

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU  
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE  
SVEUČILIŠNI PREDDIPLOMSKI STUDIJ

**Martina Krajpl**

**ZAVRŠNI RAD**

Zagreb, rujan 2023.

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

Kandidatkinja **Martina Krajpl**

Predala je izrađen završni rad dana: 19. rujna 2023.

Povjerenstvo u sastavu:

prof. dr. sc. Emi Govorčin Bajsić, Sveučilište u Zagrebu Fakultet  
kemijskog inženjerstva i tehnologije  
izv. prof. dr. sc. Ljerka Kratofil Krehula, Sveučilište u Zagrebu Fakultet  
kemijskog inženjerstva i tehnologije  
izv. prof. dr. sc. Vladimir Dananić, Sveučilište u Zagrebu Fakultet  
kemijskog inženjerstva i tehnologije  
prof. dr. sc. Mirela Leskovic, Sveučilište u Zagrebu Fakultet kemijskog  
inženjerstva i tehnologije (zamjena)

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

Završni ispit održat će se dana: 22. rujna 2023.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU  
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE  
SVEUČILIŠNI PREDDIPLOMSKI STUDIJ

Martina Krajpl

**KINETIKA KRISTALIZACIJE POLI( $\epsilon$ -KAPROLAKTON) / UGLJIKOVE  
NANOCJEVČICE KOMPOZITA**

ZAVRŠNI RAD

Voditeljica rada: prof. dr. sc. Emi Govorčin Bajsić

Članovi ispitnog povjerenstva: prof. dr. sc. Emi Govorčin Bajsić

izv. prof. dr. sc. Ljerka Kratofil Krehula

izv. prof. dr. sc. Vladimir Dananić

Zagreb, rujan 2023.

## SAŽETAK

Područje nanotehnologije danas je jedno od najvažnijih područja istraživanja u većini tehničkih disciplina. Polimerni nanokompoziti su sustavi koji se sastoje od polimerne matrice (kontinuirana faza) i punila s najmanje jednom dimenzijom reda veličine nanometra (diskontinuirana faza). Na svojstva nanokompozita utječu svojstva polimerne matrice i svojstva punila. Svojstva punila ovise o udjelu i vrsti punila, veličini i raspodjeli punila, specifičnoj površini punila, obliku čestica te o interakcijama koje se uspostavljaju na međupovršini matrica/punilo. Zbog smanjenja dimenzije punila na nanoveličinu omogućeni su novi pomaci u istraživanjima kompozita. Cilj ovog rada je istražiti utjecaj višestjenih ugljikovih nanocjevčica (eng. *multiwalled carbon nanotubes*, MWCNT) na proces neizotermne kristalizacije nanokompozita (PCL/CNT) s različitim udjelom CNT. Nanokompoziti PCL/CNT s različitim udjelom CNT dobiveni su iz PCL/CNT otopine u THF-u. Toplinska karakterizacija PLC/CNT nanokompozita provedena je tehnikom diferencijalne pretražne kalorimetrije (DSC) u neizotermnim uvjetima. Iz vrijednosti očitanih iz DSC krivulja određena je energija aktivacije ( $E_a$ ), polovično vrijeme kristalizacije ( $t_{1/2}$ ) i ukupno vrijeme kristalizacije ( $t_u$ ).  $E_a$  je određena prema Kissinger-ovom i Flynn, Wall, Ozawa (FWO) modelu.

**Ključne riječi:** nanokompoziti, polikaprolakton, MWCNT, neizotermna kristalizacija diferencijalna pretražna kalorimetrija

## ABSTRACT

Today, the field of nanotechnology is one of the most important areas of research in most technical disciplines. Polymer nanocomposites are systems consisting of a polymer matrix (continuous phase) and fillers with at least one nanometer-sized dimension (discontinuous phase). The properties of the nanocomposites are influenced by the properties of the polymer matrix and the properties of the filler. The properties of the filler depend on the content and type of filler, the size and distribution of the filler, the specific surface area of the filler, the shape of the particles and the interactions that are established at the matrix/filler interface. Due to the reduction of the size of the filler to the nanosize, new advances in composite research have been made possible. The aim of this study is the influence of multiwalled carbon nanotubes (MWCNT) on the non-isothermal crystallization process of PCL/CNT nanocomposites with different weight ratios of MWCTN. PCL/CNT nanocomposites with different CNT content were obtained from a PCL/CNT solution in THF. The thermal characterization of the PCL/CNT nanocomposite was performed using the differential scanning technology (DSC) technique in non-isothermal conditions. From the DSC values, the activation energy ( $E_a$ ), the half-time of crystallization ( $t_{1/2}$ ) and the total time of crystallization ( $t_t$ ) were determined.  $E_a$  was determined according to the Kissinger and Flynn, Wall, Ozawa (FWO) models.

**Key words:** nanocomposites, polycaprolactone, MWCNT, non-isothermal crystallization, differential scanning technology

## Sadržaj

<b>1. UVOD</b> .....	1
<b>2. TEORIJSKI DIO</b> .....	2
<b>2.1. Poli(<math>\epsilon</math>-kapolakton), PCL</b> .....	2
2.1.1. Svojstva PCL-a .....	2
2.1.2. Dobivanje PCL-a .....	3
2.1.3. Primjena PCL-a .....	3
<b>2.2. UGLJIKOVE NANOCJEVČICE, CNT</b> .....	4
2.2.1. Svojstva ugljikovih nanocjevčica .....	4
2.2.2. Primjena ugljikovih nanocjevčica .....	5
<b>2.3. POLIMERNI KOMPOZITI</b> .....	5
<b>2.4. DIFERENCIJALNA PRETRAŽNA KALORIMetriJA, DSC</b> .....	6
2.4.1. Definicija i princip rada DSC .....	6
2.4.2. Temperatura staklastog prijelaza, $T_g$ .....	8
2.4.3. Temperatura taljenja, $T_m$ .....	9
<b>2.5. KINETIKA KRISTALIZACIJE</b> .....	10
2.5.1. Izotermna kinetika kristalizacije .....	10
2.5.2. Neizotermna kinetika kristalizacije .....	11
<b>3. EKSPERIMENTALNI DIO</b> .....	13
3.1. Materijali .....	13
3.2. Priprava PCL/CNT nanokompozita .....	13
3.3. Karakterizacija PCL/CNT nanokompozita diferencijalnom pretražnom kalorimetrijom, DSC .....	14
<b>4. REZULTATI I RASPRAVA</b> .....	16
<b>5. ZAKLJUČAK</b> .....	26
<b>6. POPIS SIMBOLA</b> .....	27
<b>7. LITERATURA</b> .....	29

## 1. UVOD

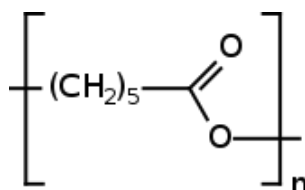
Polimerni nanokompoziti sastoje se od polimerne matrice kao kontinuirane faze i punila ili ojačavala kao diskontinuirane faze, odnosno nanomaterijala pri čemu su oni izuzetno malih dimenzija i ravnomjerno raspoređeni u polimernoj matrici. Ovi materijali predstavljaju inovativne sustave u kojima komponente ili strukture s nanometarskim dimenzijama doprinose poboljšanju svojstava u usporedbi s čistim polimerima ili klasičnim kompozitima. [1] Poli( $\epsilon$ -kaprolakton), PCL semikristalni je biorazgradljivi polimer čija se kristalnost povećava smanjenjem molekulske mase. Široko je korišten u različitim primjenama, što uključuje biorazgradljivu ambalažu, u medicini kao implantat, u farmaceutskoj industriji za pakiranje lijekova, a također se istražuje i primjena kao biodegradabilni materijal za izradu nosača za 3D printanje. [2] Od potencijalnih punila, zbog svojih iznimnih električnih, mehaničkih i toplinskih svojstava, ugljikove nanocjevčice (CNT) privlače pažnju zbog njihovog potencijala za poboljšanje svojstava polimernih nanokompozita. One se mogu zamisliti kao molekule koje su izgrađene od ugljikovih atoma heksagonalnog rasporeda i cilindričnog oblika. Promjer ugljikovih nanocjevčica može biti od jednog nanometra do nekoliko desetaka nanometara, a duljina je mikrometarskih dimenzija i može dosegnuti jedan centimetar. Korištenje ugljikovih nanocjevčica kao punila znatno utječe na svojstva polimernih nanokompozita kao što su mehanička svojstva odnosno poboljšanje čvrstoće pri kidanju, izolacijska svojstva, električna i toplinska vodljivost. Također djeluju i kao centri nukleacije u polimeru i utječu na stupanj kristalnosti. Ovisno o kemijskom sastavu površine i sadržaju CNT razlikovat će se i ponašanje kristalizacije polimera. [1]

Cilj ovog rada je tehnikom diferencijalne pretražne kalorimetrije, DSC, istražiti na koji način dodani različiti udjeli ugljikovih nanocjevčica utječu na neizotermnu kinetiku kristalizacije poli( $\epsilon$ -kaprolaktona), PCL-a. Razumijevanje tog procesa važno je za kontrolu i nadogradnju svojstava polimernih materijala čime se mogu dobiti novi materijali, s unaprijeđenim svojstvima za različite primjene, uključujući medicinske i inženjerske primjene.

## 2. TEORIJSKI DIO

### 2.1. Poli( $\epsilon$ -kaprolakton), PCL

Poli( $\epsilon$ -kaprolakton) biorazgradljivi je linearni alifatski polimer. Prvi put je sintetiziran polimerizacijom otvaranja prstena (eng. *ring-opening polymerization*, ROP) cikličkog monomera  $\epsilon$ -kaprolaktona. Sastoji se od niza ponavljajućih jedinica monomera  $\epsilon$ -kaprolaktona ( $C_6H_{10}O_2$ )<sub>n</sub> (slika 1). Duljina lanca, n, određuje vrijeme njegove razgradnje putem hidrolize esterske veze. PCL je semikristalni polimer čija se kristalnost povećava smanjenjem molekulske mase. [3]



**Slika 1.** Strukturna formula poli( $\epsilon$ -kaprolaktona). [4]

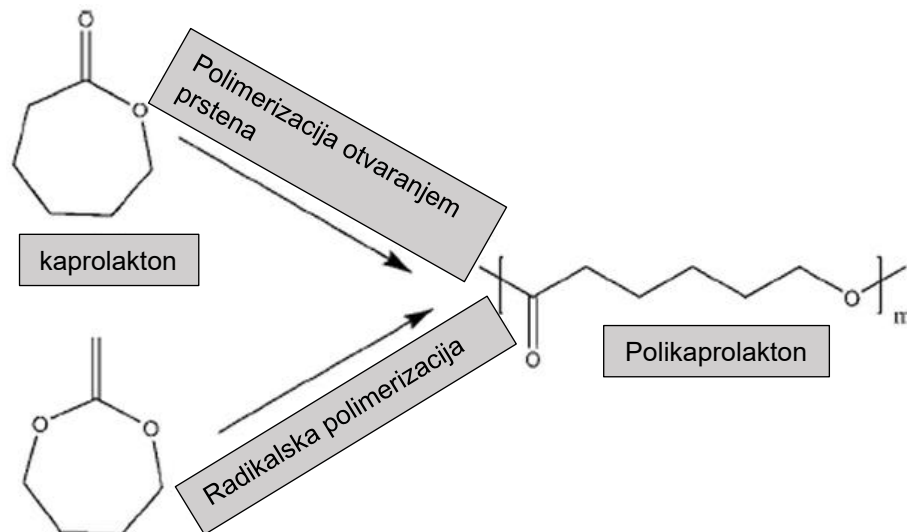
#### 2.1.1. Svojstva PCL-a

Temperatura staklastog prijelaza PCL-a, T<sub>g</sub>, iznosi -60°C, dok temperatura taljenja, T<sub>m</sub>, može biti u intervalu 59° - 64°C. Zbog relativno niske temperature taljenja, PCL se lako može taliti i oblikovati pri nižim temperaturama, a također se može miješati s drugim polimerima kako bi se stvorili kopolimeri ili polimerne mješavine s različitim karakteristikama i različitom sposobnošću biorazgradnje. Na taj način povećava se spektar primjene PCL-a. Biorazgradljivi je polimer što ga čini vrlo korisnim u primjenama gdje je potrebno postupno oslobađanje aktivnih tvari. Poznat je i po svojoj biokompatibilnosti, što ga čini prikladnim za medicinske primjene. Prosječna molekulska masa iznosi 3000 - 80000 g/mol. Fleksibilan je i elastičan materijal, relativno je otporan na vlagu i kemikalije. Pri standardnoj sobnoj temperaturi može se otopiti u benzenu, toluenu, kloroformu, diklormetanu, tetraklormetanu. Topljivost mu je ograničena u acetonu, 2-butanonu, etilacetatu, dimetilformamidu i 2-nitropropanonu, dok netopljiv ostaje u alkoholu, petroleju i dietileteru.



### 2.1.2. Dobivanje PCL-a

Postoje dva načina dobivanja poli( $\epsilon$ -kaprolaktona). Jedan od načina je otvaranje prstena cikličkog monomera  $\epsilon$ -kaprolaktona pomoću anionskih, kationskih ili koordinacijskih katalizatora, nakon čega dolazi do procesa polimerizacije. Drugi način dobivanja je otvaranje prstena 2-metilen-1,3-dioksepana procesom radikalne polimerizacije (slika 2). [5]



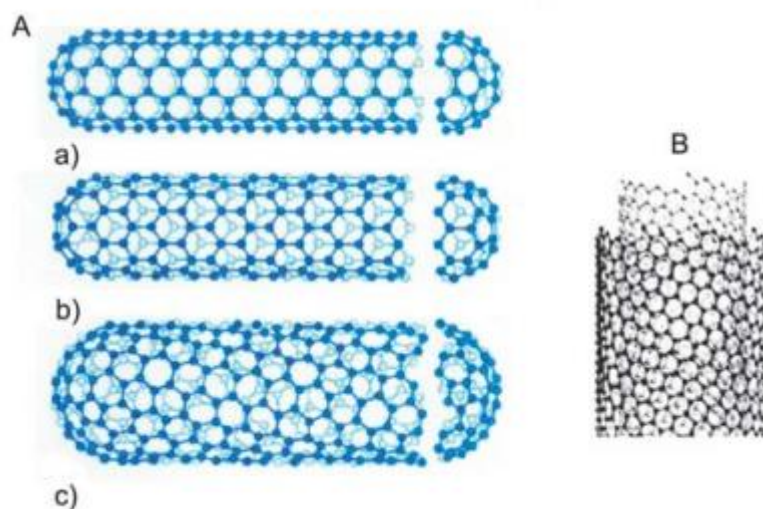
**Slika 2.** Sinteza poli( $\epsilon$ -kaprolaktona) polimerizacijom otvaranja prstena te postupkom radikalne polimerizacije. [5]

### 2.1.3. Primjena PCL-a

PCL ima široki spektar primjene zbog svojih svojstava. U medicinskoj industriji, zbog svoje spore biorazgradljivosti, može se koristiti za izradu različitih implantata kao što su šavovi, vijci i pločice. Koristi se i kao materijal za izradu nosača za lijekove koji omogućuju postupno oslobađanje lijeka u tijelo i na taj način poboljšava njegovu učinkovitost. Zbog svoje niske temperature taljenja i lakoće oblikovanja, koristi se i u izradi 3D tiskanih modela za simulaciju bioloških struktura. U stomatologiji se može koristiti za punjenje kanala zuba, a u estetskoj medicini koristi se za ubrizgavanje u bore i na taj način simulira proizvodnju kolagena. PCL se široko koristi i u tekstilnoj industriji za stvaranje vlakana i tkanina kojima se poboljšavaju svojstva kao što su vodootpornost i elastičnost. Može biti vrlo koristan i ako se pomiješa s drugim polimerima ili materijalima jer se na taj način poboljšavaju svojstva polimera kao što su npr. mehanička čvrstoća ili električna provodljivost. [3]

## 2.2. UGLJIKOVE NANOCJEVČICE, CNT

Ugljikove nanocjevčice su molekule izgrađene od ugljikovih atoma koji su heksagonalnog rasporeda i cilindričnog oblika. Promjer ugljikovih nanocjevčica može biti od jednog nanometra do nekoliko desetaka nanometara, a duljina je mikrometarskih dimenzija i može dosegnuti jedan centimetar. Nanocjevčice mogu biti jednostijene (eng. *single-walled*, SWCNT) i višestijene (eng. *multi-walled*, MWCNT) i mogu se opisati jednim od tri tipa morfologije: fotelja, cik-cak i kiralne nanocjevčice kao što prikazuje slika 3. [1]



**Slika 3.** A - Shematski prikaz zamotavanja heksagonalnih grafenskih listova u nanocjevčice različitih morfologija: a) fotelja, b) cik-cak, c) kiralna; B - shematski prikaz višestijene nanocjevčice (MWCNT). [1]

### 2.2.1. Svojstva ugljikovih nanocjevčica

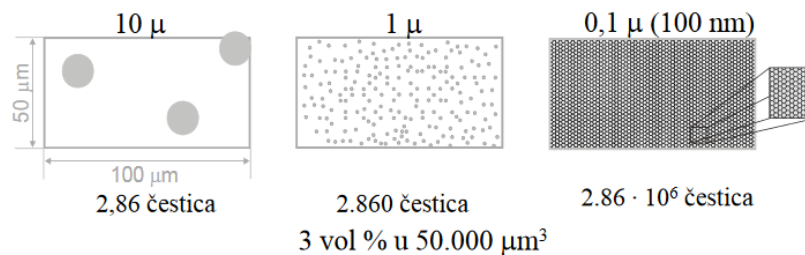
Njihova iznimna fizička i mehanička svojstva čine ih atraktivnima za razvoj novih materijala i omogućavaju im široki spektar primjene. Maksimalna mehanička čvrstoća na rastezanje ugljikovih nanocjevčica može biti do 400 puta veća od čelika, toplinska vodljivost veća je od dijamanta, kemijski su stabilni i otporni na gotovo svaki kemijski utjecaj, mogu biti vodiči ili poluvodiči, a to ovisi o njihovoj strukturi. Ugljikove nanocjevčice s morfologijom fotelje su metali, a cik-cak i kiralne su ili metali ili poluvodiči. Imaju zanimljiva optička svojstva, uključujući apsorpciju svjetla u širokom spektru, niske su mase te su fleksibilni i elastični.

### 2.2.2. Primjena ugljikovih nanocjevčica

Ugljikove nanocjevčice uglavnom se koriste kao punila (ojačavala) polimernih matrica i povećavaju njihovu mehaničku čvrstoću i krutost. Osim toga, zbog svoje velike površine i mogućnosti pričvršćivanja bilo koje kemijske vrste na bočne strane, koriste se i kao katalizatori ili se mogu koristiti za adsorpciju plinova, kemikalija i drugih tvari. Primjenjuju se u filtraciji vode i zraka te u uklanjanju onečišćenja. Nadalje, koriste se kao nanosenzori, kao nanotinte u tiskanoj elektronici, kao elektrode za kemijske i biološke senzorske primjene. U nanomedicini i biotehnologiji također imaju široku primjenu, npr. koriste se kao nosači lijekova ili kontrastni agensi za slikanje u medicinskim primjenama, u inženjerstvu koštanog tkiva, u oralnoj medicini za proizvodnju implantanata ili u oralnoj kirurgiji i ortodontskim pomagalicama. Korisni su i u sportu odnosno u izradi laganih i izdržljivih sportskih rekvizita kao što su teniski reketi i bicikli. [6]

### 2.3. POLIMERNI KOMPOZITI

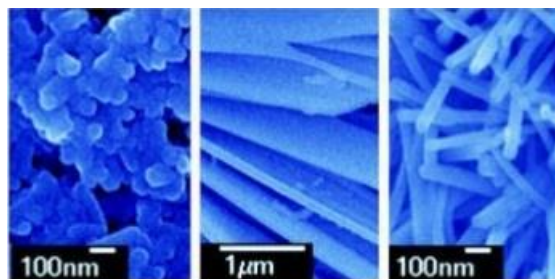
Polimerni kompoziti su višefazni sustavi u kojima polimerna matrica čini kontinuiranu fazu dok je punilo diskontinuirana faza. Kompoziti se rade kako bi se poboljšala neka svojstva matrice, odnosno samog polimera. Neka od najčešćih svojstava koja se korigiraju su čvrstoća, električna vodljivost, biorazgradljivost i druga svojstva. Dodatkom punila, svojstva materijala se poboljšavaju, ali se to može dogoditi na štetu drugih, poželjnih, svojstava polimera. Zato je bitno istražiti koja je koncentracija punila odgovarajuća za koji polimer i osigurati dobru dispergiranoost punila unutar polimerne matrice. Smanjenjem veličine čestica na nanodimenziju, dobiva se potpuno novi kompozit, nanokompozit, koji ima drugačija svojstva od kompozita s česticama mikrometarskih dimenzija. Razlika između mikro i nanokompozita prikazana je na slici 4. Nanočestice posjeduju znatno drugačija svojstva od istih čestica mikrometarskih dimenzija. Svojstva polimernog nanokompozita ovisi o vrsti polimerne matrice, o vrsti, veličini, obliku te koncentraciji punila i o interakciji na međupovršini matrice i punila.



**Slika 4.** Razlika u broju čestica ovisno o veličini čestice punila.

Najčešća punila su anorganski materijali kao što su anorganske soli i oksidi, inertna punila (talk, kalcij, karbonat) i ugljik. Anorganska punila povećavaju čvrstoću materijala, toplinsku stabilnost i vodljivost, smanjuju rastezljivost materijala i jedna od najčešće najbitnijih stvari, snižavaju cijenu kompozita.

Čestice nanopunila mogu biti istoosne (lijevo), pločaste (u sredini) ili nanocijevi (desno), prikazano na slici 5. Ukoliko je čistoća punila nezadovoljavajuća, može doći do promjena u strukturi materijala ili promjene boje proizvoda što je nepoželjno.



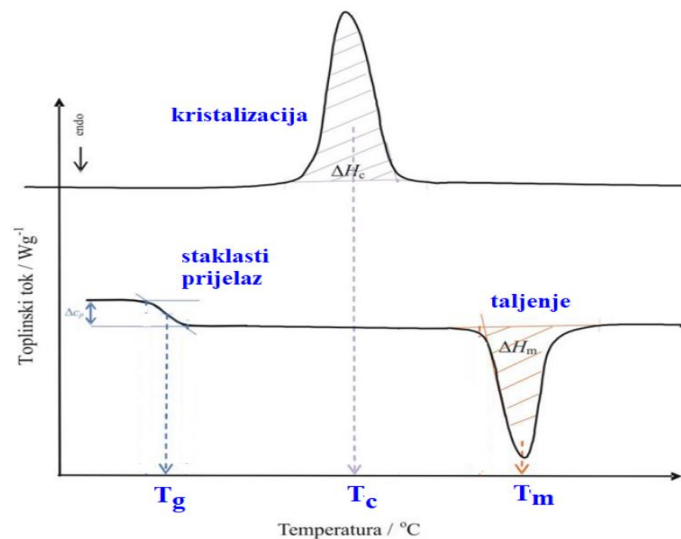
**Slika 5.** Oblici nanopunila.

## 2.4. DIFERENCIJALNA PRETRAŽNA KALORIMetriJA, DSC

### 2.4.1. Definicija i princip rada DSC

Diferencijalna pretražna kalorimetrija jedna je od tehnika toplinske analize koja mjeri razliku toplinskog toka koji je povezan sa strukturom i strukturnim promjenama materijala. Toplinski tok može biti funkcija temperature ili vremena, a mjerenje se odvija kontroliranom brzinom zagrijavanja ili hlađenja. DSC tehnikom može se odrediti temperatura staklastog prijelaza ( $T_g$ ), temperatura taljenja ( $T_m$ ), temperatura

kristalizacije ( $T_c$ ), entalpija taljenja ( $\Delta H_m$ ) i kristalizacije ( $\Delta H_c$ ), vrijeme kristalizacije, postotak kristalnosti ( $\chi_c$ ), specifični toplinski kapacitet ( $\Delta_{cp}$ ) kao i kinetika reakcije. Sve su to vrijednosti na temelju kojih se dobije informacija o kvalitativnim i kvantitativnim fizikalnim i kemijskim promjenama materijala. Mjerenje se može provoditi na krutim i tekućim materijalima u obliku praha, filma, kompozita ili otopine. Zagrijavanjem ili hlađenjem u kontroliranoj atmosferi uz konstantnu brzinu zagrijavanja/hlađenja dobiju se DSC krivulje (slika 6). Površina ispod endoternog ili egzoternog pika proporcionalna je oslobođenoj ili utrošenoj količini toplinske energije. Zbog jednostavne interpretacije rezultata i male količine uzorka potrebnog za analizu, ova tehnika je našla široku uporabu u industriji materijala. [7] Na slici 7. prikazan je DSC uređaj Mettler Toledo.



**Slika 6.** Prikaz DSC krivulje. [7]

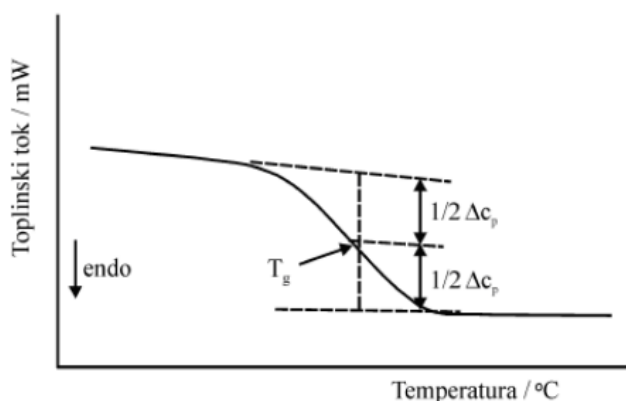
Princip rada DSC instrumenta temelji se na tome da se u DSC instrument (slika 7), na jedan grijač, postavi prazna, referentna, aluminijska posudica. Ona nam služi za mjerenje referentnog toplinskog toka. Na drugi grijač, stavi se aluminijska posudica u kojoj se nalazi uzorak. Prije početka mjerenja važno je odrediti parametre mjerenja kao što su brzina zagrijavanja, temperaturni raspon, protok plina...Prilikom dovođenja energije odnosno zagrijavanja uzorka, posudici s uzorkom bit će potrebna viša energija kako bi se uspjela održati jednaka temperatura, pri tome se stvara razlika toplinskih tokova između posudica koju mjeri DSC. Na DSC krivulji prikazuju se promjene do kojih dolazi u toplinskom toku i mogu biti endotermne (apsorpcija topline) ili egzotermne (oslobađanje topline). [7]



**Slika 7.** Prikaz DSC uređaja (Mettler toledo DSC 823 e). [7]

#### 2.4.2. Temperatura staklastog prijelaza, $T_g$

Temperatura staklastog prijelaza, staklišta,  $T_g$ , temperatura je pri kojoj amorfni ili djelomično amorfni polimer prelazi iz staklastog u viskoelastično stanje, predstavlja prvo odstupanje od bazne linije. Kod DSC tehnike dolazi do promjene topline uzoraka u ovisnosti o temperaturi i brzini zagrijavanja. Povlačenjem tangenti na krivulje s obje strane staklastog intervala, dobije se sjecište tih pravaca odnosno točka infleksije koja predstavlja staklišta (slika 8).



**Slika 8.** Određivanje  $T_g$ -a DSC tehnikom.

Čimbenici koji utječu na promjenu staklišta:

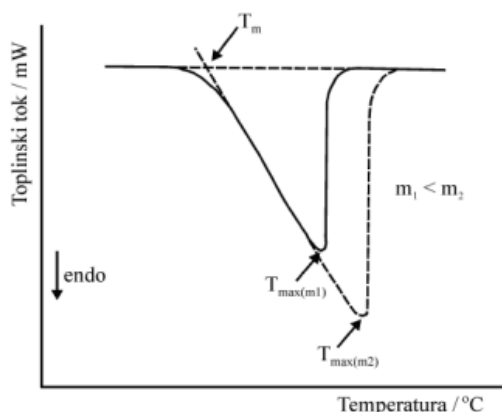
- Brzina hlađenja: pri sporom hlađenju, molekule imaju više vremena za orijentaciju i kristalizaciju pa je i kristalnost veća
- Udio omekšavala: povećavanjem udjela omekšavala  $T_g$  pada, zbog povećanja udjela amorfne faze
- Pokretljivost lanca: smanjivanjem pokretljivosti lanca zbog npr. veće krutosti lanca, prisutnosti bočnih skupina, raste  $T_g$
- Dužina lanca: što je dužina lanca veća, to je manja  $T_g$

#### 2.4.3. Temperatura taljenja, $T_m$

Temperatura taljenja, talište,  $T_m$ , karakteristika je kristaliničnih polimera i predstavlja temperaturu pri kojoj dolazi do početka taljenja kristala odnosno prijelaz iz viskoelastičnog u viskofluidno stanje (slika 9). Oblik pika ovisi o molekularnoj masi polimera i brzini zagrijavanja. Na osnovi temperature taljenja možemo dobiti informacije o strukturi polimera (amorfna ili kristalna), udjelu kristalne faze i uređenosti kristalne strukture.

Čimbenici koji utječu na temperaturu taljenja:

- tip međumolekulskih interakcija: jake međumolekulske interakcije povećavaju  $T_m$
- fleksibilnost lanca: ako je lanac fleksibilan, velika je promjena entropije tijekom taljenja i  $T_m$  će biti manja



**Slika 9.** Određivanje temperature taljenja DSC tehnikom. [8]

## 2.5. KINETIKA KRISTALIZACIJE

Postoji veliki broj modela koji se mogu koristiti za analizu kinetike kristalizacije u različitim uvjetima, kao što su izotermni i neizotermni uvjeti. Prilikom istraživanja kinetike kristalizacije u izotermnim uvjetima, dobiju se parametri koji omogućuju bolje razumijevanje mehanizma rasta kristala. Ti parametri pružaju ključne informacije o tome kako se kristali razvijaju tijekom vremena. S druge strane, istraživanje kinetike kristalizacije u neizotermnim uvjetima daje uvid u ponašanje polimera, polimernih mješavina i drugih polimernih sustava u tehnološkom procesu preradbe. [8]

### 2.5.1. Izotermna kinetika kristalizacije

Avramijev model koristi se za analizu kinetike kristalizacije u izotermnim uvjetima i može se izraziti sljedećom jednačinom:

$$1 - X_t = \exp(-kt^n) \quad (1)$$

gdje je:  $X_t$  – relativna kristalnost u vremenu  $t$ ,

$k$  – Avramijeva konstanta brzine kristalizacije,

$n$  – Avramijev eksponent

Avramijeva eksponenta,  $n$  ovisi o mehanizmu nukleacije i rasta kristala, dok je parametar  $k$  funkcija brzine nukleacije i brzine rasta kristala. Prema Avramiju za izračun relativne kristalnosti  $X_t$  u vremenu  $t$ , koristi se sljedeći izraz:

$$X_t = \frac{\int_0^1 \left(\frac{dH}{dt}\right) dt}{\int_0^\infty \left(\frac{dH}{dt}\right) dt} \quad (2)$$

gdje je:  $dH/dt$  – brzina promjene topline

$t_0$  i  $t_\infty$  - vrijeme početka odnosno završetka kristalizacije

$\Delta H_t$  – toplina potrebna za kristalizaciju u vremenu  $t$

$\Delta H_\infty$  - ukupna toplina potrebna za proces kristalizacije

Ukupni proces kristalizacije ovisi o temperaturi i može se podijeliti u dva glavna procesa, a to su proces primarne i sekundarne kristalizacije. Proces primarne kristalizacije je makroskopski razvoj kristala kao rezultat dva mikroskopska mehanizma



kristalizacije: primarne nukleacije i naknadnog rasta kristala. Kod sekundarnog procesa kristalizacije dolazi do daljnjeg rasta kristala.

Da bi mogli odrediti parametre  $n$  i  $k$  odnosno Avramijev eksponent i konstantu brzine rasta, potrebno je Avramijevu jednadžbu prevesti u logaritamski oblik:

$$\log[-\ln(1 - X_t)] = n \log t + \log k \quad (3)$$

Nakon toga, iz grafičkog prikaza koji predstavlja ovisnost  $\log[-\ln(1 - X_t)]$  o  $\log t$  dobije se pravac iz čijeg se nagiba može odrediti Avramijev eksponent  $n$ , a iz odsjeka na ordinati može se odrediti konstanta brzine rasta  $k$ . Za potpunu analizu izotermne kinetike kristalizacije potrebno je odrediti i polovično vrijeme kristalizacije. Polovično vrijeme kristalizacije označava se s  $t_{1/2}$  i ono predstavlja vrijeme koje je potrebno da bi došlo do 50%-tne kristalizacije kristalne faze. Koristi se kao mjera brzine kristalizacije.

Vrijednost  $t_{1/2}$  grafički se može odrediti iz grafičkog prikaza ovisnosti relativne kristalnosti o vremenu, a računski se može odrediti iz Avramijevih koeficijenata  $n$  i  $K$  prema sljedećem izrazu:

$$t_{1/2} = \left(\frac{\ln 2}{K}\right)^{1/n} \quad (4)$$

### 2.5.2. Neizotermna kinetika kristalizacije

Za opis kinetike kristalizacije u neizotermnim uvjetima koristi se modificirana Avramijeva jednadžba. Za izabranu brzinu hlađenja, relativna kristalnost  $X_t$  ovisi o temperaturi kristalizacije, te se jednadžba (2) može pisati kao:

$$X_t = \frac{\int_{T_0}^T (dH / dT) dT}{\int_0^\infty (dH / dT) dT} \quad (5)$$

gdje je:  $T$  temperatura kristalizacije,

$T_0$  početna temperatura kristalizacije

$T_\infty$  temperatura na kraju kristalizacije.

Temperatura kristalizacije može se izraziti i vremenom kristalizacije pomoću jednadžbe:

$$t = \frac{T_0 - T_\infty}{\beta} \quad (6)$$

gdje je  $\beta$  brzina hlađenja. Polovično vrijeme kristalizacije  $t_{1/2}$  može se odrediti iz grafičkog prikaza ovisnosti relativne kristalnosti  $X_t$  o vremenu  $t$ . Avramijevi parametri ( $n$  i  $k$ ) mogu se odrediti iz grafičkog prikaza ovisnosti  $\log[-\ln(1 - X_t)]$  o  $\log t$ . Temperatura se u neizotermnim uvjetima kristalizacije kontinuirano mijenja i konstantu stupnja kristalizacije  $k$  treba korigirati prema izrazu: [8]

$$\log k' = \log k / D \quad (7)$$

Za kristalizaciju u neizotermalnim uvjetima  $E_a$  se može odrediti iz promjene kristalizacijskog pika pri temperaturi  $T_p$  s brzinom hlađenja prema Kissingerovu izrazu:

$$\frac{d[\ln(\beta T_p^2)]}{d(1/T_p)} = -\frac{E_a}{R} \quad (8)$$

gdje je  $R$  univerzalna plinska konstanta. Grafički prikazano to je pravac koji pokazuje ovisnost  $\ln(\beta/T_p^2)$  o  $1/T_p$ . [9,10]

Prema Flynn, Wall i Ozawa (FWO) modelu može se procijeniti energija aktivacije mjerenjem različitih temperatura pri različitim brzinama zagrijavanja,  $\beta$  prema sljedećoj jednadžbi:

$$\ln(\beta) = E_a / RT_p \quad (9)$$

iz nagiba pravca ovisnosti  $(\ln \beta)$  i  $(1000/T)$ , očita se  $E_a$ . [11]

### 3. EKSPERIMENTALNI DIO

#### 3.1. Materijali

Materijali koji su korišteni u ovom radu:

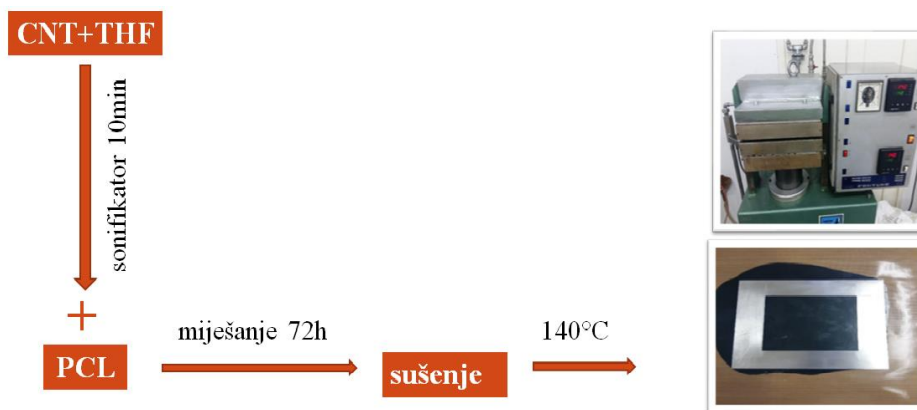
**PCL** – polikaprolakton trgovačkog naziva 2–oxepanone homopolymer, 6-caprolactone polymer (molekulske mase 70 000 – 90 000), gustoće 1,145 g/mL proizvođača ALDRICH Chemistry, Germany

**CNT** – višestijene ugljikove nanocjevčice (MWCNT) promjera 10 – 30 nm, čistoća > 90%, dužine 10 – 30 μm i uz sadržaj COOH od 1,55 mas%, odnosno površinska prekrivenost s obzirom na množinu iznosi 8 – 10%, proizvođača Chengdu Organic Chem. Co., Chinese Academy of Sciences

**THF** – tetrahidrofuran (C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>O<sub>2</sub>) – Lach-Ner, molekulska masa 72,11 g/mol, gustoća 0,89 g/cm<sup>3</sup>, T<sub>v</sub> = 65,0 – 66,65 °C, indeks loma 1,407 – 1,408 g/cm

#### 3.2. Priprava PCL/CNT nanokompozita

PCL/CNT nanokompoziti pripremljeni su otapanjem PCL-a i CNT-a u THF-u u udjelu MWCNT od (0,05 mas%, 0,1 mas%, 0,2 mas%, 0,5 mas%) kako je prikazano na slici 10. U prvom koraku pripreme, MWCNT su dodane u tikvicu u koju je zatim dodano 100 mL THF-a. Sadržaj u tikvici stavljen je na sonifikator 10 min, kako bi se spriječila aglomeracija čestica MWCNT-a. Nakon toga, u tikvicu je dodan PCL, te je stavljena na magnetsku miješalicu gdje se otopina miješala dok se sav PCL nije otopio (72h). Nakon otapanja PCL-a, otopine su se izlile u Petrijeve zdjelice, te su one ostavljene u digestoru sve dok sav THF nije ishlapio. Nakon što je sav THF ishlapio, provedeno je rezanje PCL/CNT nanokompozita na manje komadiće iz kojih su se dobila ispitna tijela prešanjem u kalupu na hidrauličkoj preši Fontune Holland (SRB 140, EC 320x320 NB) (slika 10) pri temperaturi od 140 °C.



**Slika 10.** Shematski prikaz koraka uključenih u pripremu PCL/CNT nanokompozita otapanjem u THF-u.

Nakon pripreme uzoraka provedena je karakterizacija toplinskih svojstava na diferencijalnom pretražnom kalorimetru (DSC analizator Mettler Toledo DSC 822<sup>e</sup>).

### 3.3. Karakterizacija PCL/CNT nanokompozita diferencijalnom pretražnom kalorimetrijom, DSC

DSC analizom određena su toplinska svojstva PCL/CNT nanokompozita. Korišten je Mettler Toledo DSC 822<sup>e</sup> analizator prikazan na slici 11. U aluminijsku posudicu za mjerenje stavlja se oko 10 mg uzorka. Nakon toga, posudica je postavljena u DSC analizator i proveden je ciklus zagrijavanja i hlađenja na slijedeći način:

1. zagrijavanje od 25 °C do 120 °C brzinama zagrijavanja 5, 10, 15, 20 i 25 °C/min
2. držanje uzorka 5 min na temperaturi 120 °C
3. hlađenje uzorka na -100 °C brzinom hlađenja 5, 10, 15, 20 i 25 °C/min
4. zagrijavanje od -100 °C do 120 °C brzinom 5, 10, 15, 20 i 25 °C/min
5. hlađenje uzorka na -100 °C brzinom hlađenja 5, 10, 15, 20 i 25 °C/min
6. zagrijavanje od -100 °C do 120 °C brzinom 5, 10, 15, 20 i 25 °C/min

Uzorak se u drugom koraku drži na temperaturi 5 min kako bi se „zaboravila“ toplinska povijest pripreve uzorka. Iz drugog ciklusa zagrijavanja/hlađenja dobivene su vrijednosti faznih prijelaza i entalpije. Hlađenje je provedeno tekućim dušikom. U komori je korišten inertan plin dušik, brzina protoka bila je 40 mL/min.

Iz vrijednosti očitanih iz DSC krivulja određena je energija aktivacije ( $E_a$ ), polovično vrijeme kristalizacije ( $t_{1/2}$ ), ukupno vrijeme kristalizacije ( $t_u$ ) te postotak kristalnosti ( $\chi_c$ ).  $E_a$  je određena prema Kissinger-ovom i Flynn, Wall, Ozawa (FWO) modelu.



**Slika 11.** DSC instrument Mettler Toledo DSC 822<sup>e</sup>

#### 4. REZULTATI I RASPRAVA

Tehnikom diferencijalne pretražne kalorimetrije provedena su mjerenja čiji je cilj odrediti na koji način dodatak ugljikovih nanocjevčica (CNT) utječe na kinetiku kristalizacije PCL-a. Iz DSC krivulja, pri različitim brzinama hlađenja (5, 10, 15, 20 i 25 °C/min), određene su temperatura taljenja,  $T_m$ , entalpija taljenja,  $\Delta H_m$ , temperatura početka kristalizacije,  $T_{onset}$ , temperatura kristalizacije,  $T_c$  i temperatura kraja kristalizacije,  $T_{endset}$ .

Postotak kristalnosti za čisti PCL i PCL s različitim udjelima CNT-a izračunat je prema izrazu:

$$\chi_c(\%) = \frac{\Delta H_m}{\Delta H_m^{100} (1-w)} * 100 \quad (10)$$

gdje je:

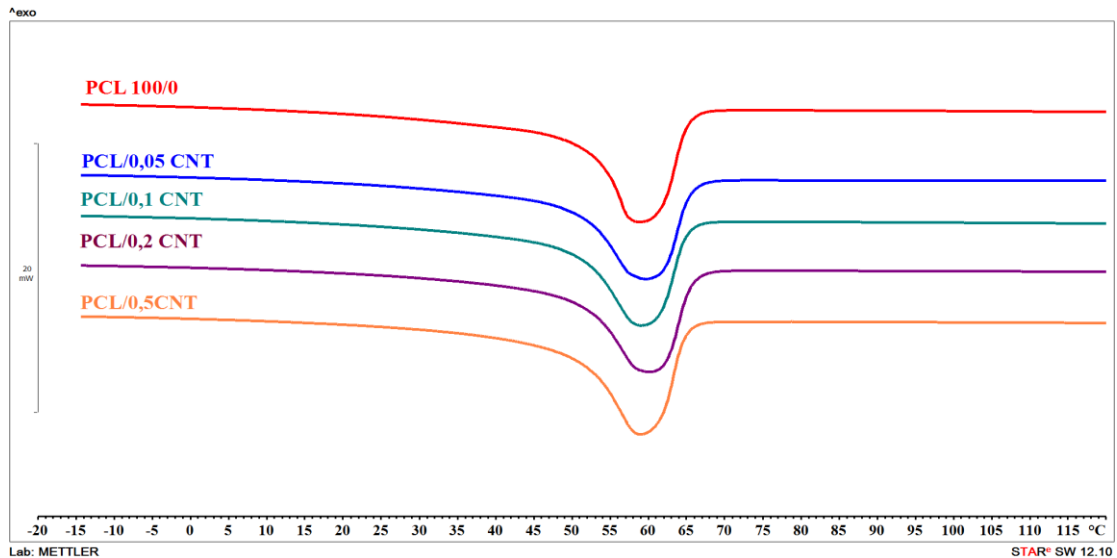
$\Delta H_m$  = entalpija taljenja očitana iz rezultata DSC mjerenja

$\Delta H_m^\circ$  = entalpija taljenja za 100% kristalan PCL

w = maseni udio CNT-a

-entalpija taljenja za PCL iznosi 142 J/g. [12,13]

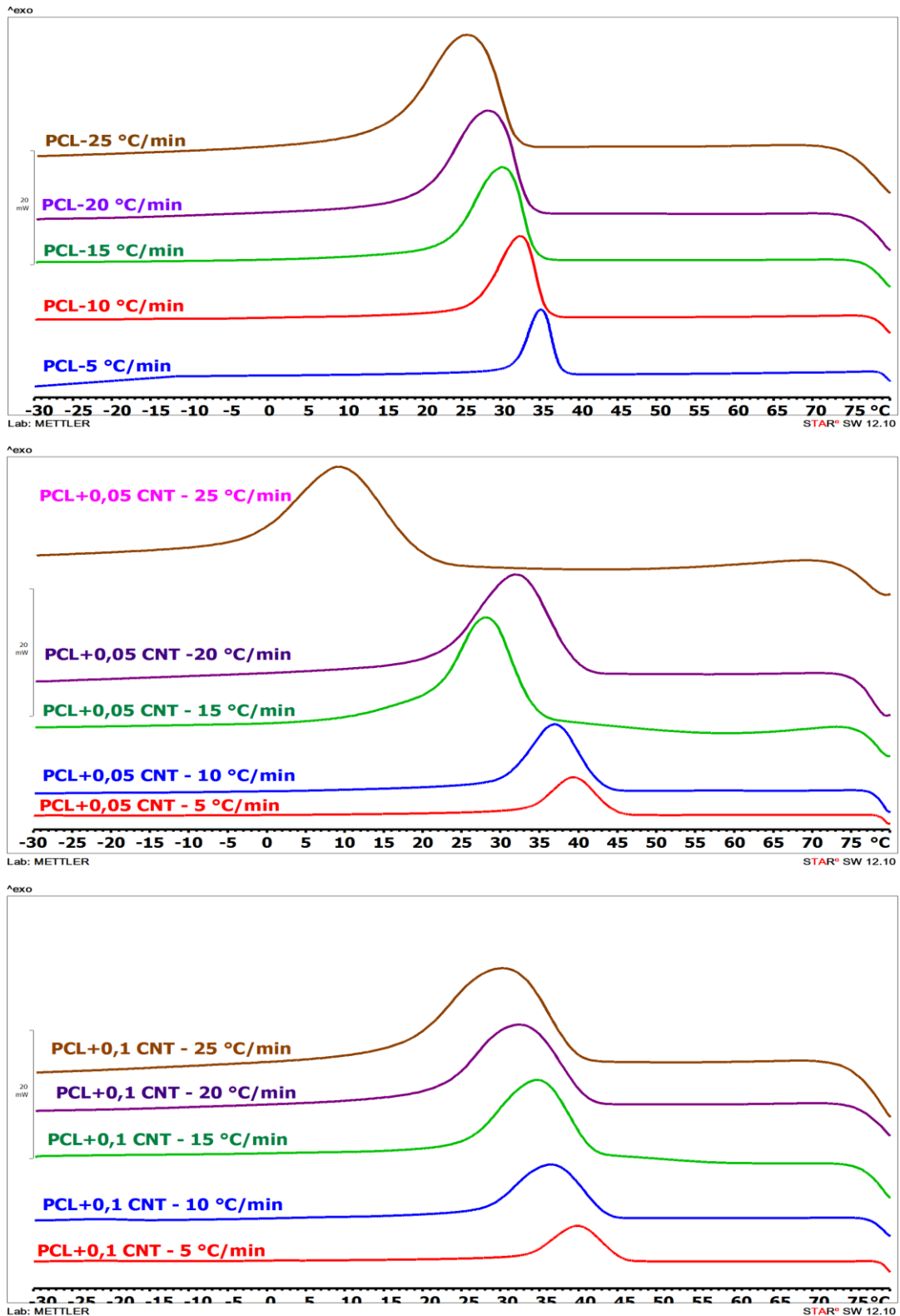
Na slici 12 prikazan je primjer DSC krivulja dobivenih nakon 2. ciklusa zagrijavanja za čisti PCL i PCL/CNT nanokompozite pri brzini zagrijavanja 10°C/min. Na krivulji zagrijavanja PCL-a kao i PCL/CNT nanokompozita dobiven je endotermni prijelaz vezan za taljenje kristalne faze PCL-a iz kojeg je očitana temperatura taljenja  $T_m$  kao i entalpija taljenja za čisti PCL kao i PCL/CNT nanokompozite, očitane vrijednosti prikazane su u tablici 1. Općenito,  $T_m$  kristalastih polimera ovisi o veličini i središnosti kristala. Iz tablice 1 vidljivo je da  $T_m$  čistog PCL-a neznatno raste povećanjem brzine zagrijavanja. Također se i u svim PCL/CNT nanokompozitima  $T_m$  povisuje povećanjem brzine zagrijavanja.



**Slika 12.** DSC krivulje nakon 2.ciklusa zagrijavanja za PCL i PCL/CNT nanokompozite dobivenih pri brzini zagrijavanja 10°C/min.

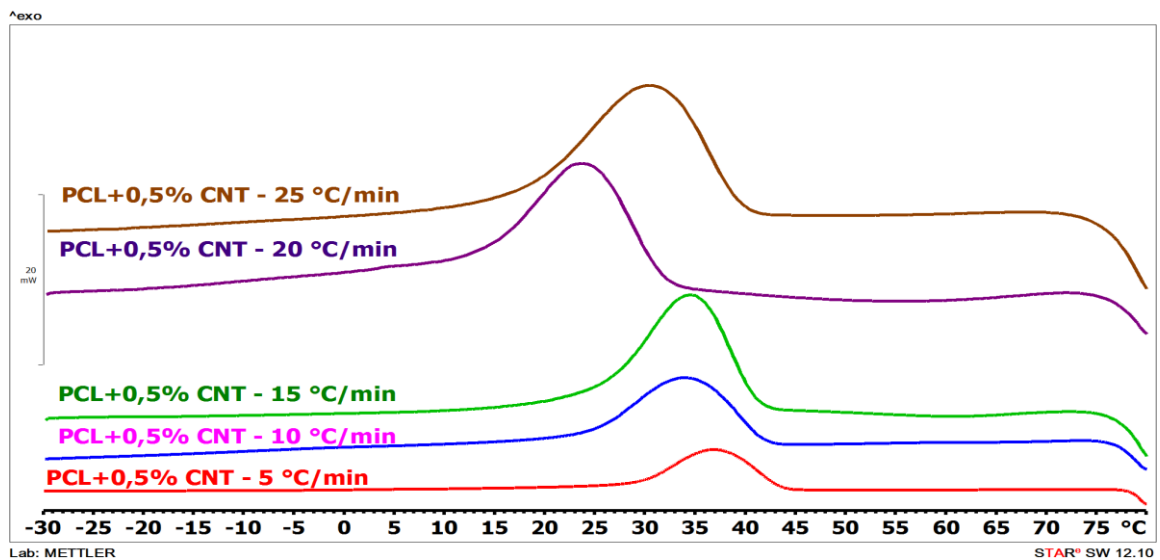
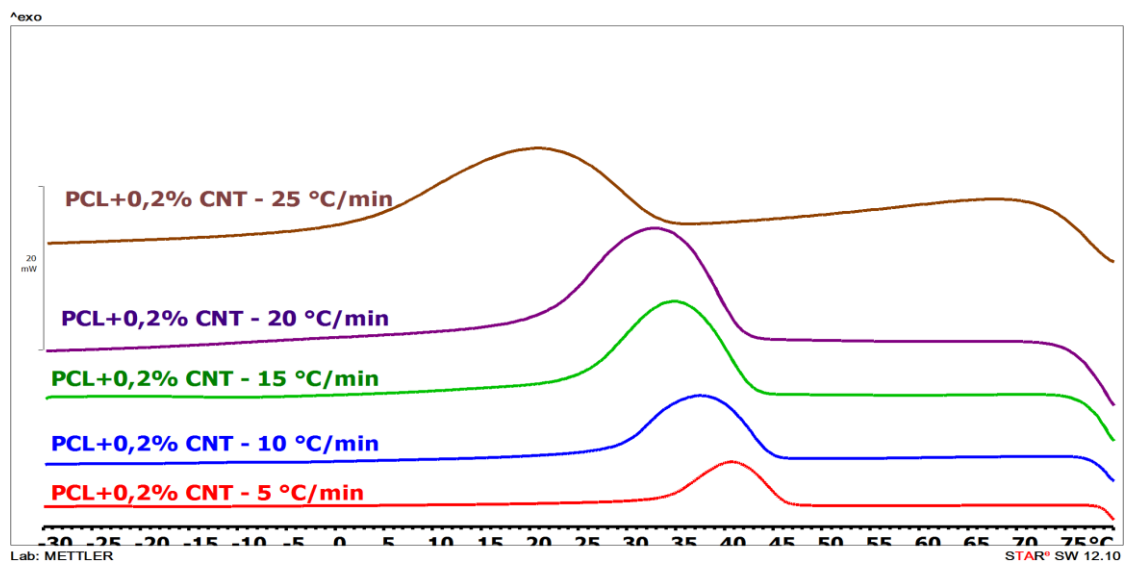
Dodatkom CNT-a u PCL,  $T_m$  za sve PCL/CNT nanokompozite kod svih brzina zagrijavanja ostaje gotovo na istim vrijednostima temperature povećanjem udjela CNT-a u odnosu na čisti PCL. Ovaj rezultat ukazuje da povećanje udjela CNT-a u PCL-u nema utjecaj na  $T_m$  odnosno nema promjene u obliku i veličini kristala PCL-a.

Na slici 13. i 14. prikazane su DSC krivulje čistog PCL-a te PCL/CNT nanokompozita pri različitim brzinama hlađenja. Iz krivulja na slici 13. i 14. vidljivo je da se egzotermni pikovi kristalizacije, povećavanjem brzine hlađenja, pomiču u lijevo prema nižim vrijednostima temperature za svaki uzorak.



**Slika 13.** DSC krivulje nakon 2.ciklusa hlađenja za PCL i PCL/CNT nanokompozite s udjelom 0,05 i 0,1 mas.% CNT pri različitim brzinama zagrijavanja.





**Slika 14.** DSC krivulje nakon 2.ciklusa hlađenja za PCL i PCL/CNT nanokompozite s udjelom 0,2 i 0,5 mas.% CNT pri različitim brzinama zagrijavanja.

**Tablica 1.** Prikaz rezultata dobivenih DSC mjerenjem.

UZORAK	Brzina zagrijavanja, $\beta$ , °C/min				
	5	10	15	20	25
<b>PCL</b>					
$T_{onset}$ , °C	37,6	35,9	34,5	33,8	32,2
$T_c$ , °C	35,4	33,0	30,6	29,0	26,1
$T_{endset}$ , °C	31,7	26,6	23,0	19,6	15,3
$T_m$ , °C	58,1	59,2	59,3	60,8	61,8
$\Delta H_m$ , J/g	65,8	63,28	63,35	62,53	62,09
$\chi_c$ , %	46,34	44,56	44,61	44,04	43,73
<b>PCL+0,05%CNT</b>					
$T_{onset}$ , °C	44,7	42,9	34,7	40,0	20,3
$T_c$ , °C	39,5	37,4	28,6	32,6	9,6
$T_{endset}$ , °C	33,4	30,1	20,4	21,5	3,5
$T_m$ , °C	58,0	58,1	58,5	60,1	61,4
$\Delta H_m$ , J/g	62,56	65,87	63,63	64,00	60,30
$\chi_c$ , %	44,08	46,41	44,83	45,09	42,49
<b>PCL+0,1%CNT</b>					
$T_{onset}$ , °C	45,6	43,7	42,1	41,3	40,1
$T_c$ , °C	40,1	36,6	35,2	32,8	30,6
$T_{endset}$ , °C	33,0	27,6	25,0	21,5	17,0
$T_m$ , °C	58,4	58,3	59,4	60,2	62,2
$\Delta H_m$ , J/g	70,38	62,53	67,02	57,92	63,73
$\chi_c$ , %	49,65	44,11	47,28	40,86	44,96

**Tablica 1 (nastavak).** Prikaz rezultata dobivenih DSC mjerenjem.

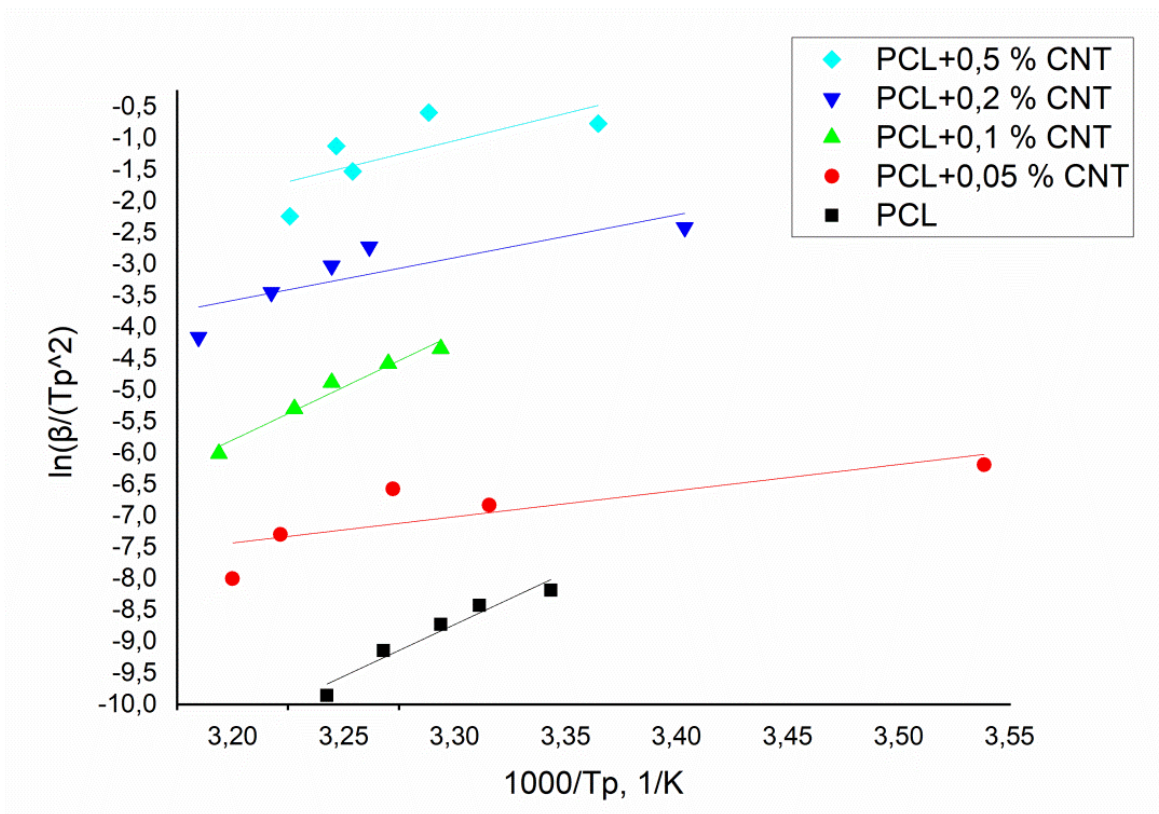
UZORAK	Brzina zagrijavanja, $\beta$ , °C/min				
	5	10	15	20	25
<b>PCL+0,2%CNT</b>					
$T_{onset}$ , °C	46,4	44,9	43,1	42,1	33,5
$T_c$ , °C	41,0	37,8	35,2	33,2	20,8
$T_{endset}$ , °C	33,4	28,5	24,4	20,5	1,6
$T_m$ , °C	58,3	60,5	59,7	61,3	61,8
$\Delta H_m$ , J/g	67,55	55,37	65,77	67,65	61,08
$\chi_c$ , %	47,67	39,07	46,41	47,74	43,10
<b>PCL+0,5%CNT</b>					
$T_{onset}$ , °C	43,6	42,0	41,4	32,3	40,0
$T_c$ , °C	37,0	34,1	35,0	24,2	31,1
$T_{endset}$ , °C	28,9	23,5	25,2	12,1	16,9
$T_m$ , °C	56,6	58,3	59,2	60,8	61,8
$\Delta H_m$ , J/g	55,93	55,91	57,61	50,07	54,73
$\chi_c$ , %	39,59	39,57	40,77	35,44	38,74

Neizotermne temperature kristalizacije: početna temperatura kristalizacije ( $T_{onset}$ ), krajnja temperatura kristalizacije ( $T_{endset}$ ) i temperatura kristalizacije u vrhu egzoternog pika ( $T_c$ ) određene su iz DSC krivulja prikazanih na slici 13 i 14, a rezultati su prikazani u tablici 1. Jasno je da se povećanjem brzine hlađenja sve navedene temperature vezane za kristalizaciju pomiču na niže temperature. Prema tome što je niža brzina hlađenja, to prije počinje kristalizacija. Iz tablice 1 vidljivo je da svi PCL/CNT nanokompoziti osim nanokompozita s udjelom 0,5 mas. % CNT imaju višu temperaturu kristalizacije  $T_c$  od čistog PCL-a povećanjem udjela CNT-a pri svim brzinama hlađenja. Ovo ponašanje može se objasniti heterogenim učinkom nukleacije CNT-a. Naime, rastaljeni kristali u lancu PCL-a vežu se na površinu krutih nanocijevi, što dovodi do kristalizacije PCL-a na višoj temperaturi.

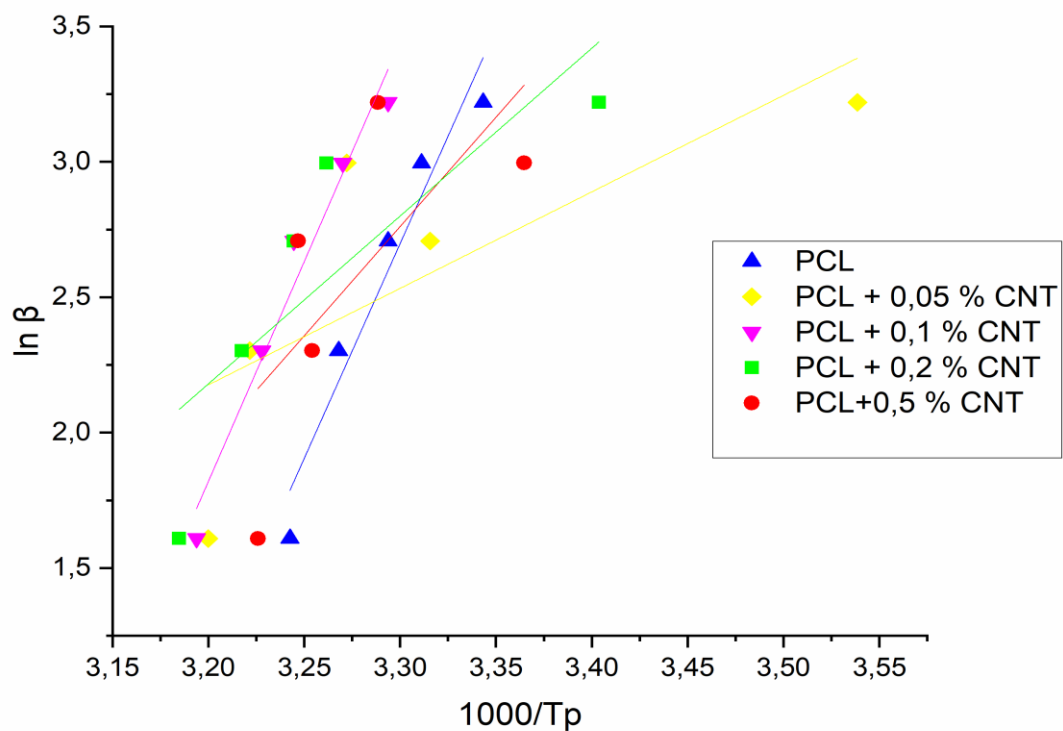
Iz vrijednosti toplina taljenja ( $\Delta H_m$ ) dobivenih iz DSC krivulja i topline taljenja 100 % kristalnog PCL-a izračunat je postotak kristalnosti,  $\chi_c$ , čistog PCL-a i PCL/CNT

nanokompozita s različitim udjelom CNT-a preko izraza (10). Dobivene vrijednosti  $\chi_c$  prikazane su u tablici 1. Vidi se da povećavanjem brzine hlađenja, dolazi do smanjenja postotka kristalnosti. To se može objasniti time da brže hlađenje može potaknuti bržu nukleaciju, ali može i ograničiti rast tih kristala na način da se kristali ne stignu dovoljno razviti pri nižim temperaturama i to rezultira smanjenjem postotka kristalizacije. Općenito je za očekivati kod polimer/CNT kompozite da se stupanj kristalnosti polimera povećava zbog nukleacijskog učinka CNT-a. Međutim, utjecaj CNT-a na stupanj kristalnosti polimera ne mora uvijek djelovati kao centar nukleacije. Postoje slučajevi u kojima se  $\chi_c$  polimera povećava dodatkom CNT-a, na primjer u kompozitima poli(vinil alkohola) ili poli(etilen oksida). [14-16] Postoje također istraživanja provedena s PE/PP kompozitima u koje su dodane CNT gdje dolazi do smanjenja  $\chi_c$ . [17-19] Kao što se može vidjeti iz tablice 1, rezultati dobiveni za  $\chi_c$  ovise o udjelu CNT-a. Vidljivo je da kod manjih udjela CNT-a (0,05-0,2 mas % CNT-a) dolazi do porasta  $\chi_c$  dok kod udjela od 0,5 mas % CNT-a dolazi do smanjenja  $\chi_c$ . To može se objasniti činjenicom da u procesu kristalizacije polimera najprije dolazi do procesa nukleacije, a zatim do rasta kristala. Prema tome mali udio CNT-a u PCL-u dovodi do brzog rasta nukleacijskih mjesta, kao i do porasta brzine nukleacije i time kristalnosti. Obrnuto, kod većeg udjela CNT-a u PCL-u dolazi do sporog rasta nukleacije te time i kristalizacije. Nadalje, umrežena struktura CNT-a ograničava pokretljivost polimernih lanaca što ograničava pravilan rast nastalih kristala uslijed čega dolazi do smanjenja ukupne kristalnosti.

Energija aktivacije ( $E_a$ ) određena je pomoću dva modela: Kissinger-ovog modela te Flynn, Wall, Ozawa (FWO) modela. Kombinacijom brzine hlađenja i temperature maksimuma kristalizacije (temperatura u piku,  $T_p$ ) dobije se izraz za Kissinger-ov model (8). Crtanjem grafa (slika 15.) koji prikazuje ovisnost  $\ln\left(\frac{\beta}{T_p^2}\right)$  o  $1000/T_p$  dobije se gotovo linearna ovisnost (uz prisutna odstupanja) iz čijih se nagiba očita energija aktivacije čistog PCL-a i PCL/CNT nanokompozita. Grafičko određivanje  $E_a$  prema FWO modelu (9) određuje se na sličan način crtanjem grafa (slika 16.) koji prikazuje ovisnost  $\ln \beta$  o  $1000/T_p$ . Dobivene vrijednosti energija aktivacije sumirane su u tablici 2.



**Slika 15.** Grafički prikaz Kissinger-ovog modela za određivanje  $E_a$ .



**Slika 16.** Grafički prikaz FWO modela za određivanje  $E_a$ .

Općenito je energija aktivacija ( $E_a$ ) energija potrebna za prijenos molekula iz rastaljenog stanja do ponovne kristalizacije rastaljenih molekula. Općenito, energija aktivacije ( $E_a$ ) značajno ovisi o udjelu CNT-a.

**Tablica 2.** Vrijednosti  $E_a$  dobivene Kissingerovim i FWO modelom.

UZORAK	$E_a$ , J/g	
	Kissingerov model	FWO model
PCL	16,48	15,87
PCL+0,05%CNT	4,16	3,57
PCL+0,1%CNT	16,98	16,36
PLC+0,2%CNT	6,87	6,26
PCL+0,5%CNT	8,70	8,09

Kako je vidljivo iz tablice 2,  $E_a$  dobivena prema Kissingerov-ovom modelu kao i FWO-ovom modelu pokazuje manje vrijednosti za PCL/CNT nanokompozite u odnosu na čisti PCL, osim za udio CNT-a od 0,1 mas. %. Povećanje udjela CNT ne pokazuje odgovarajući trend smanjenja  $E_a$ . Dobiveni rezultati mogu se objasniti time što se povećanjem udjela CNT-a u PCL-u kao prvo ograničava prijenos molekula, a kao drugo veći udio CNT uzrokuje heterogenu nukleaciju polimera tako da se  $E_a$  PCL/CNT nanokompozita smanjuje u odnosu na čisti PCL.

Polovično ( $t_{1/2}$ ) i ukupno ( $t_{krist.}$ ) vrijeme kristalizacije za PCL i PCL/CNT nanokompozite pri različitim brzinama hlađenja izračunato je preko izraza (11) odnosno (12), a izračunate vrijednosti su prikazane u tablici 3. Polovično vrijeme kristalizacije predstavlja vrijeme koje je potrebno da bi došlo do 50%-tne kristalizacije kristalne faze. Koristi se kao mjera brzine kristalizacije.

$$t_{1/2} = \frac{T_{onset} - T_c}{\beta} \quad (11)$$

$$t_{krist.} = \frac{T_{onset} - T_{endset}}{\beta} \quad (12)$$

Vrijednosti  $t_{1/2}$  navedene su u tablici 3. može se vidjeti da se vrijednosti  $t_{1/2}$  za čisti PCL i PCL/CNT nanokompozite smanjuju s porastom brzine hlađenja što pokazuje da što je veća brzina hlađenja, potrebno je kraće vrijeme za dovršetak procesa kristalizacije. Kraće vrijeme  $t_{1/2}$  predstavlja bržu kristalizaciju i obrnuto duže vrijeme  $t_{1/2}$  predstavlja sporiju kristalizaciju. Povećanjem udjela CNT-a dolazi do porasta  $t_{1/2}$  na svim brzinama hlađenja. S obzirom da je vrijeme kristalizacije veće, ukupni proces kristalizacije odnosno rast kristala u prisutnosti CNT-a trajat će duže. Isti zaključci mogu se donijeti i za ukupno vrijeme kristalizacije koje raste povećanjem udjela CNT-a i više je u odnosu na čisti PCL.

**Tablica 3.** Polovično i ukupno vrijeme kristalizacije PCL i PCL/CNT nanokompozita pri različitim brzinama hlađenja.

UZORAK	Brzina hlađenja, $\beta$ , °C/min				
	5	10	15	20	25
PCL					
$t_{1/2}$ , min	0,44	0,29	0,26	0,24	0,24
$t_{krist.}$ , min	1,18	0,93	0,77	0,71	0,68
PCL+0,05%CNT					
$t_{1/2}$ , min	1,04	0,55	0,41	0,37	0,43
$t_{krist.}$ , min	2,26	1,28	0,95	0,93	0,95
PCL+0,1%CNT					
$t_{1/2}$ , min	1,10	0,71	0,46	0,43	0,38
$t_{krist.}$ , min	2,52	1,61	1,14	0,99	0,92
PCL+0,2%CNT					
$t_{1/2}$ , min	1,08	0,71	0,53	0,45	0,51
$t_{krist.}$ , min	2,60	1,64	1,25	1,08	1,28
PCL+0,5%CNT					
$t_{1/2}$ , min	1,32	0,79	0,43	0,41	0,36
$t_{krist.}$ , min	2,94	1,85	1,08	1,01	0,92

## 5. ZAKLJUČAK

U ovom radu istražen je utjecaj višestjenih ugljikovih nanocjevčica (eng. *multiwalled carbon nanotubes*, MWCNT) na proces neizotermne kristalizacije PCL/CNT nanokompozita s različitim udjelom CNT.

Temperatura taljenja,  $T_m$ , za PCL i PCL/CNT nanokompozite neznatno raste povećanjem brzine zagrijavanja, ali ostaje gotovo na istim vrijednostima povećanjem udjela CNT-a u PCL/CNT nanokompozita.

Temperatura kristalizacije,  $T_c$ , smanjuje se povećanjem brzine hlađenja. Povećanjem udjela CNT-a  $T_c$  u PCL/CNT nanokompozitima raste (osim kod nanokompozita s udjelom CNT-a od 0,5 mas.%) na svim brzinama zagrijavanja. Dodatak CNT-a ubrzava mehanizam nukleacije i rast kristala PCL-a.

Mala količina CNT-a povećava  $\chi_c$  u PCL-u uslijed promjene mehanizma nukleacije i rasta kristala.

$E_a$  neizotermne kristalizacije je veća za čisti PCL u odnosu na PCL/CNT nanokompozite kod kojih  $E_a$  pada- heterogena nukleacija

Polovično vrijeme kristalizacije ( $t_{1/2}$ ) kao i ukupno vrijeme kristalizacije ( $t_{\text{krist.}}$ ) smanjuje se porastom brzine hlađenja, ali raste dodatkom i povećanjem udjela CNT-a što ukazuje na duže vrijeme rasta kristala.



## 6. POPIS SIMBOLA

CNT - ugljikove nanocjevčice

$dH/dt$  - brzina promjene topline

DSC - diferencijalna pretražna kalorimetrija

$E_a$  - energija aktivacije, J/mol

FWO - Flynn, Wall, Ozawa model

$k$  - Avramijeva konstanta brzine kristalizacije

MWCNT - eng. multi-walled, višestijene

$n$  - Avramijev eksponent

PCL - polikaprolakton

PE/PP - polietilen/polipropilen

$R$  - opća plinska konstanta, J/mol K

SWCNT - eng. *single-walled*, jednostijene

$T$  - temperatura kristalizacije, K

$T_c$  - temperatura kristalizacije, °C

$T_g$  - temperatura staklastog prijelaza, °C

THF - tetrahidrofuran

$T_m$  - temperatura taljenja, °C

$t_u$  - ukupno vrijeme kristalizacije, min

$t_0$  - vrijeme početka kristalizacije, min

$T_0$  - početna temperatura kristalizacije, K

$t_\infty$  - vrijeme završetka kristalizacije, min

$T_\infty$  - temperatura na kraju kristalizacije, K

$t_{1/2}$  - polovično vrijeme kristalizacije, min

$\Delta c_p$  - specifični toplinski kapacitet, J/kg K

$\Delta H_c$  - entalpija kristalizacije, J/mol

$\Delta H_m$  - entalpija taljenja, J/mol

$\Delta H_t$  – toplina potrebna za kristalizaciju u vremenu t, J/mol

$\Delta H_\infty$  - ukupna toplina potrebna za proces kristalizacije, J/mol

$\beta$  - brzina zagrijavanja, °C/min

w - maseni udio, %

$\chi_c$  - postotak kristalnosti, %

## 7. LITERATURA

- [1] Ivanković, M., Polimerni nanokompoziti, ISSN 0351-1871, **28** (2007) 156-167.
- [2] Wurm, A., Zhuravlev, E., Eckstein, K., Jehnichen, D., Pospiech, D., Androsch, R., Wunderlich, B., Schick, C., Crystallization and homogeneous nucleation kinetics of Poly( $\epsilon$ -caprolactone) (PCL) with different molar masses, [Crystallization and Homogeneous Nucleation Kinetics of Poly\( \$\epsilon\$ -caprolactone\) \(PCL\) with Different Molar Masses | Macromolecules \(acs.org\)](#) (Pristup 10.07.2023.)
- [3] Christen-Odile, M., Vercesi, F., Polycaprolactone: How a well-known and futuristic polymer has become an innovative collagen-stimulator in esthetics, [Polycaprolactone: How a Well-Known and Futuristic Polymer Has Become an Innovative Collagen-Stimulator in Esthetics - PMC \(nih.gov\)](#) (Pristup 17.07.2023.)
- [4] [File:PCL chemical struc.svg - Wikimedia Commons](#) (Pristup 17.07.2023.)
- [5] [Synthesis of PCL by radical ring opening polymerization. \(see Agarwal... | Download Scientific Diagram \(researchgate.net\)](#) (Pristup 17.07.2023.)
- [6] Berger, M., Carbon nanotubes – what they are, how they are made, what they are used for, [Carbon nanotubes – what they are, how they are made, what they are used for \(nanowerk.com\)](#)
- [7] Govorčin Bajsić, E., Struktura i svojstva polimernih materijala, 3.predavanje, FKIT, Zagreb, (2023.)
- [8] Govorčin Bajsić, E., Polimerne mješavine, Zavod za polimerno inženjerstvo i organsku kemijsku tehnologiju, FKIT, Zagreb, (2012.)
- [9] Kissinger H.,E., Variation of peak temperature with heating rate in different thermal analysis. Journal of Research of the National Bureau of Standards. 1956;57 (4): 217-221.
- [10] Kissinger, H.,E., Reaction Kinetics in Differential Thermal Analysis, Anal. Chem. 29, 11 (1957.) 1702-1706.
- [11] Pielichowski, K., Czub, P., Pielichowski, J., The kinetics of cure of epoxides and related sulphur compounds studied by dynamic DSC, Polymer 41 (2000.) 4281-4388
- [12] Tsuji H, Ishizaka T., Porous biodegradable polyesters, 3a preparation of porous poly( $\epsilon$ -caprolactone) films from blends by selective enzymatic removal of poly(L-lactide), Macromol Biosci 2001;1:59-65.
- [13] Crescenzi V, Manzini G, Galzolari G, Borri C, Thermodynamics of fusion of poly- $\beta$ -propiolactone and poly- $\epsilon$ -caprolactone. Comparative analysis of the melting of aliphatic polylactone and polyester chains. Eur Polym J 1972;8:449-63.
- [14] Cadek M, Coleman JN, Ryan KP, Nicolosi V, Bister G, Fonseca A, *et al*, Reinforcement of Polymers with Carbon Nanotubes: The Role of Nanotube Surface Area *Nano Lett.* 4, 2004 353-356.
- [15] Minus ML, Chae HG and Kumar S, Single wall carbon nanotube templated oriented crystallization of poly(vinyl alcohol). *Polymer* 47, 2006, 3705 -3710.

- [16] Herrero CR, Morales B and Acosta JL, *J Appl Polym Sci* . Compatibilization of semicrystalline polymeric alloys through sepiolite addition 51, 1994, 1189-1197.
- [17] Leelapornpisit W, Ton-That MT, Perrin-Sarazin F, Cole KC, Denault J and Simard B, Effect of carbon nanotubes on the crystallization and properties of polypropylene *J Polym Sci B: Polym Phys* **43**, 2005:2445-2453.
- [18] McNally T, Potschke P, Halley P, Murphy M, Martin D, Bell SEJ, *et al*, Polyethylene multiwalled carbon nanotube composites, *Polymer* **46**, 2005, 8222-8232.
- [19] Xie XL, Aloys K, Zhou XP and Zeng FD, *J Therm Anal Calorim*, Ultrahigh Molecular mass Polyethylene/ Carbon Nanotube Composites Crystallization and melting properties, **74**, 2003, 317-323.