% R816 do oko 12°C za kompozit s 5% R816. Udio nerazgradivog ostatka raste s porastom anorganske faze u skladu s udjelom punila. Temperatura kod koje se razgradi 95% uzorka, T_{95} mijenja se znatno s porastom količine R816 punila. Značajan pomak temperature za 130°C uočava se kod kompozita s 5% R816 punila, što je posljedica razgradnje anorganske komponente koja se razgrađuje kod znatno viših temperatura.

Rezultati TGA analize ukazuju na izvjesno poboljšanje toplinske stabilnosti kompozita s neobrađenim A200 i heksadecil silanom obrađenim R816 punilom, osobito u području viših temperatura, što je posljedica dodatka anorganske komponente, silika punila.

4.3. Mehanička svojstva

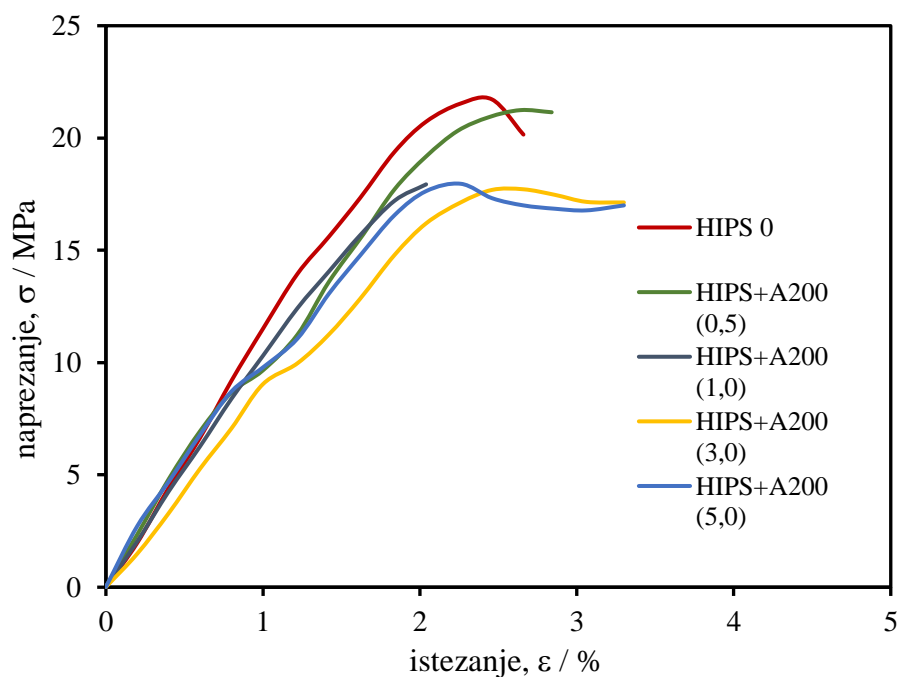
Ispitivanja mehaničkih svojstava predstavljaju važan kriterij ocjene primjenskih svojstava materijala. Kako bi se utvrdile promjene svojstava HIPS polimera dodatkom neobrađenog A200 i silanom obrađenog R816 nanopunila, provedena su rastezna ispitivanja.

4.3.1. Rezultati mehaničkih ispitivanja

Krivulje naprezanje istezanje dobivene rasteznim ispitivanjem polimera HIPS-a i HIPS kompozita prikazane su na slikama 34 i 35. U Tablicama 12 i 13 prikazane su vrijednosti značajki dobivenih rasteznim ispitivanjem: rasteznog modula E , prekidne čvrstoće (σ_R); prekodnog istezanja (ε_R) i rada (W).

Tablica 12. Vrijednosti značajki dobivene rasteznim ispitivanjem HIPS polimera i HIPS+A200 nanokompozita

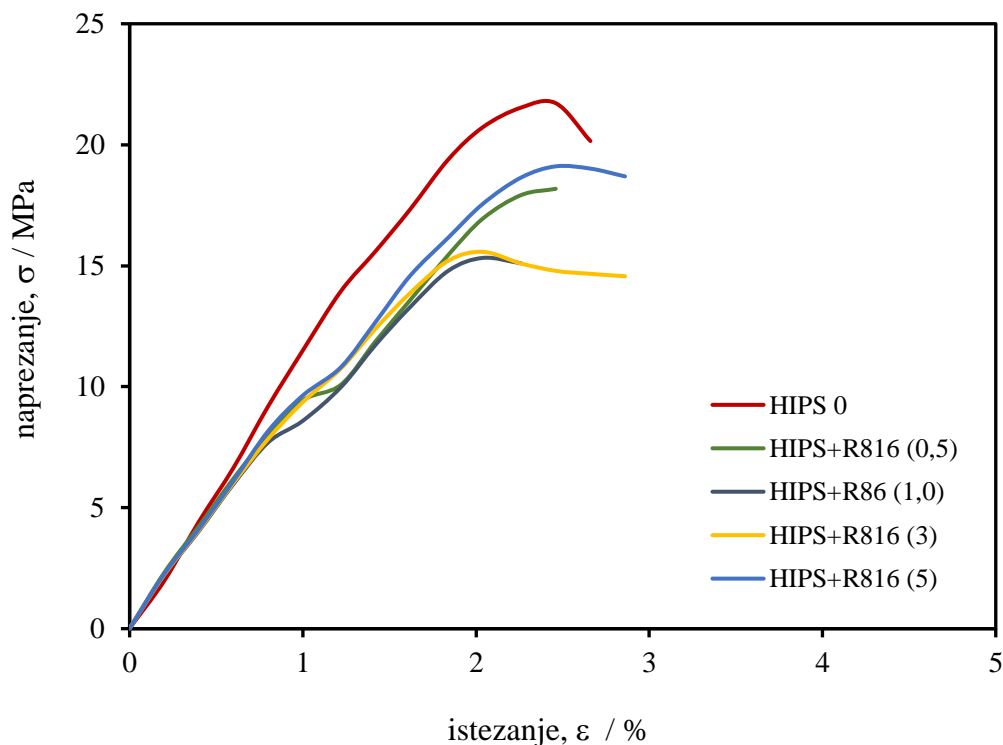
| <i>Kompozit</i> | σ_B / MPa | $\varepsilon_B / \%$ | E / MPa | W / Nm |
|-----------------|------------------|----------------------|---------------|-------------|
| HIPS-0 | 24,1 ± 2,5 | 5,3 ± 0,8 | 951,1 ± 68,9 | 0,39 ± 0,18 |
| HIPS+A200 0,5% | 21,4 ± 1,2 | 4,6 ± 2,6 | 766,4 ± 39,6 | 0,56 ± 0,29 |
| HIPS+A200 1,0% | 19,4 ± 1,1 | 5,6 ± 1,0 | 691,3 ± 71,2 | 0,43 ± 0,21 |
| HIPS+A200 3,0% | 20,4 ± 2,5 | 5,5 ± 1,5 | 728,1 ± 70,3 | 0,60 ± 0,37 |
| HIPS+A200 5,0% | 18,8 ± 1,3 | 4,4 ± 1,0 | 777,3 ± 106,6 | 0,34 ± 0,13 |



Slika 34. Usporedne krivulje naprezanje-istezanje HIPS polimera i HIPS+A200 nanokompozita s različitim udjelom punila

Tablica 13. Vrijednosti značajki dobivene rasteznim ispitivanjem HIPS polimera i HIPS/R816 nanokompozita

| <i>Polimerna mješavina</i> | σ_B / MPa | $\varepsilon_B / \%$ | E / MPa | W / Nm |
|----------------------------|------------------|----------------------|---------------|-------------|
| HIPS-0 | 24,1 ± 2,5 | 5,3 ± 0,8 | 951,1 ± 68,9 | 0,39 ± 0,18 |
| HIPS+R816 0,5% | 19,1 ± 1,2 | 5,3 ± 0,5 | 689,0 ± 22,9 | 0,37 ± 0,18 |
| HIPS+R816 1,0% | 15,7 ± 8,8 | 5,7 ± 0,9 | 721,8 ± 78,7 | 0,56 ± 0,25 |
| HIPS+R816 3,0% | 19,0 ± 2,3 | 5,6 ± 0,3 | 645,6 ± 23,4 | 0,49 ± 0,15 |
| HIPS+R816 5,0% | 19,0 ± 3,4 | 4,9 ± 0,8 | 704,1 ± 117,9 | 0,29 ± 0,16 |



Slika 35. Usporedne krivulje naprezanje-istezanje HIPS polimera i HIPS+A200 nanokompozita s različitim udjelom punila

Krivulje naprezanje-istezanje ishodnog HIPS-0 polimera i HIPS kompozita karakterističnog su oblika HIPS-a kao relativno čvrstog materijala, s jasno izraženom granicom razvlačenja, visoke žilavosti koji puca pri znatno većim istezanjima nego čisti polistiren. Porastu žilavosti HIPS-a doprinosi prisutna butadienska (elastomerna) faza.⁸

Modificirani polistiren, HIPS je dvofazni sustav polistirena i kaučuka, najčešće polibutadiena. Komercijalni polimer sadrži od 5 do 20% polibutadiena. Za razliku od polistirena koji je krt, čvrst i tvrdi materijal s visokim modulom elastičnosti i visoke čvrstoće, HIPS posjeduje veliku udarnu žilavost i mogućnost istezanja do 60% početne duljine, zbog prisutnosti polibutadienske faze. Žilavost HIPS-a ovisi o udjelu polibutadienske faze te obliku, veličini i raspodjeli čestica. Žilavost HIPS-a proporcionalna je udjelu faze, a najbolja veličina čestica PBA je od 1 do 5 μm . Prema literaturnim navodima vlačna čvrstoća HIPS-a kreće se oko 29,4 MPa što je u skladu s rezultatima ispitivanja dobivenim u ovom radu.

Iz rezultata je vidljivo, slika 34 i tablica 13, da dodatak neobrađenog punila A200 u HIPS matricu rezultira sniženjem čvrstoće materijala za oko 16% u odnosu na ishodni HIPS polimer. S manjim udjelom 0,5 - 3% A200 vidljivo je izvjesno povećanje istezljivosti što

rezultira većim radom do loma i većom žilavošću materijala, što ukazuje na plastificirajući učinak nanočestica. Nadalje, neznatno sniženje istezanja i rada do loma, dodatkom 5% punila ukazuje na prisutnost interakcija između HIPS-a i neobrađenog punila A200. Sniženje vrijednosti rasteznog modula kompozita u odnosu na ishodni HIPS ukazuje na manju krutost materijala i plastificirajući učinak nano čestica na matricu.

Dodatak heksadecil silanom obrađenog punila R816 u HIPS matricu rezultira sniženjem čvrstoće materijala za oko 20% u odnosu na ishodni HIPS polimer uz zadržavanje istežljivosti. S manjim udjelom 0,5-3% R816 vidljivo je izvjesno povećanje istežljivosti što rezultira većim radom do loma i većom žilavošću materijala, što ukazuje na plastificirajući učinak nanočestica. Nadalje, neznatno sniženje istezanja i rada do loma, dodatkom 5% punila ukazuje na prisutnost interakcija između HIPS-a i silanom obrađenog punila R816. Sniženje vrijednosti rasteznog modula kompozita u odnosu na ishodni HIPS ukazuje na manju krutost materijala i plastificirajući učinak nano čestica na matricu.

Može se zaključiti da dodatak neobrađenog A200 i heksadecil silanom obrađenog R816 nanosilika punila nema značajan utjecaj na mehanička svojstva kompozita s HIPS polimernom matricom.

5. ZAKLJUČCI

- ✓ Iz vrijednosti kontaktnih kutova, dobivenih s polarnom testnom kapljevinom, vodom, vidljivo je da je površina HIPS polimerne matrice hidrofobnog karaktera, dok su A200 i R816 punila hidrofilnog karaktera.
- ✓ Iz vrijednosti slobodnih površinskih energija vidljive su značajne razlike aktivnosti površine HIPS polimera u odnosu na punila A200 i R816. Utvrđena je nepolarna priroda površine polimera HIPS-a i visoka polarnost površina nano-silika punila.
- ✓ Nepolarna priroda HIPS polimera posljedica je kemijske strukture koja se preferirano sastoji od nepolarnih C-H skupina dok je visoka polarnost površine A200 i R816 punila posljedica velikog broja prisutnih hidroksilnih (silanolnih Si-OH) skupina na površini.
- ✓ Iz vrijednosti disperzijske i polarne komponente, te ukupne površinske energije neobrađenog A200 i heksadecil silanom obrađenog R816 punila utvrđeno je da se površinske karakteristike nano-silika punila ne razlikuju znatno.
- ✓ Proračun parametara adhezije je pokazao da oba punila zadovoljavaju optimalne uvjete adhezije. Nešto viša vrijednost termodinamičkog rada adhezije i pozitivan koeficijent razlijevanja para komponenata HIPS/A200 upućuje na mogućnost uspostavljanja jačih interakcija na međupovršini A200 punila i HIPS polimerne matrice, dok nešto viša vrijednost slobodne međupovršinske energije ukazuje na nešto niže interakcije u odnosu na HIPS/R816.
- ✓ Pozitivne vrijednosti koeficijenta razlijevanja upućuju da će HIPS matrica vlažiti oba punila, što je važan preduvjet odgovarajuće adhezije na međupovršini polimer/punilo.
- ✓ DSC analiza je pokazala da porastom udjela neobrađenog A200 i heksadecil silanom obrađenog R816 nano-silika punila rezultira porastom vrijednosti staklišta kompozita za oko 1 – 3 °C što ukazuje na značajne interakcije polimera i nano-silika punila.
- ✓ Iz rezultata DSC analize nisu vidljive znatne razlike staklišta kompozita s neobrađenim A200 i heksadecil silanom obrađenim R816 nano-silika punilom.
- ✓ Rezultati TGA analize ukazuju na izvjesno poboljšanje toplinske stabilnosti kompozita s neobrađenim A200 i heksadecil silanom obrađenim R816 punilom, osobito u

području viših temperatura, što je posljedica dodatka anorganske komponente, silika punila i prisutnih interakcija polimer/punilo.

- ✓ Rezultati rasteznog ispitivanja su pokazali da neobrađeno A200 i heksadecil silanom obrađeno R816 nano-silika punilo nema značajan utjecaj na mehanička svojstva kompozita s HIPS polimernom matricom.
- ✓ Porast istežljivosti kompozita ukazuje na plastificirajući učinak nanočestica na HIPS polimernu matricu.
- ✓ U radu nisu utvrđene znatne razlike svojstava kompozita polistirena visoke udarne žilavosti s neobrađenim i heksadecil silanom obrađenim nano-silika punilom. Utvrđeno je da se na međupovršini polimer/punilo s oba punila uspostavljaju zadovoljavajuće (optimalne) interakcije.

6. LITERATURA

1. Rogić, A., Čatić, I., Godec, D., Polimeri i polimerne tvorevine, Društvo za plastiku i gumu, Zagreb 2008.
2. Križan, B., Basan, R., Polimerni konstrukcijski elementi, Tehnički fakultet Sveučilišta u Rijeci, Rijeka 2009.
3. Govorčin Bajsić, E., Nadmolekulska struktura polimera, Predavanje, Sveučilište u Zagrebu, Fakultet kemijskog inženjstva i tehnologije (2022).
4. Sastri, V. R., Commodity Thermoplastics: *Polyvinyl Chloride, Polyolefins, and Polystyrene*, u: Sastri, V.R., *Plastics in Medical Devices*, Plastics Desing Library 6 (2010) 73-119.
5. Sekhar, V. C., Nampoothiri, K. M., Mohan, A. J., Nair, N. R., Bhaskar, T., & Pandey, A. Microbial degradation of high impact polystyrene (HIPS), an e-plastic with decabromodiphenyl oxide and antimony trioxide, *Journal of Hazardous Materials* **318** (2016) 347-354.
6. Soundararajan, S., Palanivelu, K., Sharma, S. K., Studies on Mechanical, Thermal and Electrical Properties of Sugarcane Waste Filled HIPS (High Impact Poly Styrene), *IOSR Journal of Polymer and Textile Engineering*, 1 (2013) 1 – 2.
7. Janović, Z. Polimerizacija i polimeri, Hrvatsko društvo kemijskih inženjera, Zagreb, 1997, str. 344-347.
8. <https://europas.com.vn/en-US/blog-1/advantages-and-disadvantages-of-hips-plastic-best-in-class-hips-compounds> (pristup 17.4.2023.)
9. <https://www.cutplasticsheeting.co.uk/a-guide-to-high-impact-polystyrene/> (pristup 17.4.2023.)
10. Lučić Blagojević, S., Polimerni nanokompoziti, Interna skripta, FKIT, Zagreb, 2011.
11. <https://www.britannica.com/science/nanoparticle> (pristup 25.5.2023.)
12. Lučić Blagojević, S., Kurajica, S., Uvod u nanotehnologiju, HDKI (2017).
13. Aerosil-Fumed Silica, Technical Overview, Evonik industries (2016).
14. Sabu T., Kuruvilla J., Malhotra S. K., Koichi G., Sreekala M. S., Wiley-VCH, New York, 2013., str. 40.
15. Xie Y., Callum A.S. Hill, Xiao Z., Militz H., Mai C., Silane coupling agents used for natural fiber/polymer composites: A review, *Composites: Part A* 41 (2010) 806–819.

16. Fukushima, K., Tabuani, D., Abbate, C., Arena, M., rizzarelli, P., Preparation, characterization and biodegradation of biopolymer nanocomposites based on fumed silica, *European Polymer Journal* 47 (2011).
17. Liu P., Liu W. M., Xue Q. J., In situ radical transfer addition polymerization of styrene from silica nanoparticles *European Polymer Journal* 40 (2004) 267–271.
18. Macan, J., Kompozitni materijali, Interna skripta za studente Fakulteta kemijskog inženjerstva i tehnologije, FKIT, Zagreb, 2020.
19. Vrsaljko, D., Studij fenomena međupovršina u kompozitima i polimernim mješavinama, Disertacija, FKIT, Zagreb, 2008.),
20. Leskovic, M., Fenomeni površina i međupovršina, Predavanja, FKIT, Zagreb, 2016.
21. Leskovic, M., Adhezijski materijali, Interna skripta, Sveučilište u Zgarebu, FKIT (2003).
22. Mittal K. L., *Electrocomponent Science and Technology*, 3 (1976) 21.
23. Govorčin Bajsić, E. Deformacija krutina djelovanjem mehaničke sile, Predavanje, Sveučilište u Zagrebu, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije (2022))
24. Govorčin Bajsić, E. Karakterizacija i identifikacija proizvoda, Predavanje, Sveučilište u Zagrebu, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije (2015).
25. Govorčin Bajsić, E., Nadmolekulska struktura polimera, Predavanje, Sveučilište u Zagrebu, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije (2022).
26. Holjevac Grgurić, T., Struktura i svojstva materijala, Interna skripta, Sveučilište u Zagrebu, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije (2016).
27. Kovačić, T., Struktura i svojstva polimera, Udžbenici sveučilišta u Splitu, UDK (2010).
28. Peng Z., Qin Y., Song J. , Zhu D., Chen Sh., Ren J., Li Z. Z., Zou Z., Structuring of hydroxy-terminated polydimethylsiloxane filled by fumed silica, *e-Polymers* 21 (2021) 131–139.
29. Piggot M. R., Sandi A., Chua P. S., Anderson D., u H. Ishida & J.L. Koenig, *Composite Interfaces*, North Holland, New York (1986) 109.
30. Y. S. Lipatov, *Polymer Reinforcement*, Chem. Tec. Publishing, Ontario, 1995.
31. Mazon-Arechederra J.M., Barrales Rienda J.M., *Polym. Degr. and Stab.*, 15 (1986) 357.
32. Vilaplana F., Ribes-Greus A., Karlsson S., Analytical strategies for the quality assessment of recycled high-impact polystyrene: A combination of thermal analysis, vibrational spectroscopy, and chromatography, *Analytica Chimica Acta*, 604 (2007) 18-28.

ŽIVOTOPIS

OSOBNI PODACI

Ime i prezime: Mihaela Trček

[REDACTED]

[REDACTED]

[REDACTED]

OBRAZOVANJE

- 2021.- 2023. studentica diplomskog studije
Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije
- 2016.-2021. studentica preddiplomskog studija
Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije
- 2012.-2016. srednjoškolsko obrazovanje- farmaceutski tehničar
Zdravstveno učilište Zagreb, Zagreb
- 2004.-2012. osnovnoškolsko obrazovanje
OŠ „Vladimir Nazor“, Duga Resa

STRUČNA PRAKSA

- Veljača 2021. Aquaestil d.o.o., Podružnica Duga Resa
- Srpanj 2015. Ljekarna „Delthis Pharm“, Duga Resa

VJEŠTINE

Strani jezici: engleski jezik

Rad na računalu: MS Office, Origin, osnove Matlab-a

Vozačka dozvola B kategorije