

# Mehanička i električna svojstva PE/MWCNT nanokompozita

---

**Stančić, Nina**

**Undergraduate thesis / Završni rad**

**2016**

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

*Permanent link / Trajna poveznica:* <https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:149:751386>

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

*Download date / Datum preuzimanja:* **2024-11-25**



*Repository / Repozitorij:*

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



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU  
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE  
SVEUČILIŠNI PREDDIPLOMSKI STUDIJ

Nina Stančić

MEHANIČKA I ELEKTRIČNA SVOJSTVA  
PE/MWCNT NANOKOMPOZITA

ZAVRŠNI RAD

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

Članovi ispitnog povjerenstva:

Prof. dr. sc. Sanja Lučić Blagojević

Prof. dr. sc. Mirela Leskovic

Doc. dr. sc. Marijana Kraljić Roković

Zagreb, rujan 2016.

*Od srca se zahvaljujem svojoj mentorici prof. dr. sc. Sanji Lučić Blagojević na mentorstvu, stručnim i nesebičnim savjetima, strpljenju i neizmjerne pomoći u izradi završnog rada.*

*Zahvaljujem se mojoj obitelji što mi je omogućila studiranje i na neizmjerne podršci i strpljenju.*

## SAŽETAK

Polimerni kompoziti istražuju se u svrhu dobivanja materijala poboljšanih svojstava u odnosu na klasične polimerne materijale. Ugljikove nanocjevčice koriste se kao nanopunilo polimernim matricama u svrhu poboljšanja fizičkih i mehaničkih svojstava. U ovom radu cilj je bio istražiti utjecaj ugljikovih nanocjevčica na mehanička i električna svojstva polietilena visoke gustoće (PE-HD) i polietilena niske gustoće (PE-LD).

Uzorci polimernih matrica, nanokompozita PE-HD+MWCNT i PE-LD+MWCNT pripremljeni su ekstrudiranjem na dvopužnom ekstruderu te zatim prešanjem na laboratorijskoj hidrauličkoj preši. Uzorci su sadržavali od 0-5 mas. % nanopunila MWCNT. Morfologija polimernih matrica i nanokompozita istraživana je optičkom polarizacijskom mikroskopijom. Mehanička svojstva određena su na univerzalnoj mehaničkoj kralnici testom jednoosnog istezanja i testom relaksacije naprežanja. Električna svojstva određena su metodom četiri kontakta.

Rezultati optičke polarizacijske mikroskopije pokazali su da je nanopunilo bolje raspodijeljeno u PE-LD polimernoj matrici u odnosu na PE-HD matricu. Na osnovi dobivenih rezultata tijekom ovog istraživanja može se zaključiti da raspodijeljenost punila u polimernoj matrici i stupanj kristalnosti utječu na mehanička svojstva nanokompozita.

Rezultati testa jednoosnog istezanja pokazali su da se dodatkom MWCNT u PE-HD matricu znatnije poboljšavaju modul elastičnosti, dok je kod velikih deformacija poboljšanje prekidnih karakteristika izraženije za matricu PE-LD.

Prekidna čvrstoća ( $\sigma_B$ ) znatnije se poboljšava dodatkom punila u PE-LD matricu nego PE-HD matricu. U sustavima s PE-LD matricom bolja je raspodijeljenost punila u matrici što omogućuje bolji prijenos naprežanja kroz sustav i poboljšanje prekidne čvrstoće.

Prekidno istezanje ( $\epsilon_B$ ) za sustave PE-HD+MWCNT smanjuje se dodatkom punila jer raste stupanj kristalnosti i istezanje materijala se smanjuje. Za sustave PE-LD+MWCNT prekidno istezanje ( $\epsilon_B$ ) dodatkom punila se povećava jer se smanjuje stupanj kristalnosti odnosno povećava udio amorfne faze koja omogućuje istezanje.

Nanokompozitni sustavi PE-HD+MWCNT s 3 mas. % i 4 mas. % MWCNT ostvarili su specifičnu vodljivost jer su tijekom kristalizacije koncentrirali punilo te se time stvorila mreža povezanih MWCNT koja omogućuje vodljivost nanokompozita. U ostalim sustavima stvorili su se nepovezani agregati punila te se kroz takve sustave ne može ostvariti vodljivost. Nanokompoziti PE-HD+3 mas. % MWCNT imaju potencijalnu primjenu kao antistatički

materijal, a PE-HD+4 mas. % MWCNT nanokompoziti primjenu kao antistatički materijal i za elektrostatsko bojanje.

**Ključne riječi:** polietilen visoke gustoće (PE-HD), polietilen niske gustoće (PE-LD), višestijene ugljikove nanocjevčice (MWCNT), PE-HD+MWCNT i PE-LD+MWCNT nanokompoziti, morfologija, mehanička svojstva, električna svojstva.

## ABSTRACT

Polymer composites are largely explored in order to obtain materials with improved properties compared to conventional polymeric materials. Carbon nanotubes are used as nanofiller in polymer matrices to improve physical and mechanical properties. The objective of this study was to determine influence of carbon nanotubes on mechanical and electrical properties of polyethylene high density (PE-HD) and polyethylene low density (PE-LD).

Samples of polymer matrix, nanocomposites PE-HD+MWCNT and PE-LD+MWCNT were prepared by extrusion on a twin-screw extruder and then pressed on a laboratory hydraulic press. Samples contained 0-5 wt. % MWCNT filler. The morphology of the polymer matrix and nanocomposites was investigated with the optical polarization microscopy. The mechanical properties were determined on the universal mechanical testing machine with tensile test and stress relaxation test. Electrical properties were determined by measuring the resistance by four probes.

Results of the optical polarization microscopy showed that the nanofiller is better distributed in the PE-LD polymer matrix than in the PE-HD matrix. Based on the results obtained during this study it can be concluded that distribution of filler in a polymer matrix and the degree of crystallinity affect the mechanical properties of the nanocomposites.

Results of the tensile test showed that the addition of MWCNT in PE-HD matrix significantly improves the elasticity modul, while at large deformations improvement of the breaking characteristics is more pronounced for the PE-LD matrix.

Tensile stress ( $\sigma_B$ ) is significantly improved with the addition of fillers in PE-LD matrix than PE-HD matrix. In systems with PE-LD matrix distribution of the filler in the matrix is better which allows better transfer of strain through the system and improve the tensile stress.

Tensile strain ( $\epsilon_B$ ) for nanocomposites PE-HD+MWCNT is reduced by adding fillers because the degree of crystallinity is increasing and strain in the material is reduced. For nanocomposites PE-LD+MWCNT tensile strain ( $\epsilon_B$ ) increases with the addition of fillers because the degree of crystallinity is reducing and the proportion of amorphous phase increases which allows stretching.

Nanocomposite systems PE-HD+MWCNT with 3 wt. % and 4 wt. % MWCNT achieved specific conductivity because during crystallization they concentrated filler and thus create a network of connected MWCNT that allows conductivity of nanocomposites. The

other systems created unconnected aggregates of fillers so through such systems conductivity can not be achieved. Nanocomposites PE-HD+ 3 wt. % MWCNT have potential use as an anti-static material and PE-HD+ 4 wt. % MWCNT nanocomposites application as an anti-static material for electrostatic painting.

**Keywords:** high density polyethylene (HDPE), low density polyethylene (LD-PE), multiwalled carbon nanotubes (MWCNT), PE-HD+MWCNT and PE-LD+MWCNT nanocomposites, morphology, mechanical properties, electrical properties.

# SADRŽAJ

<b>1.</b>	<b>UVOD</b> .....	<b>1</b>
<b>2.</b>	<b>TEORIJSKI DIO</b> .....	<b>2</b>
	<b>2.1</b> Podjela polimernih materijala .....	<b>2</b>
	<b>2.2.</b> Struktura polimernih molekula (konformacija i konfiguracija) .....	<b>7</b>
	<b>2.2.1.</b> Konfiguracija makromolekule .....	<b>7</b>
	<b>2.2.2.</b> Konformacija makromolekule .....	<b>9</b>
	<i>2.2.2.1. Statističke, savitljive konformacije</i> .....	<b>10</b>
	<i>2.2.2.2. Ukružene, nesavitljive konformacije</i> .....	<b>11</b>
	<b>2.3.</b> Nadmolekulna struktura polimera .....	<b>11</b>
	<b>2.3.1.</b> Amorfni polimeri .....	<b>12</b>
	<b>2.3.2.</b> Kristalni i kristalasti polimeri .....	<b>12</b>
	<b>2.4.</b> Fazni prijelazi polimernih molekula .....	<b>14</b>
	<b>2.4.1.</b> Fizička i fazna stanja polimera .....	<b>14</b>
	<b>2.4.2.</b> Deformacijska stanja polimera .....	<b>15</b>
	<b>2.4.3.</b> Temperature prijelaza .....	<b>16</b>
	<b>2.4.4.</b> Utjecaj stupnja urednosti strukture i umreženosti polimera na deformacijska stanja .....	<b>18</b>
	<b>2.5.</b> Mehanička svojstva polimera .....	<b>19</b>
	<b>2.5.1.</b> Plastična, elastična i viskoelastična deformacija .....	<b>20</b>
	<b>2.5.2.</b> Ovisnost rastezno naprežanje – istežanje .....	<b>21</b>
	<i>2.5.2.1. Čimbenici koji utječu na rastezna svojstva polimera</i> .....	<b>25</b>
	<b>2.5.3.</b> Relaksacijska svojstva .....	<b>27</b>
	<i>2.5.3.1. Relaksacija naprežanja</i> .....	<b>27</b>
	<b>2.6.</b> Polietilen .....	<b>28</b>
	<b>2.7.</b> Ugljikove nanocjevčice .....	<b>30</b>
	<b>2.8.</b> Polimerni nanokompoziti .....	<b>31</b>
	<b>2.8.1.</b> Mehanička svojstva nanokompozita .....	<b>35</b>
	<b>2.8.2.</b> Električna svojstva nanokompozita .....	<b>37</b>



<b>3.</b>	<b>EKSPERIMENTALNI DIO</b> .....	41
	<b>3.1. Materijali</b> .....	41
	<b>3.2. Priprava uzoraka</b> .....	41
	<b>3.3. Optička polarizacijska mikroskopija</b> .....	42
	<b>3.4. Određivanje rasteznih svojstava polimera</b> .....	43
	<b>3.5. Određivanje relaksacijskih svojstava testom relaksacije naprežanja...</b>	43
	<b>3.6. Određivanje električnih svojstava</b> .....	44
<b>4.</b>	<b>REZULTATI I RASPRAVA</b> .....	46
	<b>4.1 Optička polarizacija</b> .....	46
	<b>4.2. Mehanička svojstva PE/MWCNT nanokompozita</b> .....	48
	<b>4.2.1. Rastezna svojstva</b> .....	48
	<b>4.2.2. Relaksacijska svojstva</b> .....	53
	<b>4.3. Električna svojstva nanokompozita</b> .....	57
<b>5.</b>	<b>ZAKLJUČCI</b> .....	59
<b>6.</b>	<b>LITERATURA</b> .....	61

## 1. UVOD

Polimeri su makromolekulni spojevi sastavljeni od velikog broja istovrsnih ponavljanih jedinica, tj. atomskih skupina povezanih kemijskim (kovalentnim) vezama. Strukturne jedinice koje se ponavljaju nazivaju se ponavljane jedinice ili meri.

Prema podrijetlu polimeri se dijele na prirodne (celuloza, škrob, kaučuk i sl.) i sintetske polimeri. Pretežito su organskog podrijetla i sastoje se uglavnom od ugljika, vodika, kisika, dušika i sl.

Makromolekule polimera mogu biti linearne, granate ili umrežene strukture. Oblik molekule određen je prostornim razmještajem atoma. Polimeri tvore posebne, nadmolekulne strukturne oblike različitih stupnjeva sredenosti. S obzirom na nadmolekulnu strukturu polimeri mogu biti: amorfni (odsutnost bilo kojeg pravilnog poretka molekule i potpuno nesređena struktura), kristalni (sređene strukture, tj. dolazi do ponavljanja određenog strukturnog trodimenzijskog motiva), kristalasti (sastavljeni od kristalnih i amorfnih područja, tj. područja s uređenim i savijenim lancima i područja s nasumce zapletenim lancima), kapljeviti kristalni.

Polimerni nanokompoziti su sustavi koji se sastoje od polimerne matrice (kontinuirane faze) i punila (diskontinuirane faze). Punilo mora imati najmanje jednu dimenziju reda veličine nanometra. Svojstva nanokompozita ovise o svojstvima polimerne matrice, udjelu i vrsti punila, veličini i raspodjeli punila, obliku čestica, specifičnoj površini punila, te o interakcijama koje se uspostavljaju na međupovršini matrica/punilo. Punila također mogu značajno utjecati na morfologiju i kristalnost polimerne matrice, a samim time i na konačna svojstva materijala.

Ugljikove nanocjevčice su skupina molekula izgrađenih od ugljikovih atoma koji su poredani u obliku heksagona i smotani u cilindrične oblike. Promjer ugljikovih nanocjevčica je reda veličine do nekoliko nanometara, a duljina im može dosegnuti i centimetar.<sup>1</sup> Ovisno o kiralnosti, odnosno načinu kako su smotane, nanocjevčice imaju različita mehanička i električna svojstva. Nanocjevčice mogu biti jednostijene i višestijene. Ugljikove nanocjevčice s više stijenki (MWCNT) sastoje se od dva ili više koncentričnih cilindričnih slojeva grafena koaksijalno smještenih oko centralne šupljine.<sup>2</sup>

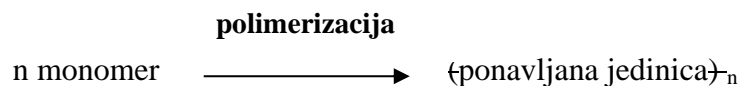
Cilj ovog završnog rada bio je istražiti utjecaj dodatka višestijenih ugljikovih nanocjevčica (MWCNT) na mehanička i električna svojstva polietilena niske gustoće (PE-LD) i polietilena visoke gustoće (PE-HD).

## 2. TEORIJSKI DIO

### 2.1. Podjela polimernih materijala<sup>3,4</sup>

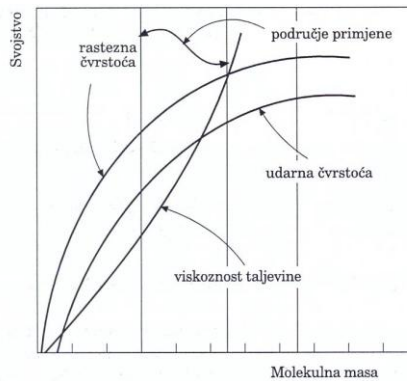
Makromolekule su kemijski spojevi vrlo velikih relativnih molekularnih masa u rasponu od nekoliko tisuća do nekoliko milijuna, te su i njihove dimenzije također vrlo velike, promjera od 10 do 1000 nm, pa ulaze u područje koloidnog razdjeljenja tvari. Velika većina makromolekula sastavljena je od istovrsnih ponavljanih jedinica pa se nazivaju polimerima. Riječ *polimer* je grčkog podrijetla (poli i meros), a prvi put ju upotrebljava švedski kemičar Jöns Jakob Berzelius 1833., nazvavši tako kemijske spojeve koji imaju jednaki sastav, a razlikuju se veličinom molekularne mase. Danas se pod pojmom polimer razumijevaju sve sintetski priređene i modificirane prirodne makromolekule. Prema današnjoj predodžbi, polimeri se sastoje od dugih, savitljivih makromolekula koje stalno mijenjaju oblik i ne sadrže određen, za svaku polimernu vrstu jednak broj ponavljanih jedinica, mera, već taj broj mora biti dovoljno velik, da se po definiciji IUPAC-a (engl. International Union of Pure and Applied Chemistry), s povećanjem ili smanjenjem za jednu jedinicu, većina njegovih svojstava značajno ne mijenja.

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



$$\overline{M}_n = \overline{DP} M_0 \quad \text{odnosno} \quad \overline{DP} = \frac{\overline{M}_n}{M_0} \quad (1)$$

Polimeri s malim stupnjem polimerizacije uobičajeno su viskozne kapljevine ili lako taljive krutine, lako su topljivi i nazivaju se oligomerima. Polimeri s većim stupnjem polimerizacije i molekularnim masama većim od 10 000 otapaju se uz prethodno bubrenje i općenito stvaraju čvrste filmove ili vlakna, a neka temeljna svojstva im se mijenjaju kako je prikazano na slici 1.



**Slika 1.** Utjecaj molekularne mase na neka mehanička svojstva plastomera

Polimerne tvari razvrstavaju se na nekoliko načina:

- *Prema podrijetlu*
  - Prirodni polimeri: celuloza, škrob, kaučuk, svila, vuna, pamuk i biopolimeri. Biopolimeri su prirodni polimeri od kojih su izgrađeni živi organizmi, na primjer bjelančevine, nukleinske kiseline, posebni polisaharidi, hormoni, fermenti i sl.
  - Sintetski polimeri
    - prema reakcijskom mehanizmu nastajanja:
      - stupnjeviti (postupni, kondenzacijski)
      - lančani (adicijski)
    - prema vrsti ponavljanih jedinica
      - homopolimeri (jedna vrsta ponavljanih jedinica)
      - kopolimeri (dvije ili više vrsta ponavljanih jedinica)
    - prema oblicima makromolekula
      - linearne, granate, umrežene, trodimenzionalne
- *Prema primjenskim svojstvima*
  - poliplasti (plastični materijali): plastomeri (termoplastične mase) i duromeri (termoreaktivne plastične mase)
  - elastomeri
  - vlakna
  - premazi, ljepila, veziva, funkcionalni polimeri: katalizatori, ionski izmjenjivači, poboljšivači viskoznosti, membrane, elektrovodljivi, senzori, monitori itd.

- *Prema općem izgledu makromolekule*
  - linearne
  - granate
  - umrežene
  - ljestvaste.

### **Linearne makromolekule**

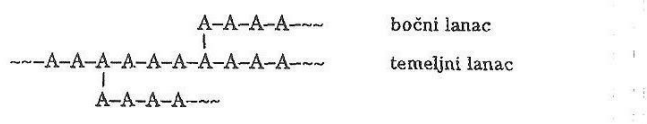
Linearne makromolekule imaju visok stupanj simetrije. Ponavljane jedinice linearnih makromolekula vezane su u kontinuiranom nizu u lancu, bez obzira je li lanac izdužen ili klupčast. Svaka ponavljana jedinica vezana je sa samo dvije susjedne ponavljane jedinice, a molekula ima samo dvije krajnje skupine (X i Y):



Zbog velikog broja ponavljanih jedinica (A), krajnje skupine nemaju znatnog utjecaja na konačna svojstva polimera.

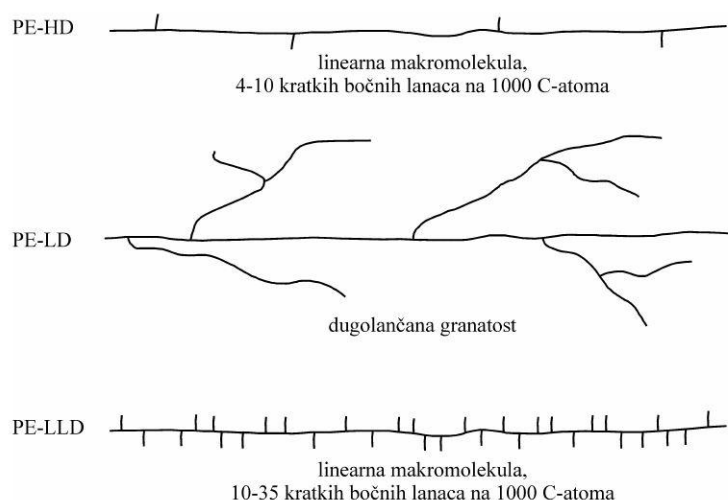
### **Granate (razgranate) makromolekule**

Granate makromolekule sastoje se od temeljnog linearnog lanca poredanih ponavljanih jedinica i manjeg broja bočnih lanaca vezanih na glavni lanac, obično nižeg stupnja polimerizacije:



Raspored i veličina bočnih lanaca ovise o vrsti polimera te određuju svojstva makromolekule. Ako su bočni lanci relativno kratki u usporedbi s glavnim lancem, makromolekula zadržava većinu svojstava linearne makromolekule. Pojavom ispreplitanja bočnih lanaca i s velikom duljinom bočnih lanaca (kad je ukupna duljina grana veća od duljine glavnog lanca) gubi se sličnost s linearnom makromolekulom, što je prikazano na primjeru polietilena na slici 2. Polimer s kraćim bočnim lancima ima veću središnjost strukture, molekule su gušće "pakirane", što rezultira većom gustoćom i većim stupnjem kristalnosti. Naziv polietilen vrlo niske gustoće (PE-VLD) ukazuje na veću razgranatost lanaca nego u linearnom polietilenu niske gustoće (PE-LLD) i na prisutnost bočnih lanaca promjenljive

duljine, što ometa kristalnost. Do nastajanja bočnih lanaca lako dolazi ako je određen broj monomernih jedinica višefunkcionalan, tj. ima više reaktivnih skupina.

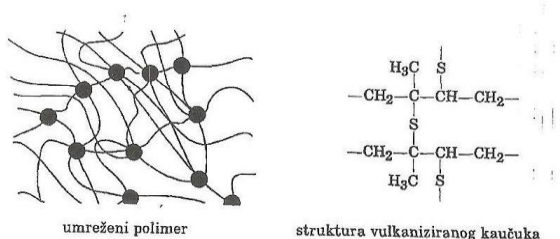


**Slika 2.** Shematski prikaz granatosti makromolekula različitih polietilena

Uz prisutnost većeg broja višefunkcionalnih skupina nastaju polimeri trodimenzionalne, umrežene strukture. Trodimenzionalne strukture nastaju i naknadnim međusobnim povezivanjem linearnih makromolekula kovalentnim vezama, obično u prisutnosti određenih niskomolekulnih tvari. Tipičan primjer je proces vulkanizacije u kojem dolazi do povezivanja poliizoprenskih molekula prirodnog kaučuka u prisutnosti sumpora. Potpuno umreženi polimerni sustav zapravo je jedna divovska makromolekula.

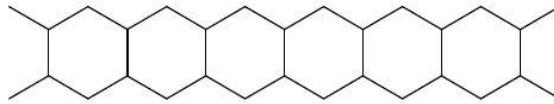
### Umrežene makromolekule

Bočni lanci u umreženim makromolekulama međusobno su povezani kovalentnim vezama. Nema glavnog lanca već su sve ponavljane jedinice spojene u jednu trodimenzijsku mrežu. Ovakvi trodimenzijski polimeri imaju bitno različita svojstva u odnosu na linearne polimere izgrađene od istih ponavljanih jedinica, primjerice oni su netopljivi i termostabilni.

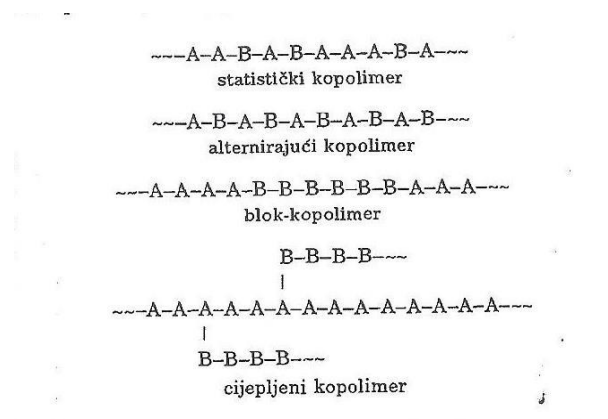


## Ljestvaste makromolekule

Makromolekule posebne po općem izgledu su dvolančane linearne makromolekule u kojima su ponavljane jedinice dvaju lanaca vezane međusobno s po dvije kemijske veze. To je niz prstenastih struktura koje zajedno daju oblik ljestava:



Polimeri koji se sastoje od makromolekula kemijski istovrsnih ponavljanih jedinica nazivaju se homopolimerima, a kad sadrže dvije ili više vrsta ponavljanih jedinica nazivaju se kopolimerima. Polimeri koji sadrže iste vrste ponavljanih jedinica, ali nastale reakcijom dviju vrsta molekula monomera koji sadrže po dvije istovrsne funkcionalne skupine na istoj monomernoj molekuli također pripadaju među homopolimere. Ta vrsta homopolimera nastaje reakcijama stupnjevitih polimerizacija. Svojstva kopolimera ovise o kemijskoj prirodi i udjelu pojedinih monomera kao i o njihovom rasporedu uzduž lanca makromolekula. Razlikuju se četiri temeljna rasporeda ponavljajućih jedinica koja daju i naziv kopolimera:



*Statistički kopolimer* – najzastupljenija vrsta kopolimera, ponavljajuće jedinice se u makromolekuli pojavljuju slučajnim redom, a osim dva monomera u reakciji mogu sudjelovati i tri monomera (terpolimeri), a rijetko i četiri.<sup>3</sup>

*Alternirajući kopolimeri* - ponavljajuće jedinice se u makromolekuli pojavljuju nekim pravilnim redoslijedom.

*Blok kopolimeri* - u lančastom se nizu naizmjenice smjenjuju duži odsječci s jednom ili drugom vrstom ponavljanih jedinica.

*Cijepljeni kopolimeri* - na dugački glavni lanac jednog tipa ponavljajućih jedinica kemijski se vežu kraći lanci drugog tipa ponavljajućih jedinica.<sup>4</sup>

## 2.2. Struktura polimernih molekula (konformacija i konfiguracija)

Oblik molekule određen je prostornim razmještajem atoma, a polimerne molekule imaju velik broj strukturnih prostornih oblika zbog svoje makromolekulne prirode. Makromolekule su najčešće lančane strukture jer se sastoje od niza povezanih ponavljanih jedinica, a položaj atoma u molekulama određen je njihovim prostornim razmještajem ili stereoizomerima. Prostorni razmještaj uključuje strukture koje se razlikuju prema konfiguraciji i konformaciji.<sup>3</sup>

### 2.2.1. Konfiguracija makromolekule<sup>4</sup>

Konfiguracija makromolekula definira prostorni razmještaj skupina atoma oko ugljikovog atoma tj. broj tipova ponavljanih jedinica, kemijsku strukturu ponavljanih jedinica te redoslijed i način vezanja ponavljanih jedinica. Kod makromolekula postoje četiri hijerarhijske razine strukturiranja:

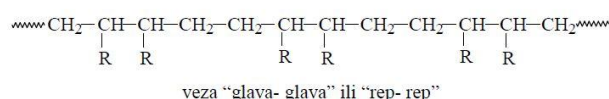
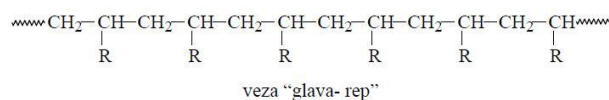
- konfiguracija ponavljane jedinice
- bliski konfiguracijski poredak
- daleki konfiguracijski poredak
- konfiguracija makromolekula kao cjeline.

Različitost konfiguracija dovodi do razlika u fizičkim svojstvima polimera.

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

**Bliski konfiguracijski poredak** opisuje vezu između susjednih ponavljanih jedinica. Bliski konfiguracijski poredak može biti raznovrstan čak i za linearne homopolimere ako ponavljana jedinica nije potpuno simetrična. Moguće su sljedeće konfiguracijske strukture:

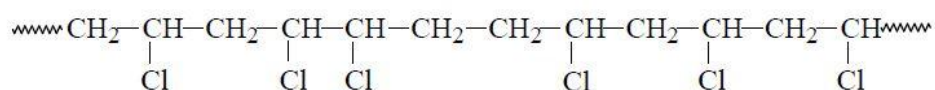
- *Regularne veze* predstavljaju pravilan poredak ponavljanih jedinica uzduž lanca makromolekule. Polimeri s regularnim vezama nazivaju se regularni ili pravilni polimeri. Vezivanje može biti po tipu “glava-rep“, “glava-glava” ili “rep-rep”:





Ponavljane jedinice tijekom polimerizacije povezuju se uglavnom po modelu "glava-rep".

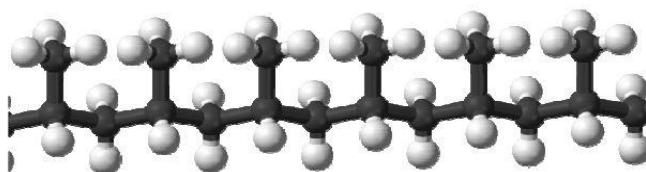
- *Neregularne veze* nastaju ako se u nekom dijelu polimernog lanca s vezama primjerice "glava-rep" pojavi veza "glava-glava" čime se remeti pravilan redoslijed ponavljanih jedinica u lancu. Takve veze nazivaju se neregularnim (nepravilnim) vezama, a polimeri neregularnim (nepravilnim) polimerima. Primjer je neregularni poli(vinilklorid):



U pravilu, neregularnu strukturu imaju razgranati polimeri. Ona može biti i rezultat statističkih redoslijeda ponavljanih jedinica različite kemijske konstitucije. Ovaj tip neregularnosti većinom se primjećuje kod kopolimera.

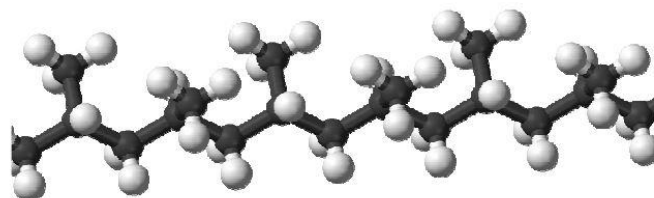
- *Taktni polimer* je regularni polimer kojemu se molekule sastoje od samo jedne vrste ponavljanih, konfiguracijskih jedinica povezanih istim slijedom, tj. imaju pravilan raspored svih atoma u prostoru. S obzirom na oblik ponavljane konfiguracijske jedinice taktni polimeri mogu biti:

- Izotaktni polimeri - stereoregularni polimeri u kojima je ponavljana konfiguracijska jedinica identična osnovnoj konfiguracijskoj jedinici (ponavljana jedinica je uvijek u istom konfiguracijskom obliku). Primjerice u molekuli izotaktnog polipropilena (vinilnog polimera) sve se bočne skupine (supstituenti) nalaze s iste strane polimernog lanca:



- Sindiotaktni polimer – stereoregularni polimer u kojemu se ponavljana jedinica naizmjenično pojavljuje u dva konfiguracijska oblika koja su u enantiomernom

odnosu. Zato se u vinilnim polimerima, primjerice u sindiotaktičnom polipropilenu supstituenti nalaze na suprotnim stranama makromolekulnog lanca:



- c) Ataktni polimer ili heterotaktni polimer je polimer koji ima nepravilno raspoređene supstituente, tj polimer u kojemu se molekule sastoje od jedne vrste ponavljanih jedinica, koje imaju isti slijed, ali se pojavljuju u više osnovnih konfiguracijskih oblika nasumce raspoređenih. Polimeri s većim brojem kiralnih mjesta u osnovnoj konfiguracijskoj jedinici mogu biti ataktni s obzirom na pojedinačna kiralna mjesta ili s obzirom na sva kiralna mjesta, ovisno o tipu njihove raspodjele u lancu.

**Daleki konfiguracijski poredak** opisuje konfiguraciju znatnih dijelova makromolekule sastavljenih od nekoliko desetina pa i stotina ponavljanih jedinica. Tim poretkom opisuju se primjerice nizovi ponavljanih jedinica iste stereoregularnosti, tzv. stereoblokovi i nizovi raznih tipova ponavljanih jedinica u kopolimeru.

**Konfiguracija makromolekule kao cjeline** opisuje opći izgled makromolekule (linearnost, granatost, itd.). Bočni lanci u granatim molekulama mogu zajedno s glavnim lancem tvoriti oblike križa, češlja, dvostranog češlja, zvijezde itd. i moguća je izvjesna regularnost u tim oblicima. Kod umreženih makromolekula također je moguća izvjesna regularnost pa je regularna trodimenzijski umrežena makromolekula analogna kristalnoj rešetki.

### 2.2.2. Konformacija makromolekule

Većina polimernih tvari sastavljena je od ugljikovih atoma povezanih u lančane makromolekule koje sadrže četiri ekvivalentne  $sp^3$  orbitale raspoređene u oblik tetraedra pod kutem  $109^{\circ}28'$ . Konformacijama se nazivaju oblici molekule koji nastaju rotacijom pojedinih C-C veza zbog toplinskih gibanja ili utjecaja sekundarnih veza. Molekula prelazi iz jedne u drugu konformaciju bez kidanja kemijskih veza. Najjednostavnija konformacija linearnih

makromolekula je planarna, izdužena, *cik-cak* konformacija. Različite konformacije neke molekule nisu energijski ravnopravne. Stabilna konformacija je ona u kojoj je potencijalna energija molekule (energija interakcije atoma i molekulnih skupina u molekuli) minimalna. Slijedi da se većina molekula nalazi pretežito u samo jednoj ili razmjerno malom broju konformacija. Ostale konformacije su nestabilne i predstavljaju samo prijelazne oblike između dviju stabilnih konformacija.<sup>3</sup>

### 2.2.2.1. Statističke, savitljive konformacije

Rotacija C-C veza može biti ograničena zbog strukturnih posebnosti kao npr. kod granatih i umreženih molekula i makromolekula s krutim aromatskim ili heterocikličkim ponavljanim jedinicama. Međutim, linearne makromolekule imaju vrlo veliku slobodu gibanja oko jednostrukih veza ograničenu ponajviše tetraedarskom strukturom ugljikovog atoma koja uvjetuje određene energijski povoljnije pravce gibanja. Zato makromolekule imaju odgovarajuće povoljnije konformacije. U realnim sustavima svaka molekula zauzima takav konformacijski oblik u kojem se postiže maksimalna entropija jer dolazi do steričkih smetnji među segmentima unutar makromolekule, posebice međumolekulnim utjecajima. Taj oblik je u većini slučajeva statistički najvjerojatniji, neodređen oblik, zvan statistička konformacija, koji se zbog oblika naziva i statističko klupko (slika 3)<sup>3</sup>. Važna veličina koja određuje oblik statističke konformacije je udaljenost krajeva lanca makromolekula, obično označena slovom  $r$ , dok je volumen karakteriziran polumjerom vrtnje statističkog klupka  $s$ . Zbog molekularnog gibanja, osobito izraženog pri višim temperaturama ili otopinama, udaljenost krajeva i polumjer vrtnje za skupinu makromolekula istog stupnja polimerizacije, odnosno monodisperznog uzorka, stalno se mijenjaju.<sup>4</sup>



*Slika 3.* Konformacija statističkog klupka

### 2.2.2.2. *Ukručene, nesavijljive konformacije*

Konformacije s određenim kutem rotacije oko jednostrukih veza su ukružene, štapićaste konformacije. Sintetski polimeri javljaju se u stabilnoj ispruženoj konformaciji ako su ograničeni u rotaciji jednostrukih veza zbog krutih, uobičajeno aromatskih ponavljanih jedinica i/ili s jakim sekundarnim međumolekulnim vezama. Primjer takvih polimera su poliester i poliamid. Nastajanje tih konformacija pospješeno je jakim vodikovim vezama između -CO i -NH skupina susjednih makromolekula. Veći broj vodikovih veza, kao i prisutnost aromatskih struktura u molekulama poliamida smanjuju njihovu savitljivost, a povećavaju krutost.<sup>3</sup>

## 2.3. Nadmolekulna struktura polimera

Osim primarnih (kovalentnih) kemijskih veza, u kondenziranim polimernim sustavima djeluju i međumolekulske i unutarmolekulske privlačne sile koje se nazivaju sekundarnim vezama. Izvrsna fizička svojstva polimeri zahvaljuju dugolančanoj makromolekulnoj strukturi u kojoj su međumolekulne sile relativno velike jer se ostvaruju velikim brojem sekundarnih veza. U određenom polimeru te sile rastu s porastom duljine lanca makromolekula i za vrlo visoki stupanj polimerizacije mogu premašiti jakost primarnih valencijskih sila. Zato polimerne tvari i ne isparavaju, a teže se i otapaju u usporedbi s niskomolekulnim tvarima. Veličina međumolekulnih sila može se odrediti iz kohezijske energije (KE) ili gustoće kohezijske energije (GKE), te ona određuje i osnovna svojstva polimera kao materijala. Tako polimeri kojima vrijednost za KE iznosi do 8 kJ/mol po 0,5 nm duljine makromolekule imaju elastomerna svojstva, a oni iznad 21 kJ/mol imaju svojstva vlaknastih materijala. Polimeri kojima vrijednosti za KE iznose 8 do 21 kJ/mol imaju svojstva plastomera.<sup>3</sup>

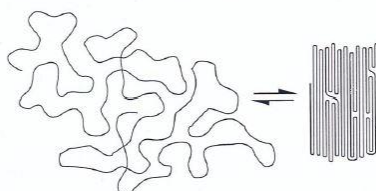
Polimeri tvore posebne, nadmolekulne strukturne oblike različitih stupnjeva središtenosti: od potpuno nesređenih, amorfni područja kao u kapljevinama, do sređenih, kristalnih područja, kad dolazi do ponavljanja određenog strukturnog trodimenzijskog motiva. Nadmolekulna struktura općenito je struktura sastavljena od strukturnih elemenata većeg reda u odnosu na atome u molekuloj strukturi. Ona nastaje kao rezultat prostornog uređivanja molekula zbog međumolekulnih privlačnih sila. Morfologija makromolekula posljedica je *različitih nadmolekulnih struktura polimera*. S obzirom na nadmolekulnu strukturu polimeri mogu biti amorfni, kristalni, kristalasti i kapljeviti kristalni.<sup>4</sup>

### 2.3.1. Amorfni polimeri<sup>4</sup>

Potpuno amorfna polimerna struktura odlikuje se odsutnošću bilo kojeg pravilnog poretka molekula, tj. sustav je uvijek u stanju nereda. Amorfni čvrsti polimeri su u staklastom ili u gumastom stanju ako su im makromolekulni lanci poprečno povezani (što je slučaj kod elastomera). Kristalni polimeri postaju amorfni iznad tališta. Uobičajeno je da se makromolekule u amorfnom stanju opisuju modelom statističkog klupka, tj. kao skup manje ili više isprepletenih makromolekula. Nadmolekulna struktura amorfnih polimera još uvijek nije do kraja razjašnjena.

### 2.3.2. Kristalni i kristalasti polimeri<sup>4</sup>

Osnovni uvjet koji određuje mogućnost stvaranja kristalnih polimera je postojanje konformacija velike geometrijske pravilnosti, tj. struktura ponavljanih jedinica koja omogućava da se pojedini makromolekulni segmenti mogu međusobno pravilno poredati. Ako se pojedini makromolekulni segmenti mogu lako međusobno pravilno poredati tada je zbog takve strukture ponavljanih jedinica i velikog međumolekulnog privlačenja vrlo velika i mogućnost nastajanja kristalnih područja. Što su jače sekundarne veze u linearnim makromolekulama, to je i veća sklonost prema stvaranju uređenih, kristalnih područja, osobito pri hlađenju iz taline (slika 4.).

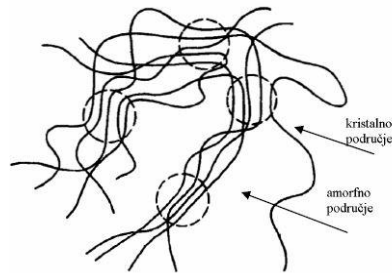


**Slika 4.** Oblik makromolekula pri nastajanju sređenog kristalnog poretka iz taljevine<sup>3</sup>

Neki polimeri, poput polietilena, poli(oksimetilena), poliamid 66 kao i polimera regularne izotaktične ili sindiotaktične konfiguracije, imaju velik stupanj kristalnosti jer im linearne makromolekule pokazuju veliku sklonost međusobnom pakiranju, stvarajući snopove paralelnih molekula. Veliki stupanj granatosti polietilena otežava uređenu kristalnu organizaciju njegovih molekula. Kruti polimeri kao što su polistiren, poli(vinil-klorid) i dr. imaju mali ili nikakav stupanj kristalnosti, jer krute skupine u ponavljanim jedinicama njihovih makromolekula ukružuju molekulu i ne dopuštaju viši stupanj uređenosti. Vrlo velika krutost polimernog sustava, zbog velike gustoće molekulnog umreživanja, potpuno

sprječava nastajanje uređenih kristalnih područja. Vrlo velika elastičnost također sprječava nastajanje kristalnih područja, što elastomere čini amorfnim polimerima.

Većina polimernih sustava su *kristalasti*, sastavljeni od kristalnih i amornih područja tj. područja s uređenim i savijenim lancima i područja s nasumce zapletenim lancima. Prema teoriji savijenog lanca amorfna područja predstavljaju defekte u kristalnoj fazi (nepravilno savijeni dijelovi lanaca, petlje izvan površine kristala, slobodni krajevi lanaca, zapletenost lanaca i slično). Prema starijoj teoriji, teoriji resastih micela (eng. Fringed micelle theory), budući da duljina makromolekula može biti 1000 puta veća od veličine kristalnih područja, jedan polimerni lanac prolazi kroz više kristalnih i amornih područja, slika 5.



**Slika 5.** Model kristalastog polimera prema teoriji resastih micela

Međusoban odnos kristalnih i amornih područja izražava se kao stupanj kristalnosti i određuje većinu svojstava kristalastih polimera, a ovisi o tipu i strukturi polimera, molarnoj masi i uvjetima polimerizacije. Veći udio kristalne faze u polimeru povećava gustoću, tvrdoću, čvrstoću i postojanost prema otapalima, dok veći udio amorfne faze povećava elastičnost i olakšava preradljivost.

## 2.4. Fazni prijelazi polimernih molekula

Tvar može postojati u tri fazna stanja: plinovito, kapljevito i čvrsto. Fazna stanja tvari međusobno se razlikuju obzirom na pokretljivost molekula i udaljenost među molekulama i atomima. **Fazni prijelazi** su prijelazi iz jedne u drugu fazu, odnosno prijelazi kod kojih se mijenjaju međusobna uređenost molekula i termodinamička svojstva tvari. Razlikuju se fazni prijelazi prvoga reda i fazni prijelazi drugoga reda. *Fazni prijelazi prvoga reda* popraćeni su kontinuiranom promjenom Gibbsove energije, tj. entalpije, entropije i volumena kao i oštrim diskontinuitetom druge derivacije Gibbsove energije: toplinskog kapaciteta ( $c_p/\text{JK}^{-1}$ ), volumnog koeficijenta ekspanzije ( $\alpha/\text{K}^{-1}$ ) i izotermne stlačivosti ( $\kappa/\text{Pa}^{-1}$ ). U faznom prijelazu prvog reda toplina (toplina prijelaza) se apsorbira ili oslobađa, ( $\Delta Q \neq 0$ ). Tipični fazni prijelazi prvoga reda su: prijelaz čvrsto u kapljevito, tj. talište, prijelaz kapljevito u plinovito, tj. vrelište, točka sublimacije te prijelaz iz jedne kristalne modifikacije u drugu. *Fazni prijelazi drugog reda* su prijelazi kod kojih se termodinamički potencijal i njegova prva derivacija mijenjaju kontinuirano, a toplina se ne oslobađa niti apsorbira ( $\Delta Q = 0$ ). Druga derivacija termodinamičkog potencijala ( $c_p$ ,  $\alpha$ ,  $\kappa$ ) mijenja se skokovito. Fazni prijelazi drugog reda su: staklište, rotacijski prijelazi kod kristala te iščezavanje feromagnetizma u Curieovoj točki.<sup>4</sup>

### 2.4.1. Fizička i fazna stanja polimera<sup>4</sup>

Fazna stanja polimera pokazuju vrlo specifična svojstva. Zbog veličine makromolekula količina topline potrebna za održavanje sustava u plinovitom stanju tako je velika da prije dolazi do kidanja kemijskih veza nego do prijelaza u plinovito stanje. Da bi se ostvarilo kapljevito stanje molekule moraju biti pokretljive. Ukoliko su one vezane kemijskim ili jakim fizičkim vezama to je moguće postići tek kidanjem tih veza. Prema tome moguća su dva fazna stanja polimera: čvrsto i kapljevito. Međutim, polimere nije moguće u potpunosti opisati tim stanjima. Polimeri u čvrstom stanju mogu biti kristalni i amorfni, a isto tako i u kapljevitom. Stoga se polimeri opisuju s nekoliko fizičkih stanja. **Fizička stanja** polimera posljedica su gibljivosti kinetičkih jedinica, segmenata i čitavih makromolekula, zbog djelovanja topline. Ovisno o temperaturi moguća su tri fizička stanja polimera:

- staklasto, kristalno
- viskoelastično ili gumasto
- viskofluidno ili kapljevito.

Staklasto, kristalno i viskoelastično fizičko stanje odgovaraju čvrstom faznom stanju dok viskofluidno stanje odgovara kapljevitom faznom stanju. Prijelazi iz jednog u drugo stanje zbivaju se pri odgovarajućoj temperaturi koja ovisi o konfiguraciji, konformaciji i međudjelovanju molekula. Temperature prijelaza su:

- staklište ili temperatura staklastog prijelaza ( $T_g$ ) - prijelaz iz staklastog u viskoelastično stanje
- talište ( $T_m$ ) - temperatura taljenja kristalne faze
- tecište ( $T_t$ ) - prijelaz iz viskoelastičnog u viskofluidno stanje.

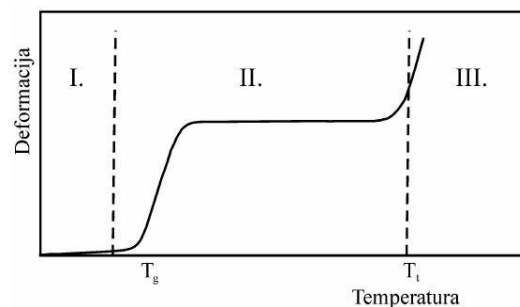
#### 2.4.2. Deformacijska stanja polimera<sup>4</sup>

Deformacija,  $\varepsilon$ , polimernog tijela ovisi o naprežanju,  $\sigma$ , temperaturi  $T$  i vremenu  $t$  u kojemu se deformacija promatra te o brzini kojom se vanjska sila mijenja ili primjenjuje,  $dF/dt$ :

$$\varepsilon = f(\sigma, T, t, dF/dt) \quad (2)$$

Ovisnost deformacije o temperaturi:  $\varepsilon = f(T)$  najbolje je izražena *termomehaničkom krivuljom*, koja se dobije zagrijavanjem ispitnog uzorka pri konstantnoj temperaturi zadanom brzinom uz konstantno naprežanje (iznos naprežanja je mali da sila ne bi izazvala promjene početne strukture materijala). Tipična termomehanička krivulja linearnog amornog polimera (slika 6.) pokazuje da obzirom na veličinu i tip deformacije postoje tri izrazito različite skupine deformacijskih stanja:

- I. staklasto
- II. viskoelastično ili gumasto
- III. viskofluidno ili kapljevito



**Slika 6.** Termomehanička krivulja linearnog amornog polimera, I. staklasto, II. viskoelastično ili gumasto, III. viskofluidno ili kapljevito stanje



Zagrijavanjem polimera povećava se pokretljivost najprije segmenata, zatim lanaca te linearni čvrsti polimer prelazi iz staklastog, odnosno kristalnog stanja, preko viskoelastičnog u viskofluidno stanje. Snižanjem temperature polimer prolazi kroz sva tri stanja u suprotnom smjeru.

U staklastom stanju energija toplinskog gibanja nije dovoljno velika da bi segmenti mogli savladati potencijalnu barijeru interakcije s drugim segmentima (vlastitih i drugih makromolekula), makromolekule su "zamrznute" u statističkoj konformaciji. Deformacija je elastična, mala je po iznosu, nastaje i nestaje trenutačno a ostvaruje se promjenama valentnih veza i kutova. Deformacija polimera u staklastom stanju istog je tipa kao deformacije stakla i keramike.

U viskoelastičnom stanju energija toplinskog gibanja segmenata dovoljna je za savladavanje potencijalne barijere interakcije s drugim segmentima, polimerni lanac postaje fleksibilan što rezultira promjenom konformacije makromolekule, tj. makromolekula prelazi u konformaciju istegnutu u smjeru vanjske sile. Promjenom konformacije moguće je ostvariti mnogo veća elastična istezanja nego promjenom valentnih veza i kutova, no kako se ta viskoelastična deformacija ostvaruje toplinskim gibanjem različitih kinetičkih jedinica potrebno je za njeno razvijanje i njeno nestajanje uvijek neko konačno vrijeme tzv. relaksacijsko vrijeme. Maksimalna viskoelastična deformacija ostvaruje se pri temperaturi pri kojoj su svi segmenti (kinetičke jedinice) uključeni u promjene konformacija što se uočava kao plato termomehaničke krivulje u području II.

U viskofluidnom stanju, zbog povećanog toplinskog utjecaja, prisutna su velika gibanja segmenata i čitavih makromolekula. Pokretljivost segmenata – kinetičkih jedinica je tako velika da dolazi do kooperativnosti njihova gibanja u smjeru vanjske sile, što ima za posljedicu premještanje centra mase makromolekule u smjeru vanjske sile, a to je ireverzibilna deformacija (viskozno tečenje). Treba uočiti da se pri tome makromolekula ne premješta kao kruta tvorevina nego dijelovima; makromolekula klizi u okruženju drugih makromolekula.

### **2.4.3. Temperature prijelaza<sup>3,4</sup>**

Prijelazi između deformacijskih stanja ne zbivaju se skokovito (ne zbivaju se pri nekoj određenoj temperaturi), nego obično u prijelaznim temperaturnim područjima širine 20-30 °C. Kod slabo pokretljivih makromolekula širina prijelaznog područja može biti i stotinjak stupnjeva. Širina prijelaznog područja rezultat je postupnog uključivanja svih potencijalnih

kinetičkih jedinica u ostvarenje deformacije, tj. promjene konformacije. Prijelazne temperature temeljne su značajke polimera. One su odraz strukture te povezuju strukturu sa svojstvima polimera.

**Staklište**,  $T_g$ , je prijelaz iz staklastog u viskoelastično stanje. Staklasti prijelaz javlja se u amorfnim područjima plastomera i u elastomerima. Ispod  $T_g$  materijal je tvrd i krt dok je pri temperaturama iznad  $T_g$  fleksibilan zbog brzih rotacija segmenata u amorfnim područjima.<sup>4</sup> S obzirom na vrijednost staklišta amorfne faze, kristalasti polimeri mogu imati plastične amorfne faze ( $T_g < T_u$ ) ili staklaste amorfne faze ( $T_g > T_u$ ), gdje je  $T_u$  temperatura upotrebe.<sup>3</sup> Staklište polimera ovisi o više čimbenika, a važniji su:

- a) Slobodan obujam,  $V_f$  - razlika je obujma kojeg zauzima polimerna masa,  $V_0$  i obujma što ga teorijski zauzimaju same molekule, tj. to je obujam praznina u obujmu polimerne mase. Te su praznine bitne za rotaciju segmenata. Segment se može gibati samo ako postoji praznina u koju može ući, a pri tome ostavlja prazninu za rotaciju sljedećeg segmenta itd. Stoga, što je veći slobodan obujam, veći je i prostor kojim se makromolekule mogu gibati, pa su tada i niže vrijednosti staklišta.
- b) Veličina međumolekulnih sila – polimeri s većim međumolekulnim privlačnim silama zahtijevaju i više toplinske energije za gibanje segmenata pa imaju i više vrijednosti staklišta. Odgovarajuće niskomolekulne tvari dodane polimernom sustavu, omekšavala ili plastifikatori, smanjuju djelovanje međumolekulnih sila, povećavaju njihov slobodan volumen i na taj način snizuju staklište.<sup>3</sup>
- c) Molekulna masa i kopolimeri – što je molekulna masa manja, makromolekulni lanac je kraći, povećava se broj krajeva lanca i slobodni obujam pa je stoga lakša rotacija segmenata, a time i niži  $T_g$ . Staklište se mijenja s molekulnom masom prema empirijskom pravilu:

$$T_g = T_{g,\infty} - C/DP \quad (3)$$

gdje je  $C$  konstanta, a  $T_{g,\infty}$  staklište polimera vrlo visoke molekule mase koje se njezinim povećanjem ne mijenja. Za staklište kopolimera i mješljivih (homogenih) mješavina polimera vrijedi empirijsko pravilo:

$$\frac{1}{T_g} = \frac{A}{T_{g1}} + \frac{B}{T_{g2}} \quad (4)$$

gdje su A i B maseni udjeli monomera A i monomera B u kopolimeru, odnosno polimera A i B u mješavini, a  $T_{g1}$  i  $T_{g2}$  su staklišta homopolimera A i B.

**Talište**,  $T_m$  je fazni prijelaz pri kojemu kristalni polimer prelazi u polimernu taljevinu, a entalpija  $\Delta H_m$  i entropija  $\Delta S_m$  se mijenjaju.<sup>4</sup> Talište izravno ovisi o omjeru razlika entalpije i entropije molekula u rastaljenom obliku<sup>3</sup>:

$$T_m = \Delta H_m / \Delta S_m \quad (5)$$

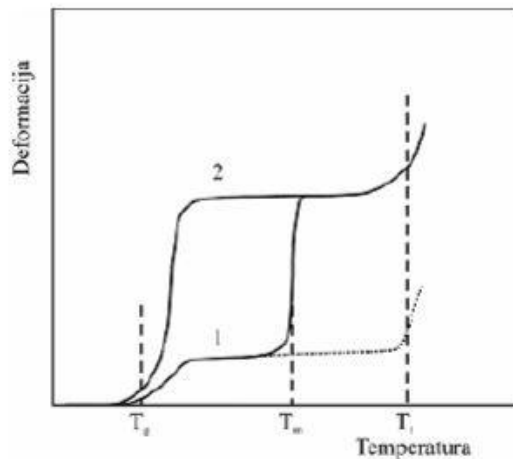
Entropija krutih makromolekulnih lanaca ne mijenja se značajno s temperaturom, stoga talište izravno ovisi o njihovoj pokretljivosti. Kod polimera talište, slično staklištu, nije oštra temperatura prijelaza nego postoji prijelazno područje jer kristalni polimeri sadrže u određenoj mjeri amorfna područja različitih relaksacijskih vremena.<sup>4</sup>

**Tecište**,  $T_t$  je temperatura pri kojoj polimer doživljava ireverzibilnu deformaciju.

#### 2.4.4. Utjecaj stupnja uređenosti strukture i umreženosti polimera na deformacijska stanja<sup>4</sup>

Utjecaj stupnja uređenosti polimerne strukture na deformacijska stanja pokazan je na slici 7. Kristalasti polimer (krivulja 1) neposredno iznad staklišta ostvaruje malu viskoelastičnu deformaciju, jer su u kristalnoj rešetki velika ograničenja za promjene konformacije makromolekula. Pri talištu nestaje kristalni poredak i mogu nastupiti dva slučaja:

- ako je  $T_m = T_t$  kristalasti polimer u talištu je postao taljevina koja ireverzibilno teče (isprekidana crta)
- ako je  $T_m < T_t$  kristalasti polimer u talištu postaje amorfan i ostvaruje potpuno viskoelastičnu deformaciju te dalje slijedi deformacijsku krivulju amornog polimera (krivulja 2). Kada bi se taj polimer naglo ohladio, ili općenito ohladio u uvjetima nepovoljnim za kristalizaciju, onda bi se pri ponovnom termomehaničkom ispitivanju dobila krivulja amornog polimera.



**Slika 7.** Utjecaj stupnja uredenosti strukture polimera na deformacijska stanja; 1-kristalasti polimer, 2-linearni amorfni polimer

Umreženi polimer u istim uvjetima zagrijavanja ostvaruje manju viskoelastičnu deformaciju od linearnog amornog polimera a područje prijelaznih temperatura iz staklastog u viskoelastično stanje obično je puno šire. On ne može teći (nema tećišta), nego se razgrađuje pri nekoj temperaturi  $T_d$ .

## 2.5. Mehanička svojstva polimera

Pod mehaničkim svojstvima podrazumijevaju se deformacije materijala pod utjecajem nekog od oblika mehaničkog naprezanja. Općenito, deformacije se mogu svrstati u tri skupine:

- savršeno elastične deformacije
- viskoelastične deformacije
- plastične deformacije.

Najvažniji čimbenici koji određuju mehanička svojstva polimera, tj. naprezanja u polimernim materijalima, su: prosječna molekularna masa, raspodjela molekularnih masa, stupanj reda kod amornih polimera i stupanj kristalnosti, a značajno utječu i dodatci. Mehanička svojstva polimera, koji sadrži različite dodatke, ovisit će uz ostalo i o vrsti dodatka, kompatibilnosti (podnošljivosti) dodatka s polimerom, veličini čestica dodatka, raspodjeli tih čestica i dr. Mehanička svojstva ovise o vrsti primijenjene sile. Tri osnovna, najvažnija tipa sile su: rastezna, pritisna i smična. Također važne, ali puno kompleksnije su: savojna i torzijska sila.

### 2.5.1. Plastična, elastična i viskoelastična deformacija<sup>4</sup>

Deformacija polimera ima u općem slučaju tri komponente:

$$\varepsilon = \varepsilon_I + \varepsilon_{II} + \varepsilon_{III} \quad (6)$$

gdje je  $\varepsilon_I$  elastična deformacija,  $\varepsilon_{II}$  viskoelastična (gumasta) deformacija i  $\varepsilon_{III}$  viskofluidna deformacija (viskozno tečenje). Koliki je u nekom trenutku udio svake od komponenata u ukupnoj deformaciji ovisi o temperaturi, iznosu napreznja i trajanju vanjske sile.

**Elastična (Hook-ova) deformacija** je trenutačna i obnovljiva (reverzibilna). Deformacija je proporcionalna uloženom napreznju i ne ovisi o brzini niti o vremenu deformacije. S termodinamičkog je stajališta povratna deformacija, što znači da se toplina nastala mehaničkim radom uopće ne osipa. Općenito, tijekom deformacije elastičnih materijala raste unutarnja energija sustava, odnosno potencijalna energija molekula, što rezultira reverzibilnom promjenom duljine kemijskih veza i veličine valentnih kutova. Elastična se deformacija javlja kod amorfnih polimera ispod staklišta i kristalnih polimera ispod tališta, a odlikuje se:

- linearnom ovisnošću napreznja i deformacije
- neovisnošću o brzini deformacije
- malom deformacijom u odnosu na napreznje
- malim izduženjem do kidanja.

Elastična deformacija značajka je čvrstih tijela.

**Viskoelastična deformacija** kombinacija je elastične deformacije i deformacije tečenja i povratna je, tj. obnovljiva u vremenu. Odlikuje se vrlo složenom ovisnošću deformacije i napreznja a ovisi o vremenu djelovanja napreznja. Karakteristična je za viskoelastična tijela, tj. elastična nekapljevita tijela koja imaju unutarnje trenje. Molekulski mehanizam deformacije sastoji se u povećanom toplinskom (Brownovom) gibanju, tj. većoj pokretljivosti makromolekulskih segmenata što rezultira reverzibilnim izvođenjem makromolekula iz ravnotežne konformacije. Molekula je deformiranjem dovedena u stanje višeg strukturnog reda tj. niže entropije, pa je povratnost odraz težnje k povećanju entropije.

Značajke viskoelastične deformacije su:

- nelinearna ovisnost napreznja i deformacije
- relativno velika deformacija u odnosu na napreznje
- vrlo veliko izduženje do kidanja.

Ova deformacija javlja se kod amorfni polimera iznad staklišta i u otopinama kristalnih polimera. Ne javlja se kod niskomolekulnih materijala već je specifična za određene vrste polimernih materijala. Materijali kod kojih je viskoelastična deformacija dominantna nazivaju se viskoznoelastičnim tijelima, budući da se deformacija postupno razvija, kao s nekom viskoznošću. Tipična viskoznoelastična tijela su elastomeri.

**Plastična** deformacija ili viskozno tečenje trajna je deformacija, a nastaje zbog ireverzibilnog premještanja jedne molekule u odnosu na druge. Dakle ostvaruje se kooperativnim gibanjem segmenata makromolekula i premještanjem centra mase makromolekula (male molekule premještaju se kao cjelina, jedna u odnosu na druge). Prisutna je u kapljevinama i čvrstim tvarima, ali se priroda unutarnjih sila razlikuje ovisno o fizičkom i faznom stanju tvari. Značajke viskofluidne deformacije su:

- nelinearna ovisnost naprezanja i brzine deformacije (ne-Newtonova ovisnost). Izuzetno, pri vrlo malim brzinama naprezanja (smicanje) ta ovisnost postaje linearna (Newtonovo tečenje)
- deformacija se razvija postupno i neograničeno u vremenu.

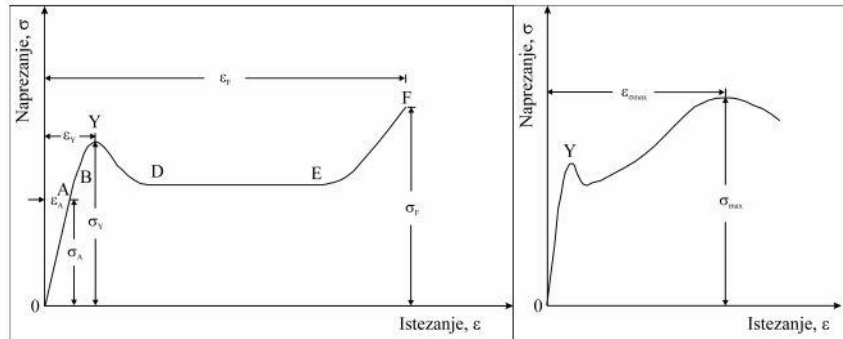
Tečenje se javlja kod amorfni polimera iznad tecišta ( $T_t$ ) uz uvjet da je  $T_t < T_d$ , te u taljevinama kristalnih polimera. Tijela kod kojih je dominantna viskofluidna deformacija nazivaju se elastoviskoznim tijelima budući da je uz viskofluidnu u svakom trenutku prisutna i viskoelastična deformacija. Za razliku od elastičnih i viskoelastičnih deformacija koje se opisuju raznim vrstama modula (naprezanje/deformacija), viskofluidna deformacija opisuje se viskoznošću,  $\eta$  (naprezanje/brzina deformacije). Svojstva tečenja polimernih taljevina nazivaju se reološka svojstva.

### 2.5.2. Ovisnost rastezno naprezanje – istežanje<sup>4</sup>

Najkorisnija i najčešće primjenjivana metoda određivanja mehaničkih svojstava polimernih materijala je utvrđivanje ponašanja u uvjetima naprezanje–deformacija. Najvažnija metoda utjecaja sile naprezanja na deformaciju i sklonost materijala prema lomu jest njezino djelovanje na produljenje priređenog ispitnog tijela, epruvete, koje se naziva i rastezno ispitivanje (slika 8). Metoda ispitivanja rastežanjem daje uvid u cjelovito ponašanje polimera, od početnog, elastičnog istežanja do loma uključujući i sam lom. Uređaj za ispitivanje je univerzalna kidalica. Ispitno tijelo, epruveta, normiranog oblika, rasteže se uzduž glavne uzdužne osi konstantnom brzinom dok ne pukne, ili dok sila,  $F$  ili produljenje,  $\Delta l$  ne dosegnu predodređenu vrijednost. Utjecaj sile naprezanja ( $\sigma$ ) određuje se na ukupno produljenje ( $\epsilon$ ) :

$$\varepsilon = \frac{l-l_0}{l_0} \quad (7)$$

gdje je  $l_0$  početna, a  $l$  konačna duljina ispitnog tijela, epruvete.



**Slika 8.** Opći oblik krivulje rastezno naprezanje-istezanje i krivulja s istaknutom rasteznom čvrstoćom ( $\sigma_{max}$ ); 0A-područje proporcionalnosti, 0B-područje elastičnosti, Y-granica popuštanja, DE-područje hladnog razvlačenja, F-kidanje materijala

Područje proporcionalnosti (0A) obuhvaća deformaciju koja se u potpunosti podvrgava Hookovom zakonu prema kojem je naprezanje proporcionalno istezanju (jednadžba 8), gdje je E konstanta proporcionalnosti poznata kao Youngov modul ili modul elastičnosti. Granicu proporcionalnosti, tj. naprezanje nakon kojeg omjer naprezanja i istezanja više nije konstantan, teško je procijeniti na krivulji.

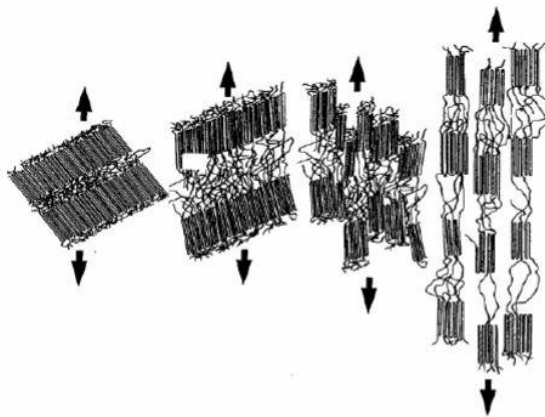
$$\sigma = E\varepsilon \quad (8)$$

Područje elastičnosti (0B) je područje unutar kojega materijal pokazuje elastična svojstva. Prestankom djelovanja vanjske sile koja izaziva deformaciju materijal će se trenutačno vratiti u prvobitno stanje. Granicu elastičnosti eksperimentalno je teško odrediti.

Granica popuštanja (Y) izrazita je točka na krivulji. To je granica nakon koje u procesu deformacije ispitnog tijela naglo opada njegovo naprezanje, nastaju mikronapukline a materijal popušta zbog promjene unutarnje strukture (promjene konformacije te orijentacije makromolekulnih lanaca). Taj ireverzibilan proces nastao nakon granice popuštanja rezultira nepovratnom, plastičnom deformacijom polimera.

Područje hladnog razvlačenja (DE) predstavlja povećanje istezanja pri gotovo konstantnom naprezanju. Proces je sličan tečenju polimernih taljevina, a kako se javlja pri temperaturi nižoj od staklišta naziva se hladnim razvlačenjem. Hladno razvlačenje posljedica je dvaju procesa. Prvo, kod žilave, amorfne plastike hladno razvlačenje nastaje zbog

ekstenzivne orijentacije segmenata i lanaca u smjeru rastezanja epruvete, popraćene značajnim viskoelastičnim tečenjem. Drugo, kod kristalastih polimera s amorfnom fazom iznad staklišta, preuređenje lanaca u području hladnog razvlačenja je kompleksno, a započinje nastajanjem "suženja". Naime, nakon jednoličnog istežanja epruvete za nekoliko postotaka umjesto loma na nekom mjestu epruvete dolazi do suženja presjeka, tj. na mjestu početka popuštanja (u blizini vrha mikronapukline) dolazi do ekstenzivnog preuređenja polimernih lanaca, slika 9. U tom području dolazi do orijentacije makromolekula u smjeru djelovanja sile. Suženje, koje se na krivulji uočava nakon točke Y ustali se na određenoj dimenziji te daljnjim rastezanjem putuje duž epruvete dok cijela epruveta ne prijeđe u suženje. Pri tome istežanje dosegne stotine postotaka od svoje izvorne duljine. Stoga se po završetku procesa preuređenja lanaca formira puno duža, tanja i jača polimerna tvorevina (vlakno, film). Očvršćivanje materijala zbog orijentacije makromolekula osnovni je princip proizvodnje polimernih vlakana velike čvrstoće.

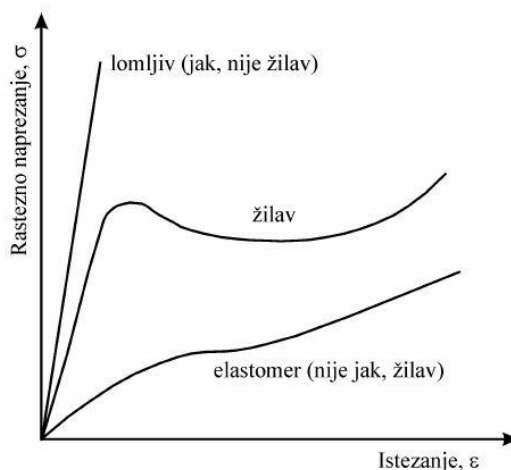


**Slika 9.** Mehanizam preorijentacije kristalastih struktura tijekom nastajanja "suženja" i hladnog razvlačenja

U području EF (slika 8) naprezanje se povećava tj. materijal očvršćuje, zbog orijentacije makromolekula po cijeloj epruveti, do loma. Mehanizam istežanja sličan je onom u prvom dijelu krivulje, ali primijenjen na potpuno orijentiran materijal. Istežanje epruvete iznosi također samo nekoliko postotaka.

Rasteznim ispitivanjem dobivaju se sljedeća naprezanja: granica proporcionalnosti ( $\sigma_H$ ), granica elastičnosti ( $\sigma_e$ ), rastezna (vlačna) čvrstoća ( $\sigma_v$ ) i prekidna čvrstoća ( $\sigma_B$ ), dok se u odnosu na početnu duljinu epruvete dobiva prekidno odnosno ukupno istežanje ( $\epsilon_B$ ). Tri tipična tipa krivulje naprezanje-istežanje za polimere dana su na slici 10.<sup>3</sup>





**Slika 10** .Tipične krivulje rastezno naprezanje-istezanje polimera

Lomljivi polimeri - krivulja je linearna do loma koji nastaje pri produljenju oko 1-2 %. Ovakva svojstva imaju primjerice polistiren, poli(metil-metakrilat), polikarbonat te duromeri. Odlikuju se velikim iznosom naprezanja (potrebna je velika sila da materijal pukne) ali vrlo malom istezanju prije loma pa se često nazivaju krutim polimerima. Ukupna površina ispod krivulje naprezanje-istezanje nije puno velika (dovoljna je mala energija za lom materijala). Nadalje, nagib krivulje je jako velik što znači da je modul velik, tj. da je potrebna velika sila za deformiranje krutog polimera. Ukratko, lomljivi polimer je jak, odolijeva deformiranju i lomljiv je budući da nije dovoljno žilav.

Žilavi polimeri s izraženom granicom razvlačenja kao što su plastomeri, posebice kristalasti plastomeri polietilen i polipropilen, imaju modul elastičnosti nešto manji od lomljivih polimera. Tipično je za tu skupinu plastomera da imaju izraženu granicu razvlačenja nakon koje slijedi veliko istezanje pri gotovo konstantnom naprezanju. To je područje plastičnog tečenja i nelinearne viskoelastičnosti (hladno razvlačenje). U konačnici, polimer očvršćuje a zatim puca. Većina žilavih polimera puca pri približno 50 % istezanju. Modul elastičnosti je velik pa ti polimeri odolijevaju deformaciji neko kratko vrijeme, ali kada se izlože dovoljno velikom naprezanju oni se deformiraju. Žilavi polimeri su otporni na lom. Naravno, upravo sposobnost deformiranja sprječava lom tog materijala. U usporedbi s lomljivim polimerima manje su jaki ali su puno savitljiviji.

Žilavi polimeri bez granice razvlačenja, tj. elastomeri, kao što su poliizopren, polibutadien i poliizobutilen, imaju potpuno različita mehanička svojstva od ostala dva tipa polimera. Imaju vrlo mali modul (nagib krivulje,  $\sigma/\epsilon$ ), pa se lako rastežu ili savijaju. Nakon

prestanka djelovanja sile vraćaju se na svoju početnu veličinu i oblik (upotrebljivi su upravo zbog reverzibilnosti produljenja). Prekidno istezanje može biti reda veličine nekoliko stotina %. Prekidna čvrstoća može se povećati dodatkom ojačavajućeg punila, kao što su fine čestice čađe. Takav se materijal upotrebljava za izradu automobilskih guma i jedan je od najžilavijih materijala.

### 2.5.2.1. Čimbenici koji utječu na rastezna svojstva polimera<sup>4</sup>

Oblik krivulje naprezanje-istezanje određenog polimera ovisi o:

- Molekulnoj (konstituciji, konfiguraciji, molekulnoj masi i raspodjeli molekulnih masa) i nadmolekulnoj strukturi (stupnju kristalnosti, orijentaciji). Ovisnost rastezne čvrstoće,  $R$ , o molekulnoj masi definirana je izrazom:

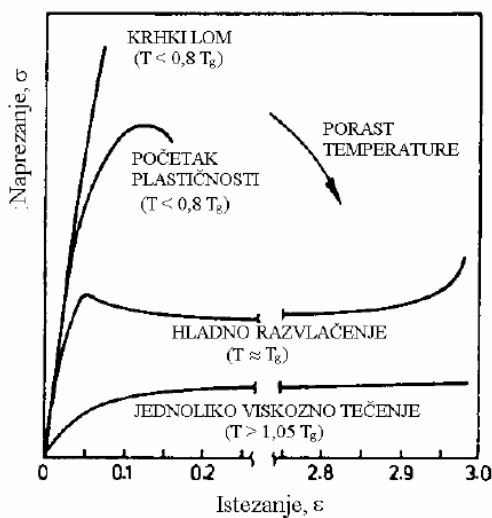
$$R = R_{\infty} - \frac{A}{M_n} \quad (9)$$

gdje je  $R_{\infty}$  rastezna čvrstoća pri beskonačnoj molekulnoj masi,  $A$  je konstanta.

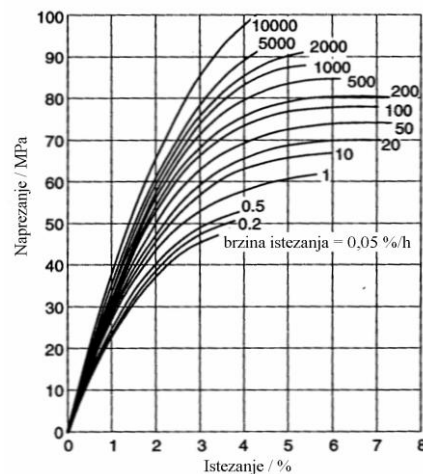
- Intermolekulnim vodikovim vezama- energija potrebna za kidanje vodikovih veza puno je veća od one za kidanje kovalentnih veza. Stoga intermolekulne vodikove veze u polimeru uzrokuju visoku rasteznu čvrstoću i visoko produljenje. Naime, obično visoku prekidnu čvrstoću prati malo produljenje.
- Stupanj razgranatosti polimernih molekula utječe na stupanj kristalnosti pa tako i na rastezna svojstva. Često kristalni polimeri imaju prekidno istezanje veće od amorfni, budući da kristalna područja djeluju kao ojačanje. Orijehtiranjem amorfni i kristalni domena rastezna i prekidna čvrstoća se povećavaju (vlakana). Umreženjem se dobivaju tvrdi i jaki polimeri.
- Temperaturi deformacije - jedan te isti polimer može biti lomljiv, žilav, bez ili s granicom razvlačenja, ili eventualno pokazivati hladno razvlačenje, ovisno o tome je li temperatura deformacije ispod ili iznad staklišta, (slika 11.a). Pri temperaturama znatno nižim od staklišta neki linearni polimer može biti lomljiv i podlijegati Hookeovoj elastičnoj deformaciji. Blizu staklišta polimer je plastičan ili može pokazivati hladno razvlačenje. Iznad staklišta uzorak se deformira viskoelastičnom deformacijom. Iznad tecišta polimerni materijal viskozno teče te

je ovisnost  $\sigma$  o  $\epsilon$  linearna. Općenito, porastom temperature smanjuje se modul elastičnosti kao i naprezanje potrebno za istežanje uzorka.

- Brzini deformacije – veća zakrivljenost krivulja izazvana manjim brzinama istežanja ukazuje na važnost utjecaja relaksacije naprežanja (slika 11.b). Naime, povećanjem brzine istežanja obično se smanjuje istežanje pri popuštanju materijala, ali se povećava prekidna čvrstoća. Polimerni lanci ne mogu se relaksirati budući da velike kinetičke jedinice nemaju dovoljno vremena za promjenu konformacije pa primjerice žilav materijal postaje krt.
- Uvjetima procesa prerade polimera (izvlačenje, prešanje itd.)
- Toplinskoj obradi - primjerice kaljenjem kristalastih polimera mijenja se stupanj kristalnosti i veličina kristala.
- Aditivima (otapala, omekšavala, punila, ojačala i dr.) - otapalo, slično kao i porast temperature, može povećati ukupnu žilavost materijala uz smanjenje njegove čvrstoće i krutosti. Stoga je dodatkom omekšavala moguće izmijeniti svojstvo naprežanje-istežanje plastike.
- Obliku uzorka (geometrijski oblik, film, folija, debljina uzorka)
- Okolini (voda, organske otopine, otapala).



a)



b)

**Slika 11.** Krivulja naprežanje-istežanje a) linearnog polimera pri različitim temperaturama i

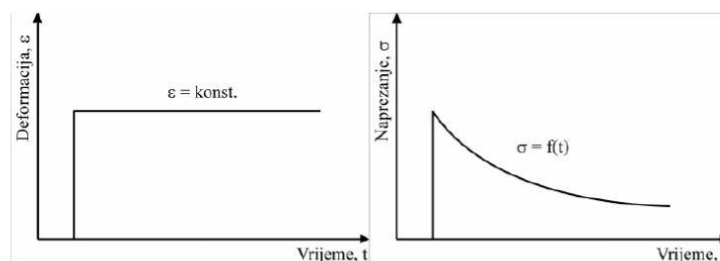
b) PMMA pri sobnoj temperaturi pri brzinama istežanja od 0,05 do 10000 %/h

### 2.5.3. Relaksacijska svojstva

Polimerni materijali ponašaju se djelomice kao elastični materijali, a djelomice kao vrlo viskozne kapljevine te zbog toga imaju viskoelastičnu prirodu. Zato čvrstoća i druga svojstva polimernih materijala ne ovise samo o veličini primjenjene sile i temperaturi, već i o brzini i vremenu primjenjenog opterećenja. Polimerni materijali pokazuju manje ili više izraženu sklonost relaksacijskim pojavama u uvjetima trajnog statičkog opterećenja, i to već pri sobnoj temperaturi. Posljedice relaksacijskih pojava su oštećenja koja dovode do nastajanja mikropukotina i zatim mikronapuklina materijala. Relaksacijske pojave posljedica su relaksacijskih procesa, tj. procesa postupnog uspostavljanja ravnotežnog stanja u funkciji vremena i to su: relaksacija naprezanja, puzanje, prisjetljivost i elastični postefekt.<sup>4</sup>

#### 2.5.3.1. Relaksacija naprezanja

Relaksacija naprezanja definira se kao promjena naprezanja s vremenom pri konstantnoj deformaciji i temperaturi, slika 12. Ako se naglo ostvari deformacija (viskoelastično tijelo se rastegne) i zatim održava konstantnom (krajevi rastegnutoг tijela se fiksiraju) naprezanje potrebno za održavanje te deformacije postupno se smanjuje. Relaksacija naprezanja objašnjava se tako što se trenutačna (nagla) deformacija ostvaruje uglavnom kao elastična (promjena valentnih kutova i udaljenosti međuvalentnim vezama). Kako vrijeme prolazi viskoelastična i viskofluidna deformacija postupno se razvijaju i smjenjuju elastičnu deformaciju. Valentni kutovi i duljine kemijskih veza poprimaju vrijednosti koje se zanemarivo razlikuju od vrijednosti za nedeformirani uzorak a konstantna se deformacija ( $\varepsilon = konst.$ ) ostvaruje toplinskim gibanjem segmenata tj. promjenom konformacije makromolekula. Naprezanja potrebna za viskoelastičnu i viskofluidnu deformaciju znatno su manja od onih za elastičnu deformaciju.<sup>4</sup>



Slika 12. Relaksacija naprezanja

## 2.6. Polietilen<sup>3,5</sup>

Polietilen je najjednostavniji poliugljikovodik. Industrijski se proizvodi polimerizacijom etilena,  $\text{CH}_2=\text{CH}_2$ , a laboratorijski se dobiva i od diazometana,  $\text{CH}_2\text{N}_2$ .

Polietilen je izgrađen od ponavljajućih  $(-\text{CH}_2-\text{CH}_2-)_n$  jedinica te mu njegova jednostavna struktura omogućuje laganu kristalizaciju. Kristalizira iz otopine ili taljevine u uobičajenim uvjetima ortorombskom jediničnom ćelijom s planarnom, izduženom cik-cak, trans-konformacijom presavijajućih makromolekula, a o stupnju kristalne i amorfne faze ovise i temeljna svojstva materijala. Talište monokristalnog polietilena, dobivenog iz otopine, iznosi  $143\text{ }^\circ\text{C}$  i gustoća  $1,002\text{ g/cm}^3$ , dok je staklište amorfne faze  $-85\text{ }^\circ\text{C}$  i gustoća  $0,847\text{ g/cm}^3$ . U komercijalnom polietilenu izmjenjuju se kristalna i amorfna područja, izgrađujući različite morfološke tvorevine, najčešće sferolite (slika 13).



*Slika 13.* Shematski prikaz rasporeda makromolekula u polietilenu

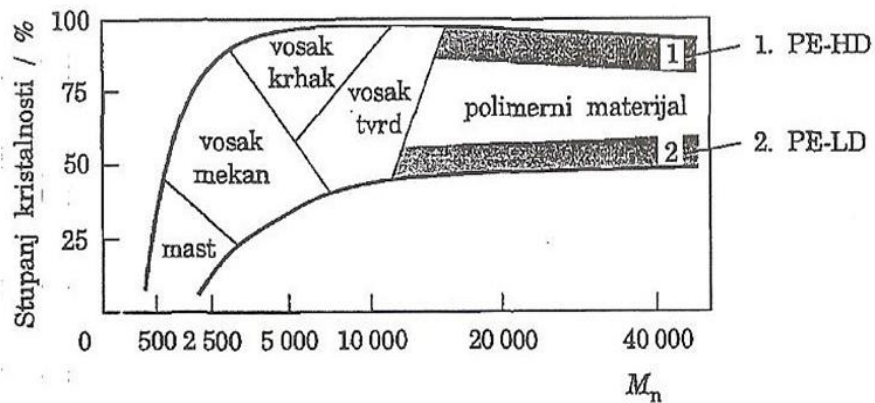
Gustoća komercijalnih polietilena je u rasponu  $0,910 - 0,980\text{ g/cm}^3$  uz stupanj kristalnosti  $40 - 90\%$ . Stupanj kristalnosti ovisi prije svega o građi samih makromolekula te je posljedica sređene, pravilne strukture. Linearne polietilenske makromolekule sadrže i određen broj bočnih skupina koje mogu biti kratkolančane i dugolančane. Bočne skupine onemogućuju gusto slaganje lančanih segmenata, pa se s povećanjem granatosti smanjuje stupanj kristalnosti.

S obzirom na molekulsku strukturu i svojstva, razlikujemo sljedeće vrste polietilena kao konstrukcijskog materijala: polietilen niske gustoće (PE-LD), linearni polietilen niske gustoće (PE-LLD) i polietilen visoke gustoće (PE-HD). U manjim količinama također se proizvode i polietilen srednje gustoće (PE-MD), polietilen vrlo niske gustoće (PE-VLD) i polietilen visoke gustoće i vrlo velikih molekulnih masa (PE-UHMW). Shematski prikaz molekulnih struktura i raspona gustoće navedenih vrsta polietilena prikazan je tablicom 1.

**Tablica 1.** Shematski prikaz strukture i gustoće temeljnih vrsta polietilena

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

Polietilen niske gustoće (PE-LD) nastaje lančanom polimerizacijom etilena, radikalnim mehanizmom, što dovodi do vrlo velike granatosti molekula. Polietilen visoke gustoće (PE-HD) ima linearnu strukturu makromolekula, zato veliki udio kristalne faze, veću gustoću i talište. Talište PE-HD-a je pri 132 - 135 °C, dok se PE-LD počinje taliti već pri 112 °C. Najviše temperature uporabe polietilenskih proizvoda iznose 127 °C za PE-HD, odnosno 85 - 87 °C za PE-LD. Slika 14 prikazuje odnos između molekulne mase, kristalnosti i vrsta polietilena.



**Slika 14.** Utjecaj molekulne mase i stupnja kristalnosti na konzistenciju polietilena

Polietilen je žilav materijal, velikog modula elastičnosti, voskastog izgleda i nepotpune prozirnosti. Povećanjem njegove gustoće linearno rastu modul elastičnosti i prekidna čvrstoća, povećavaju se krutost i tvrdoća površine, a postupno se smanjuje udarna žilavost. Općenito je otporan na brojne kemijske supstance, osim oksidirajućih kiselina, halogenih elemenata i malog broja ketona. Pri sobnoj temperaturi netopljiv je u svim otapalima, a bubri

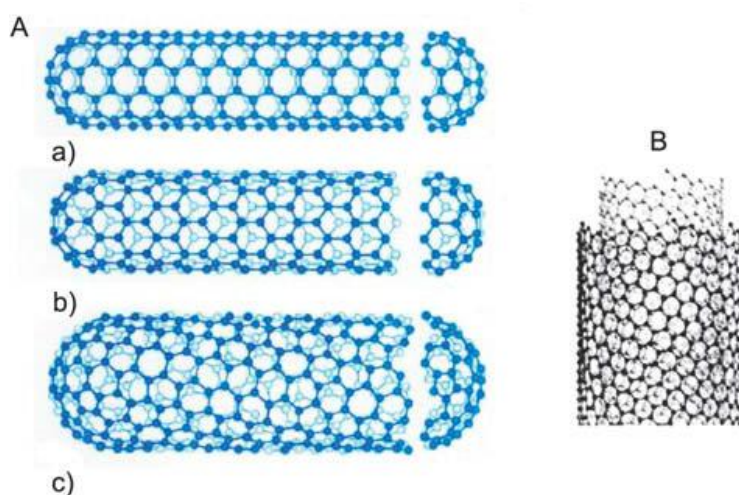
jedino duljim izlaganjem. Iznad 60 °C postupno se otapa u ugljikovodičnim i kloriranim otapalima. Veću postojanost na utjecaj otapala i propusnost plinova i para ima PE-HD zbog većeg udjela kristalne faze. Zbog ugljikovodične prirode, polietilen je potpuno postojan na utjecaj i adsorpciju vode. Kad je izložen ultraljubičastom zračenju, polietilen je podložan procesima razgradnje, kemijskoj ili toplinskoj oksidaciji, posebice na povišenim temperaturama.

Polietilen se proizvodi uz visoke tlakove (PE-LD) ili uz niske tlakove (PE-HD). Proizvodnja PE-HD-a provodi se Zieglerovim postupkom ili Phillipsovom procesom.

## 2.7. Ugljikove nanocjevčice

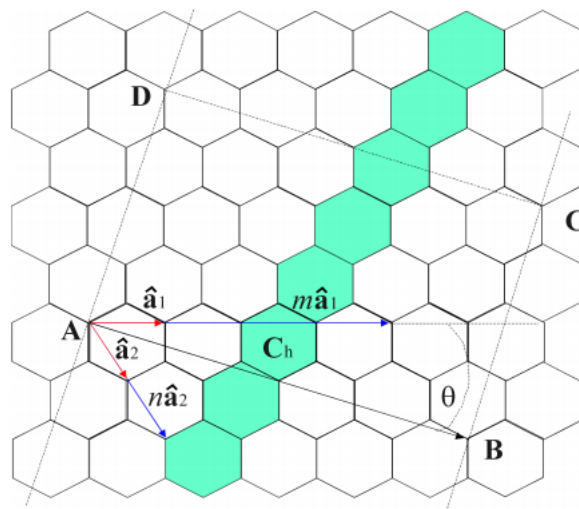
Ugljikove nanocjevčice otkrivene su 1991. te su brzo pobudile veliko zanimanje istraživača ponajprije zbog iznimnih fizičkih i mehaničkih svojstava (strukturno-tunelirajuća elektronska svojstva, ultravisoka toplinska provodnost, čvrstoća i dr.).

Nanocjevčice mogu biti jednostjenčane (SWCNT) i višestjenčane (MWCNT), kao što prikazuje slika 15. Ugljikove nanocjevčice mogu se zamisliti kao grafenske ravnine smotane u cilindre. Cilindri su tipično zatvoreni na krajevima polu-fulerenskim kupolama. Promjer ugljikovih nanocjevčica može biti različit (od nanometra do desetaka nanometara), a duljina im može dosegnuti i centimetar.<sup>6</sup> Ugljikove nanocjevčice s više stjenki (MWCNT) sastoje se od dva ili više koncentričnih cilindričnih slojeva grafena koaksijalno smještenih oko centralne šupljine.<sup>2</sup>



**Slika 15.** A - shematski prikaz zamotavanja heksagonskih grafenskih listova u nanocjevčice različitih morfologija: a) fotelja, b) cik-cak c) kiralna;  
B - shematski prikaz višestjene nanocjevčice

Postoje tri tipa nanocjevčica koji se razlikuju u načinu motanja listića grafena u cilindar (slika 15): fotelja, cik-cak i kiralne. Razlikuju se prema kutu kiralnosti, odnosno prema vrijednostima  $m$  i  $n$  (slika 16). Kod fotelja kut kiralnosti iznosi  $30^\circ$  i pojas šesterokuta je paralelan s osi cjevčice. Kada je kut kiralnosti  $\theta = 0^\circ$  formiraju se cik-cak nanocjevčice. Kod njih na poprečnom presjeku veze idu cik-cak od jednog ugljikovog atoma do drugog. Fotelje i cik-cak pripadaju tipu nekiralnih nanocjevčica. Nekiralne nanocjevčice su one kod kojih zrcalna slika ima identičnu strukturu kao i original. Kiralne nanocjevčice se formiraju kada je kut kiralnosti između  $0^\circ$  i  $30^\circ$ . Njihova zrcalna slika se ne može poklopiti s originalom.<sup>2</sup>



**Slika 16.** Šesterokutna rešetka ugljikovih atoma: konstrukcija nanocjevčice  
( $m, n$ ) = (4, 2)

SWCNT mogu biti vodiči ili poluvodiči ovisno o kiralnosti i promjeru. Pravilo kojim se preko vrijednosti  $n$  i  $m$  mogu odrediti električna svojstva SWCNT vrlo je jednostavno. SWCNT metalne su ukoliko  $n$  i  $m$  vrijednosti zadovoljavaju slijedeću relaciju

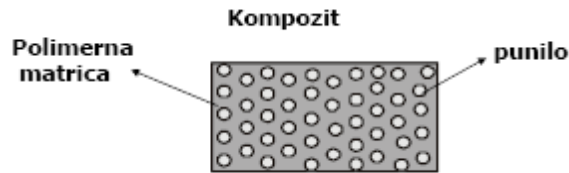
$$n - m = 3j \quad (10)$$

gdje je  $j$  cijeli broj. Sve ostale SWCNT su poluvodičke.

## 2.8. Polimerni nanokompoziti<sup>7</sup>

Polimerni kompoziti višefazni su sustavi u kojima je kontinuirana faza polimerna matica, a diskontinuirana faza anorganska komponenta (punilo)(slika 17).





*Slika 17.* Prikaz polimernog kompozita kao višefaznog sustava

Polimernim materijalima dodaju se sintetski ili prirodni anorganski materijali s ciljem da se poboljšaju svojstva polimernog materijala te da se snizi cijena materijala. Odabir kontinuirane i diskontinuirane faze sustava, ovisno o njihovim svojstvima, omogućava krojenje (modeliranje) konačnih svojstava kompozita. U počecima primjene polimernih materijala koristila su se klasična mikropunila u obliku čestica, vlakana ili pločastih nanopunila. Nedostatak mikropunila je što njihov dodatak obično rezultira u narušavanju nekih svojstava (porast mase, porast krtosti, narušavanje prozirnosti...). Danas uz mikropunila, sve je šira upotreba nanopunila u svrhu dobivanja polimernih kompozita.

Polimerni nanokompoziti su višekomponentni sustavi čija anorganska komponenta (punilo) ima najmanje jednu dimenziju u nano veličini, tj. manju od 100 nm. Značajne razlike između mikro i nanokompozita su posljedica razlika u veličini čestica punila, veličini međupovršine, morfologiji kompozita i udjelu matrice u međufaznom sloju.

#### Razlika u veličini čestica punila

Male čestice ne skreću značajno svjetlo pa je primjenom nanopunila moguće održati optičku prozornost (čistoću). Također, ne stvaraju velike koncentracije naprezanja prilikom vanjskog opterećenja pa se može ostvariti značajnije povećanje čvrstoće kompozita. Zbog male veličine čestica mogu utjecati na jedinstvena specifična svojstva samih čestica. Čestice izgrađene od jednog kristala koje su optički aktivne, na makrorazini nisu podesne za rukovanje, ali se kombiniranjem s polimerom može dobiti optički kvalitetan materijal uz jednostavnost proizvodnje koju osigurava polimer.

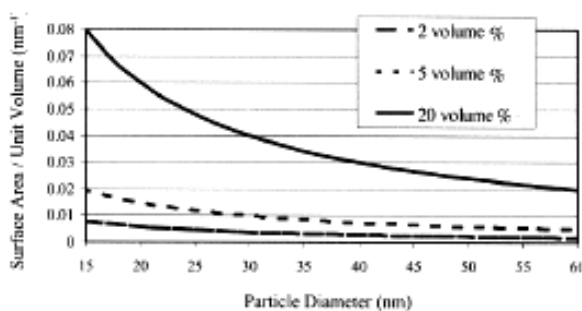
#### Veličina međupovršine

Međupovršina je izuzetno važna jer je to mjesto kontakta dvije faze gdje se uspostavljaju međudjelovanja (disperzne, polarne ili kemijske veze)(slika 18). O jačini ovih međudjelovanja ovisi hoće li međupovršina biti slabo mjesto u strukturi kompozita, gdje će pod utjecajem vanjskog opterećenja doći do popuštanja.



*Slika 18.* Prikaz međupovršine matica - punilo

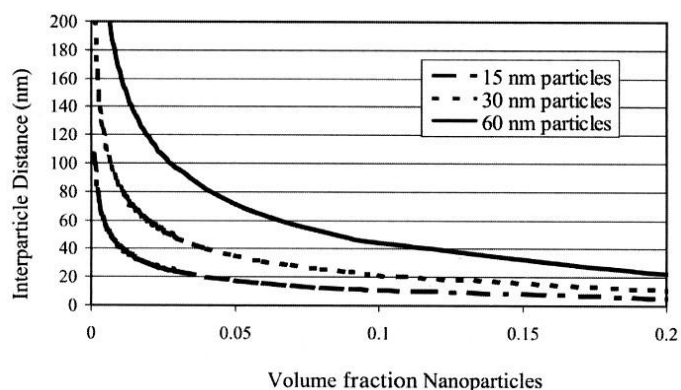
Veličina međupovršine odgovara veličini specifične površine punila koja ovisi o veličini čestica punila. Za isti volumni udio nanopunilo ostvaruje daleko veću površinu kontakta (veću međupovršinu) s okolnom polimernom matricom (slika 19). Međupovršina kontrolira stupanj interakcija u sustavu, a time i svojstva kompozita.



*Slika 19.* Specifična površina punila po jedinici volumena u ovisnosti o veličini sferičnih čestica koje su idealno dispergirane - ispod 100 nm pokazuje značajno povećanje specifične površine.

### Morfologija kompozita

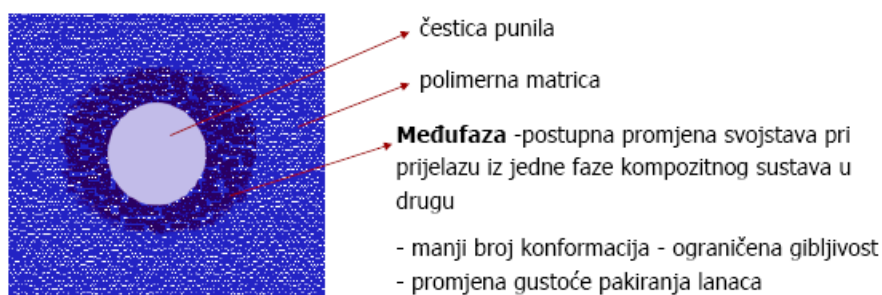
Smanjenjem veličine čestica punila na nanodimenzije za isti volumni udio u polimernoj matrici, dolazi do značajnijih promjena u morfologiji višefaznih kompozita; dolazi do povećanja broja čestica u sustavu, te smanjenja udaljenosti između čestica punila što osobito dolazi do izražaja u sustavima s nižim volumnim udjelom punila (slika 20).



**Slika 20.** Promjena međučestičnog razmaka u funkciji volumnog udjela punila i veličine čestica za sferične idealno dispergirane čestice

### Udio matrice u međufaznom sloju

Međufazni sloj ili međufaza trodimenzionalan je kontakt između faza u kompozitnom sustavu. Promjene svojstava polimernih molekula koje su u direktnom kontaktu s površinom punila prenose se na slijedeći sloj polimernih molekula itd. dublje u masu polimera dok se razlike između slojeva u potpunosti ne izgube (slika 21).



**Slika 21.** Prikaz međufaznog sloja u polimernom kompozitu

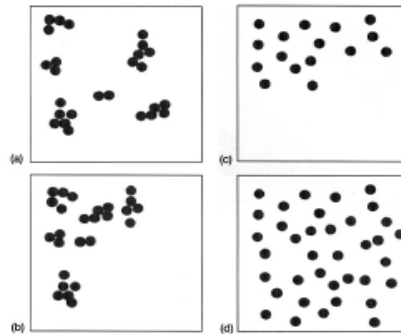
Kod nanopunila većina utjecaja punila postiže se već pri malim udjelima, a da se pritom ne naruše druga svojstva materijala. Upravo zbog toga što je znatno veći udio matrice u međufaznom sloju, u odnosu na sustave s mikropunilima.

Postoji nekoliko vrsta nanopunila:

- nanovlakna i nanocjevčice
- pločasta punila
- istoosna nanopunila
- kvantne točke.

## Priprava i struktura polimernih nanokompozita

Primarni cilj u pripravi kompozita je postići homogenost, tj. pravilnu i jednoliku raspodjelu (opisuje homogenost kroz uzorak) i dispergiranost (opisuje aglomeriranost) punila unutar matrice te smanjenje stvaranja agregata punila (slika 22). Agregati predstavljaju mjesta velike koncentracije naprezanja unutar kompozita.



**Slika 22.** Različite vrste raspodjele i dispergiranosti punila

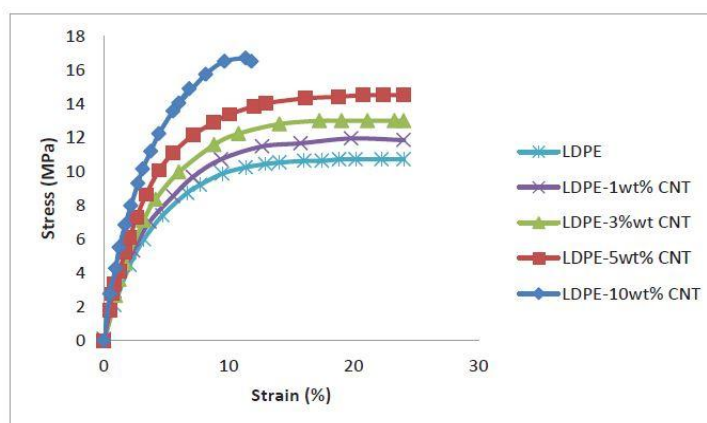
- a) dobra raspodjela i slaba dispergiranost punila
- b) slaba raspodjela i slaba dispergiranost punila
- c) slaba raspodjela, ali dobra dispergiranost
- d) dobra raspodjela i dobra dispergiranost punila

Nakupine punila (agregati) ne poboljšavaju svojstva kompozita, nego predstavljaju defekte na kojima se inicira popuštanje. Da bi se osigurao učinkovit prijenos naprezanja pri djelovanju vanjskog opterećenja između faza sustava, nužna je dobra raspodjeljenost i dispergiranost nanocijevčica u polimernoj matrici.

Polimerni nanokompoziti ojačani ugljikovim nanocijevčicama mogu se proizvesti postupcima iz otopine, miješanjem u masi polimera, iz taljevine ili polimerizacijom in situ.

### **2.8.1. Mehanička svojstva nanokompozita**

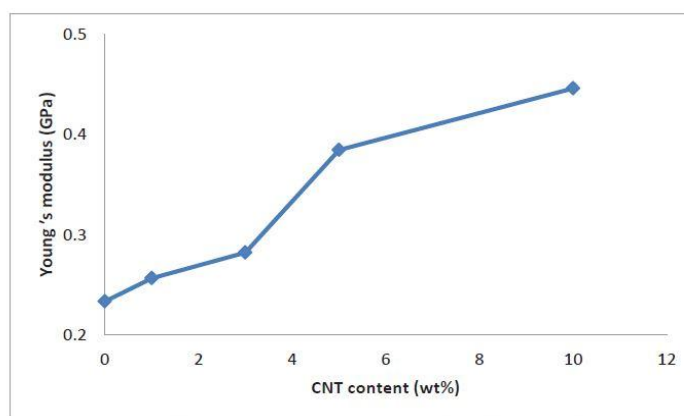
Ranija istraživanja<sup>8</sup> pokazala su da dodatak MWCNT (0-10 mas. %) PE-LD matrici utječe na krutost lanca i poboljšanje naprezanja, međutim smanjuje istežanje (slika 23). Razumljivo je da se zbog prirode MWCNT i njihovih međusobnih savijanja i namotavanja, među MWCNT javlja veza koja je ojačala polimernu matricu i koja ograničava pokretljivost lanca te nastaju spojevi manje fleksibilni prilikom istežanja.



**Slika 23.** Krivulje naprezanje-istezanje za sustave PE-LD+MWCNT

Povećanje mehaničkih svojstava nanokompozita zahtijeva visok stupanj prijenosa opterećenja između matrice i nanocjevčica. Ako je površinska adhezija između faza slaba, nanocjevčice se ponašaju kao rupe ili nanostrukturni nedostatak, te dolazi do stvaranja lokalnih koncentracija naprezanja čime se gube prednosti MWCNT. Zbog toga nanocjevčice moraju biti dobro raspodjeljene. U slučaju loše raspodjeljenosti, one će oslabiti nanokompozitni sustav što rezultira znatnim smanjenjem čvrstoće. Podaci ukazuju da se znatnije poboljšanje karakteristika, pri niskim postotcima MWCNT (0-10 mas%), može pripisati vrlo dobroj raspodjeljenosti i dobroj kompatibilnosti nanocjevčica i/ili dobroj adheziji između nanocjevčice i polimerne matrice.

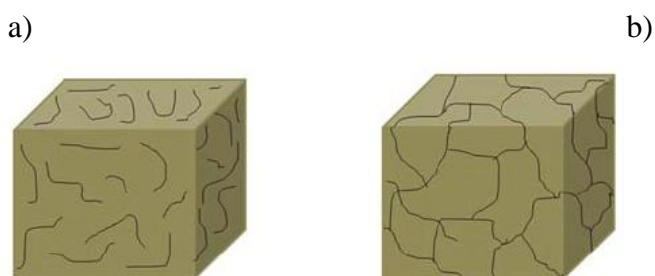
Istraživanje pokazuje da postoji umjereno poboljšanje Young-ovog modula dodatkom MWCNT masenog udjela od 0 do 10%, kao što je prikazano na slici 24. Za to su zaslužne strukturne promjene nanokompozita koje se mijenjaju s povećanjem masenog udjela punila, jer kada je sadržaj punila 5 mas. %, formirana je kontinuirana mreža MWCNT u cijeloj polimernoj matrici. Razumljivo je da se, zbog prirode MWCNT (savijanja i namotavanja), među nanocjevčicama stvaraju jače veze te se povećava čvrstoća.



**Slika 24.** Youngov modul elastičnosti za sustave PE-LD+MWCNT

## 2.8.2. Električna svojstva nanokompozita

Ugljikove nanocjevčice imaju specifična svojstva koja ovisno o kiralnosti, odnosno kako su savijene, mogu imati poluvodička ili vodička svojstva. Povećavaju električnu vodljivost materijala za nekoliko redova veličina, ne mijenjajući svojstva samih polimera kao što su niska masa, niska viskoznost taline itd. Povećanje vodljivosti kompozitnog sustava može se objasniti teorijom perkolacije (engl. percolation theory). Ova teorija uključuje stvaranje neprekinute trodimenzionalne mreže ugljikovih nanocjevčica u nevodljivoj matrici koja osigurava vodljivost nanokompozita (slika 25).<sup>1</sup>



**Slika 25.** Shematski prikaz rasporeda MWCNT a) prije praga vodljivosti i b) nakon praga vodljivosti u polimernim nanokompozitima

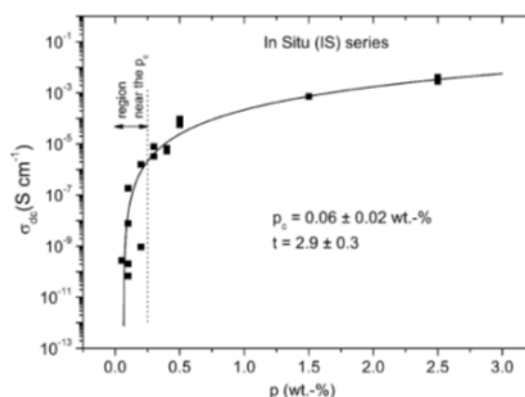
Najmanji udio ugljikovih nanocjevčica koji osigurava značajno povećanje vodljivosti naziva se prag vodljivosti ( $p_c$ ) te on uzima u obzir volumni udio nanocjevčica, volumni udio koji označava prag vodljivosti, te dimenzionalnost sustava. Prema teoriji perkolacije promjena vodljivost  $\sigma$  u ovisnosti o volumnom udjelu ugljikovih cjevčica može se opisati slijedećom jednadžbom:

$$\sigma \sim (p - p_c)^t \quad (11)$$

gdje je  $p$  volumni udio ugljikovih nanocjevčica,  $p_c$  volumni udio koji odgovara pragu vodljivosti, a  $t$  eksponent povezan s dimenzionalnošću istraživanog sustava koji bi teorijski za statističku perkolacijsku trodimenzionalnu mrežu trebao iznositi oko 2.<sup>9,10</sup>

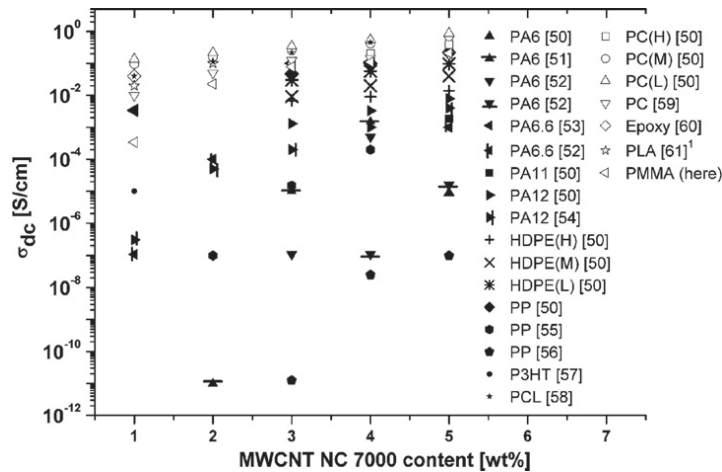
Rezultati istraživanja Logakisa i sur.<sup>9</sup> pokazali su da vodljivost poli(etilen tereftalata) (PET)/MWCNT nanokompozita značajno ovisi o načinu pripreme nanokompozita, odnosno dispergiranošću MWCNT koja se postiže pojedinim načinom pripreme. Istraživanja su provedena za sustave pripravljene na tri različita načina: *in-situ* polimerizacijom (I-S), direktnim zamješavanjem u talini (DM) te trećim postupkom (MB) odnosno razrjeđivanjem u talini 0.5 mas.% koncentrata (*engl. masterbatch*) sintetiziranog *in-situ* postupkom. Rezultati su pokazali da je najniži prag vodljivosti postignut za sustave sintetizirane I-S postupkom

( $p_c=0.06\text{mas.}\%$ ) (slika 26), dok je za sustave pripravljene DM postupkom prag vodljivosti bio najveći ( $p_c=0.1\text{-}0.2\text{ mas.}\%$ ). Dobiveni rezultati objašnjeni su niskom viskoznošću inicijalnog monomera u I-S postupku što je omogućilo dobru dispergiranost MWCNT u reakcijskoj smjesi.



**Slika 26.** Promjena vodljivosti u ovisnosti o masenoj koncentraciji MWCNT za nanokompozite pripravljene *in-situ* postupkom (I-S PET/MWCNT) iznad  $p_c$

Rezultati ranijih istraživanja pokazali su da vrijednosti električne vodljivosti kao i prag vodljivosti ovise o polimernoj matrici. Generalno, dosadašnje spoznaje upućuju da se značajnije poboljšanje električnih svojstava postiže s amorfnim nego s kristaliničnim matricama. Logakis i sur.<sup>10</sup> analizirali su vodljivost većeg broja nanokompozita s kristaliničnim i amorfnim polimerima i istom vrstom MWCNT (NC 7000) (slika 27), iz čega je vidljivo da se više vrijednosti vodljivosti postižu u sustavima s amorfnim polimernim matricama. Ova znanstvena spoznaja objašnjena je činjenicom da odsutnost kristaliničnog sloja polimera, posebice oko MWCNT omogućava međusobno blizak položaj vodljivih MWCNT u polimeru, što je nužan uvjet za ostvarivanje visoke vodljivosti.<sup>10</sup>



**Slika 27.** Vodljivost različitih nanokompozita s kristaliničnim (puni simboli – lijeva kolona) i amorfnim (prazni simboli – desna kolona) i različitim udjelima istih MWCNT (NC 7000); PLA koja je kristaliničana matrica uvrštena je među amorfne polimere jer je imala vrlo nisku kristalnost 1.8% zbog brzog hlađenja tijekom pripreve uzorka.

Polimerni nanokompozitni materijali s ugljikovim nanocjevčicama ne dosežu vodljivost vodljivih materijala već poluvodičkih. Poluvodički nanokompoziti imaju moguću primjenu za odvođenje elektrostatskog naboja, za elektrostatsko bojanje, te zaštitu od interferencije elektromagnetskih radio frekvencija (EMI). Rasponi vodljivosti za određenu primjenu prikazani su u tablici 2.

**Tablica 2.** Vrijednosti vodljivosti poluvodičkih materijala koje je potrebno zadovoljiti da bi nanokompozit imao navedenu primjenu

Primjena	Vodljivost / $S\ cm^{-1}$
Odvođenje elektrostatskog naboja	više od $10^{-12}$
Elektrostatsko bojanje	više od $10^{-6}$
Zaštita od interferencije elektromagnetskih radio frekvencija	više od $10^{-1}$

Primjena nanokompozita za odvođenje elektrostatskog naboja važna je za dijelove u zrakoplovima, u kućinstima računala i vanjskim dijelovima automobila. Polimerni kompozitni sustavi imaju komercijalnu primjenu za automobilske cijevi za gorivo u kojima ugljikove nanocjevčice onemogućavaju nakupljanje opasnog elektrostatskog naboja.



Primjena nanokompozita s ugljikovim nanocjevčicama kod elektrostatskog bojanja omogućava učinkovitije bojanje u odnosu na klasične metode. To je vrsta procesa u kojem se koriste nabijene čestice. Čestice praha ili atomizirane kapljice u boji usmjeravaju se špricanjem prema vodljivom materijalu koji se boja te se ubrzava djelovanjem jakog elektrostatskog naboja.<sup>11</sup>

### 3. EKSPERIMENTALNI DIO

#### 3.1. Materijali

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

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

Kao nanopunilo korištene su ugljikove nanocjevčice s više stijenki (MWCNT – multi-walled carbon nanotubes) proizvođača Chengdu Organic Chemicals Co.Ltd., Kina, čistoće 85%. Unutarnji promjer MWCNT iznosi 5-15 nm a vanjski >50 nm. Duljina nanocijevi je 10-20  $\mu\text{m}$ , a specifična površina im je 40  $\text{m}^2/\text{g}$ . Uzorak je crne boje

#### 3.2. Priprava uzoraka

Uzorci polimernih matrica, nanokompozita PE-LD+MWCNT i PE-HD+MWCNT pripremljeni su na dvopužnom ekstruderu (Rondol 21mm LAB TWIN), slika 28.



**Slika 28.** Ekstruder Rondol 21mm LAB TWIN

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

**Tablica 3.** Mase PE-HD i PE-LD matrice i punila za pripremu kompozita s različitim masenim udjelom MWCNT

Uzorak	m(PE) / g	m(MWCNT) / g
<b>PE-HD</b>	50,00	0,00
<b>PE-HD+0,5%MWCNT</b>	49,75	0,25
<b>PE-HD +1%MWCNT</b>	49,50	0,50
<b>PE-HD +2%MWCNT</b>	49,00	1,00
<b>PE-HD +3%MWCNT</b>	48,50	1,50
<b>PE-HD +4%MWCNT</b>	48,00	2,00
<b>PE-LD</b>	50,00	0,00
<b>PE-LD +0,5%MWCNT</b>	49,75	0,25
<b>PE-LD +1%MWCNT</b>	49,50	0,50
<b>PE-LD +2%MWCNT</b>	49,00	1,00
<b>PE-LD +3%MWCNT</b>	48,50	1,50
<b>PE-LD +4%MWCNT</b>	48,00	2,00

Temperaturni profil ekstrudera bio je: 150/170/175/180/180/180°C. uz brzinu okretaja pužnih vijaka od 80 okr./min.

Tanki „špageti“ dobiveni ekstrudiranjem usitnjeni su na granulatoru. Ispitna tijela dobivena su prešanjem na laboratorijskoj hidrauličkoj Dake preši. Prešanje je provedeno prvotnim predgrijavanjem materijala 3-4 minute i zatim prešanjem 5 minuta pri 180 °C i tlaku od 25 bara, te naglo hlađena vodom. Dimenzije dobivenih pločica iznosile su oko 100x100mm.

### **3.3. Optička polarizacijska mikroskopija**

Morfologija polimernih matrica te nanokompozita PE-HD+MWCNT i PE-LD+MWCNT istraživana je optičkom polarizacijskom mikroskopijom. Iz uzoraka dobivenih prešanjem skalpelom su izrezani tanki uzorci koji su zatim pomoću cedrovog ulja fiksirani na predmetno stakalce i pokriveni pokrovnim stakalcem. Istraživani uzorci promatrani su pri uvećanju 20 i 40 puta.

### 3.4 Određivanje rastezних svojstava polimera

Rastezna svojstva polimera određivana su na univerzalnoj mehaničkoj kidalici marke ZWICK 1445 (slika 29). Uređajem se upravlja preko računala koje je opremljeno odgovarajućim programima.



*Slika 29.* Univerzalna mehanička kidalica ZWICK 1445

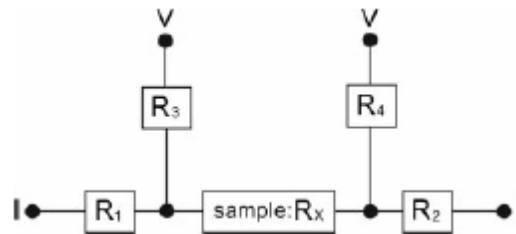
Iz uzoraka dobivenih prešanjem napravljene su epruvete duljine 100 mm, širine 10 mm te im je mikrometrom izmjerena debljina. U računalni program kojim se upravlja kidalicom unešeni su podaci temperature i vlažnosti zraka, dimenzije epruveta i osnovni parametri materijala. Epruvete su postavljene u čeljusti kidalice razmaknute 50 mm i podvrgnute rastezanju brzinom 100 mm/min do kidanja materijala.

### 3.5. Određivanje relaksacijskih svojstava testom relaksacije naprežanja

Relaksacijska svojstva polimera određena su također na univerzalnoj mehaničkoj kidalici ZWICK 1445 (slika 29). Iz uzoraka dobivenih prešanjem napravljene su epruvete duljine 100 mm, širine 10 mm. Test relaksacije naprežanja provoden je istezanjem epruveta brzinom od 100 mm/min u čeljustima kidalice razmaknutim 50 mm. Epruvete su istezane do 0,5%. Tijekom vremenskog razdoblja od 900 sekundi praćena je sila u ovisnosti o vremenu. Podaci su bilježeni u vremenskim intervalima od 5 sekundi 22 puta od početka testa, zatim svakih 50 sekundi 8 puta, pa svakih 130 sekundi 3 puta.

### 3.6. Određivanje električnih svojstava<sup>12</sup>

Električna svojstva PE-HD+MWCNT i PE-LD+MWCNT nanokompozita određena su uz pomoć voltmetra metodom četiri kontakta. Ova metoda osigurava pouzdana mjerenja materijala s višim vrijednostima otpornosti, odnosno manjom vodljivošću. Ekvivalentni krug za metodu četiri kontakta prikazan je na slici 30. Struja  $I$  prolazi kroz uzorak i uzrokuje pad napona  $R_x I$ . Ekvivalentni otpornik  $R_1$  predstavlja otpor vodiča kojim dolazi struja a  $R_2$  otpor kontakta vodiča i uzorka. Otpori  $R_1$  i  $R_2$  mogu biti veći nego bilo koji drugi otpori u krugu. Nastali pad napona  $R_1 I + R_2 I$  izvor struje registrira kao zbroj  $R_1 I + R_x I + R_2 I$ . Međutim voltmetar mjeri pad napona  $R_3 I' + R_x (I + I') + R_4 I'$ , gdje je  $I'$  struja u električnom krugu voltmetra i koja je puno manja od  $I$ . Stoga voltmetar određuje napon  $U_x = R_x I$  čak i kad su otpori  $R_3$  i  $R_4$  jednaki  $R_x$ , što osigurava pouzdanost mjerenja.



Slika 30. Ekvivalentni krug za metodu četiri kontakta

Električna vodljivost mjerena je na uzorcima nanokompozita približnih dimenzija širina x dužina x debljina = 1 cm x 10 cm x 0,1 cm. Na slici 31a. prikazan je instrument za mjerenje pada napona u uzorku  $U_x$ , a na slici 31b. električni krug na uzorku prema metodi četiri kontakta s voltmetrom.

a)



b)



Slika 31. a) Instrument za puštanje struje određene jakosti; b) Električni krug na uzorku prema metodi četiri kontakta s voltmetrom

Iz voltmetrom određenih vrijednosti pada napona kroz uzorak  $U_x$  i jakosti puštene struje kroz uzorak  $I$  određena je vrijednost otpora prema Ohmovom zakonu (jednadžba 12):

$$R_x = U_x/I \quad (12)$$

Tijekom ispitivanja električnih svojstva istraživanih PE/MWCNT nanokompozita korištene su struje jakosti od 0,01 mA do 0,001 mA ovisno o vodljivosti pojedinih uzoraka.

Vrijednosti otpora kroz uzorak određene prema jednadžbi 12, ovise o dimenzijama uzorka kroz koje je puštena struja. Da bi se uklonio ovaj utjecaj iz jednadžbe 13 određena je specifična otpornost uzorka  $\rho$  ( $\Omega\text{cm}$ ) koja je karakteristika materijala i ne ovisi o dimenzijama, te se može koristiti za usporedbu s drugim mjerenjima.

$$\rho = R_x A/l \quad (13)$$

gdje je  $A$  poprečni presjek uzorka, a  $l$  udaljenost točaka između kojih se mjeri.

U literaturi se često koristi i specifična provodnost  $\sigma$  ( $\text{S cm}^{-1}$ ) koja je obrnuto proporcionalna specifičnoj otpornosti  $\rho$ , odnosno vrijedi jednadžba 14:

$$\sigma = 1/\rho \quad (14)$$

## 4. REZULTATI I RASPRAVA

Cilj ovog završnog rada bio je istražiti utjecaj dodatka višestijenih ugljikovih nanocijevčica (MWCNT) u udjelima 0,5, 1, 2, 3 i 4 mas. % na mehanička i električna svojstva polietilena niske gustoće (PE-LD) i polietilena visoke gustoće (PE-HD). S obzirom da na ova svojstva značajno utječe homogenost nanokompozita, raspodijeljenost i dispergiranoš MWCNT u polimernim matricama PE-LD i PE-HD istražena su optičkom polarizacijskom mikroskopijom.

### 4.1 Optička polarizacija

Optičkom polarizacijskom mikroskopijom dobiven je uvid u morfologiju i raspodijeljenost MWCNT u PE-HD+MWCNT i PE-LD+MWCNT sustavima. Na slici 32 prikazani su uzorci čistog PE-HD i PE-LD pri uvećanju 20x.

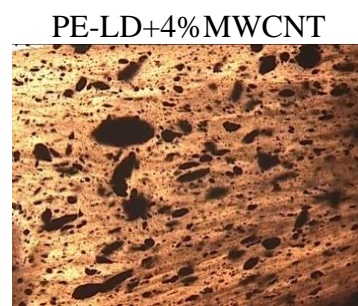
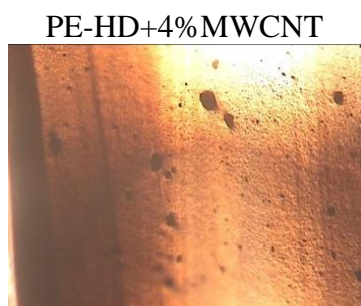
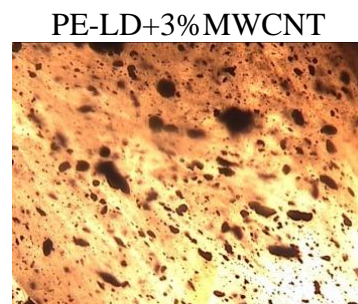
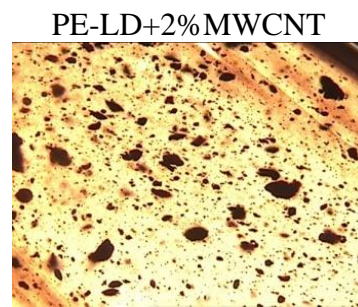
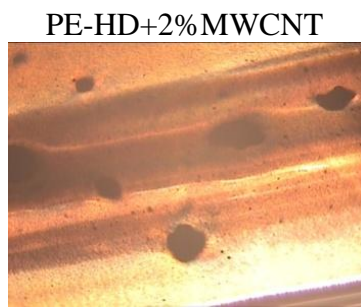
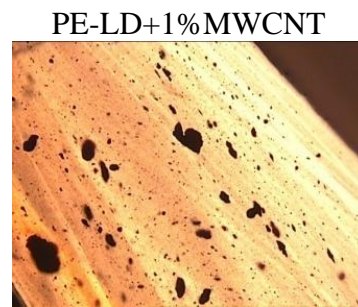
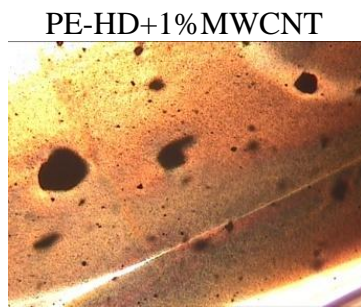
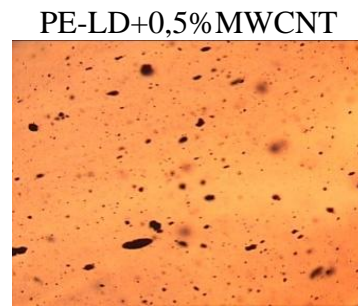
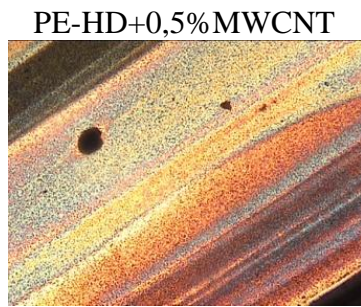


*Slika 32.* Optička polarizacija čistog polimera pri uvećanju 20x a) PE-HD i b) PE-LD

Iz prikazanih mikrografija vidljivo je da se morfologija PE-HD i PE-LD znatno razlikuje. PE-HD ima zrnastu morfologiju, koja nije vidljiva na mikrografiji PE-LD matrice. Kako je navedeno u teorijskom dijelu razlika između PE-HD i PE-LD je u izgledu polietilenskog lanaca. PE-LD ima razgranatu strukturu koja otežava kristalizaciju, dok PE-HD ima ravnolančane molekule koje se mogu bolje slagati u kristalne oblike. Iz ovih razlika proizlaze i razlike vidljive na slici 32.

Na mikrografiji nanokompozita PE-HD+MWCNT može se uočiti da se gubi jednolika zrnasta struktura matrice te da postaju vidljive široke tamnije pruge (slika 33). Iz prikazanih mikrografija također je vidljivo da je punilo bolje raspodijeljeno u matrici PE-LD nego PE-HD. Kod nanokompozita PE-LD+MWCNT vidi se kako se povećavanjem udjela punila povećava broj nakupina punila, dok se kod PE-HD+MWCNT nanokompozita povećanje udjela punila u matrici gotovo ne uočava u promjeni broja nakupina MWCNT. Moguće objašnjenje je da tijekom kristalizacije PE-HD dolazi do koncentracije MWCNT nanopunila u područja vidljiva na mikrografijama kao tamne pruge.





**Slika 33.** Mikrografi PE-LD + MWCNT i PE-LD + MWCNT nanokompozita  
(uvećanje 20x)

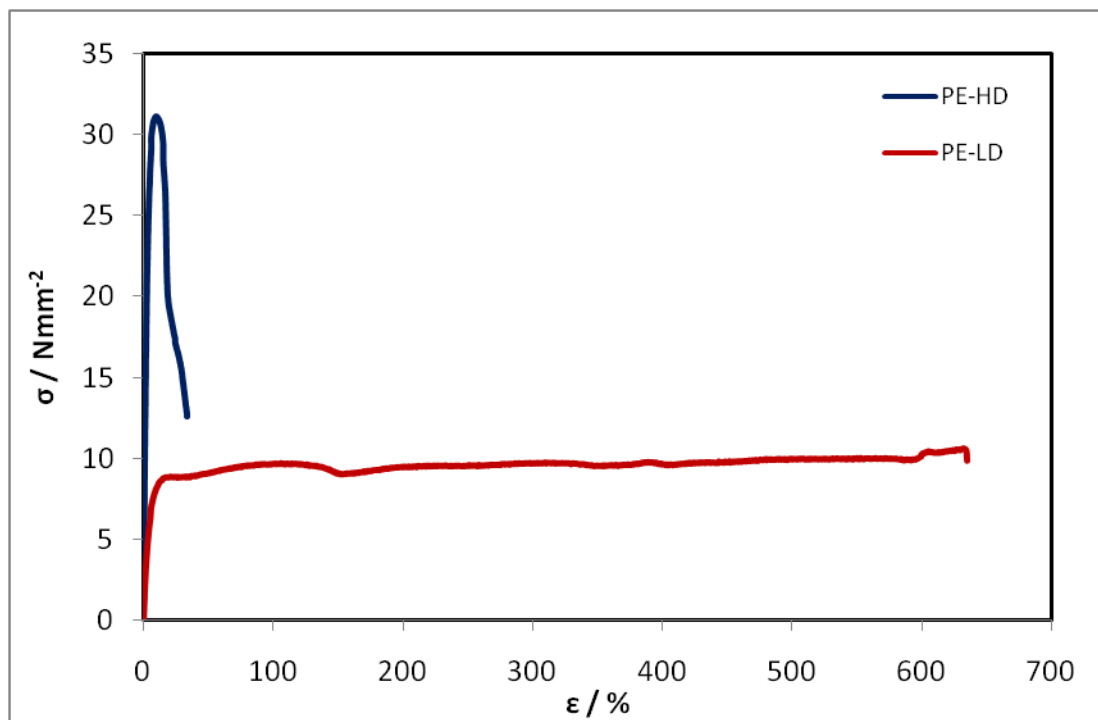


## 4.2. Mehanička svojstva PE/MWCNT nanokompozita

### 4.2.1. Rastezna svojstva

Generalno, prvi dio krivulje naprezanje – deformacija koja se dobije testom jednoosnog istezanja je područje proporcionalnosti gdje vrijedi Hookeov zakon u kojem je naprezanje proporcionalno deformaciji, a konstanta proporcionalnosti je modul elastičnosti (E) (jednadžba 8). Nakon ovog područja vidljiva je točka popuštanja nakon koje dolazi do nepovratne deformacije te nakon toga područje hladnog razvlačenja gdje istezanje raste pri gotovo stalnom naprezanju do konačne točke kidanja materijala. Testom jednoosnog istezanja određena su rastezna svojstva polietilena niske gustoće (PE-LD), polietilena visoke gustoće (PE-HD), nanokompozita PE-HD+MWCNT i nanokompozita PE-LD+MWCNT. Test je proveden pod uvjetima opisanim u poglavlju 3.4.

Na slici 34 prikazane su krivulje naprezanje - istezanje za PE-LD i PE-HD.



*Slika 34.* Ovisnost naprezanje - istezanje za PE-LD i PE-HD

PE-HD u točki popuštanja ima veće naprezanje i manje istezanje od PE-LD zbog većeg udjela kristalne faze. Zbog toga je i modul PE-HD veći od modula PE-LD. Polietilen se sastoji od kristalnih i amorfni područja (slika 13). Lančane makromolekule polietilena mogu imati kratkolančane ili dugolančane bočne skupine koje mogu biti razgranate ili linearne. Povećanje granatosti bočnih skupina smanjuje stupanj kristalnosti. PE-HD ima niski stupanj

granatosti te stoga veliki udio kristalne faze, veću gustoću i talište od PE-LD koji ima razgranatu strukturu i zato veći udio amorfne faze. Zbog većeg udjela amorfne faze, PE-LD je žilav pa ima istežanje u točki loma nekoliko stotina postotaka veće od početne duljine. PE-HD je mnogo krutiji i ima puno manje istežanje u točki loma, ali znatno veću prekidnu čvrstoću.

Učinak koji ima dodatak nanopunila na rastezna svojstva praćen je preko karakterističnih vrijednosti modula ( $E$ ), prekidne čvrstoće ( $\sigma_B$ ) i prekidnog istežanja ( $\varepsilon_B$ ) koje su prikazane u tablici 4. Treba napomenuti da su vrijednosti  $\sigma_B$  i  $\varepsilon_B$  određene iz točke u kojoj naprezanje dostiže najveće vrijednosti. Iz dobivenih podataka vidljivo je da dodatak MWCNT znatno utječe na ove vrijednosti.

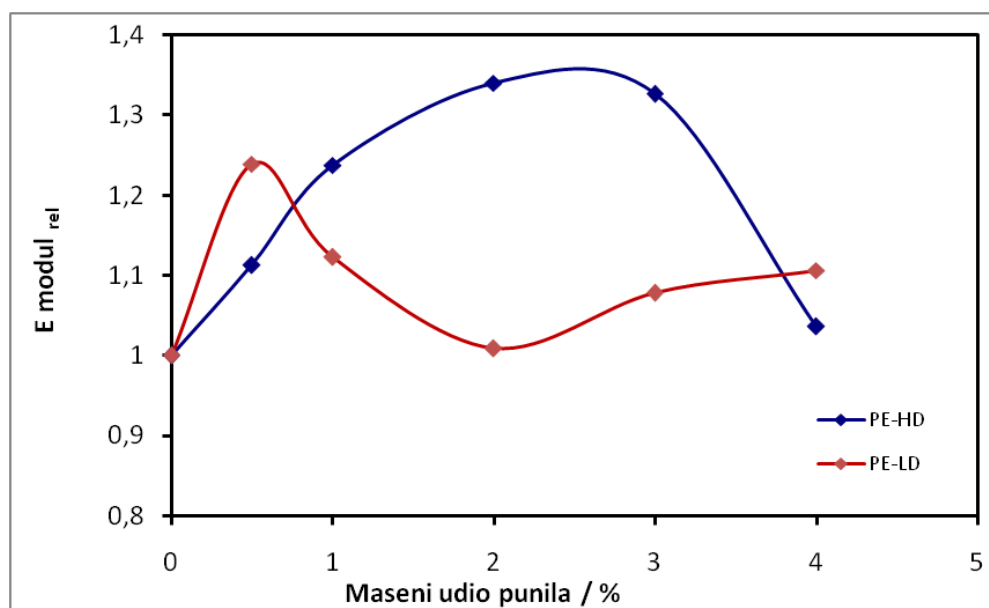
**Tablica 4.** Prekidne vrijednosti nanokompozita

Uzorak	$E / \text{Nmm}^{-2}$	$\sigma_B / \text{Nmm}^{-2}$	$\varepsilon_B / \%$	$W_b / \text{Nm}$
PE-HD	997,57	30,748	11,746	3,236
PE-HD+0,5%MWCNT	1109,9	31,125	11,14	2,26
PE-HD+1%MWCNT	1234,8	32,12	11,71	2,185
PE-HD+2%MWCNT	1336,95	33,85	9,63	1,34
PE-HD+3%MWCNT	1323,45	32,295	9,66	1,325
PE-HD+4%MWCNT	1034,14	32,22	11,84	2,402
PE-LD	213,74	10,766	618,89	23,164
PE-LD+0,5%MWCNT	264,8	11,45	631,74	27,99
PE-LD+1%MWCNT	240,05	11,5	683,05	29,64
PE-LD+2%MWCNT	209,74	12,244	718,45	28,47
PE-LD+3%MWCNT	230,52	12,41	681,30	28,59
PE-LD+4%MWCNT	236,43	11,79	560,93	24,27

S obzirom na znatne razlike između karakterističnih vrijednosti za PE-LD i PE-HD nanokompozite, učinak dodatka MWCNT analizirati će se preko relativnih karakterističnih vrijednosti koje su izračunate kao kvocijent karakteristične vrijednosti za nanokompozit i vrijednosti za polimernu matricu. Dobiveni rezultati prikazani su na slikama 35-38.

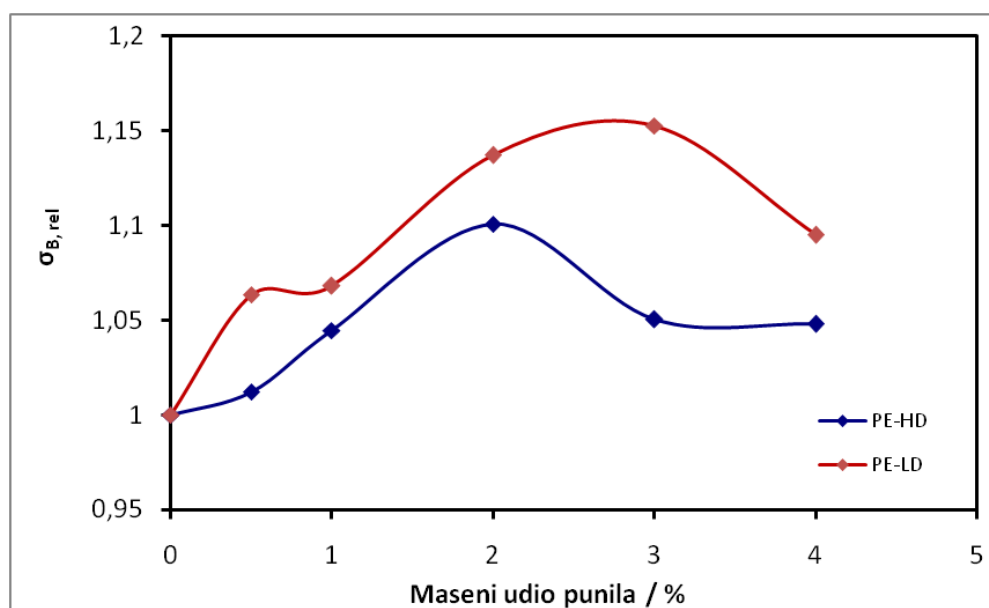
Relativni modul elastičnosti ( $E$  modul) za sve nanokompozite veći je nego za polimerne matrice. Kod PE-HD+MWCNT modul se povećava do 2 mas. % udjela punila, zatim se smanjuje, dok se kod PE-LD+MWCNT povećava do 0,5 mas. % punila i zatim se

smanjuje (slika 35). Dodatak punila polimernoj matrici ima veći učinak na porast modula elastičnosti u sustavima s PE-HD matricom nego PE-LD.



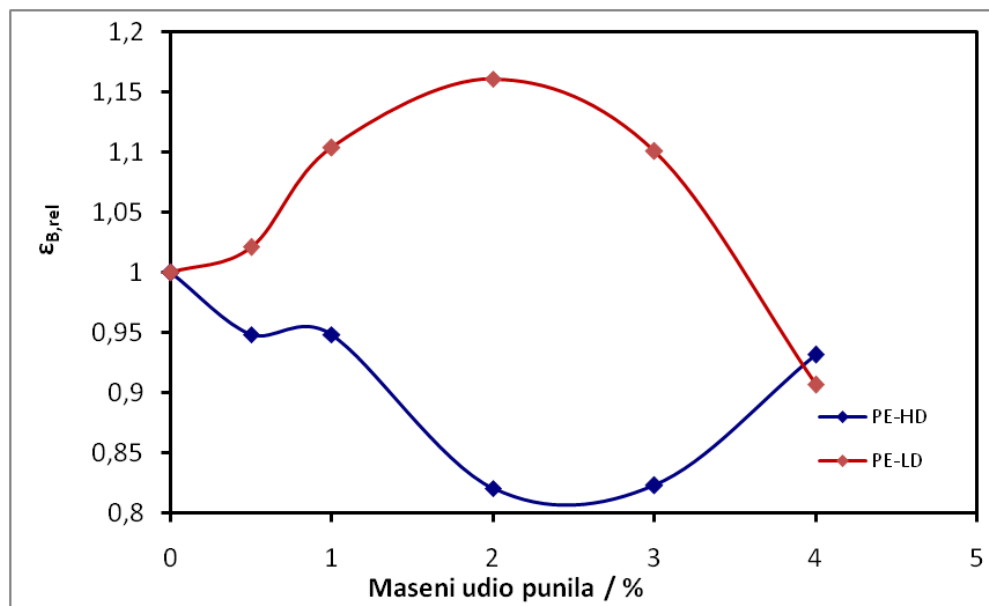
**Slika 35.** Ovisnost relativnog modula o masenom udjelu punila

Rezultati relativne prekidne čvrstoće ( $\sigma_B$ ) za nanokompozite pokazuju da dodatak MWCNT povećava prekidnu čvrstoću PE-LD i PE-HD. Za sustav PE-HD+MWCNT čvrstoća se povećava do 3 mas. % punila, zatim se smanjuje, dok kod PE-LD+MWCNT se povećava do 2 mas. % te se zatim snižava (slika 36). Povećanje prekidne čvrstoće dodatkom punila izraženije je u sustavima s PE-LD matricom u odnosu na PE-HD matricu.



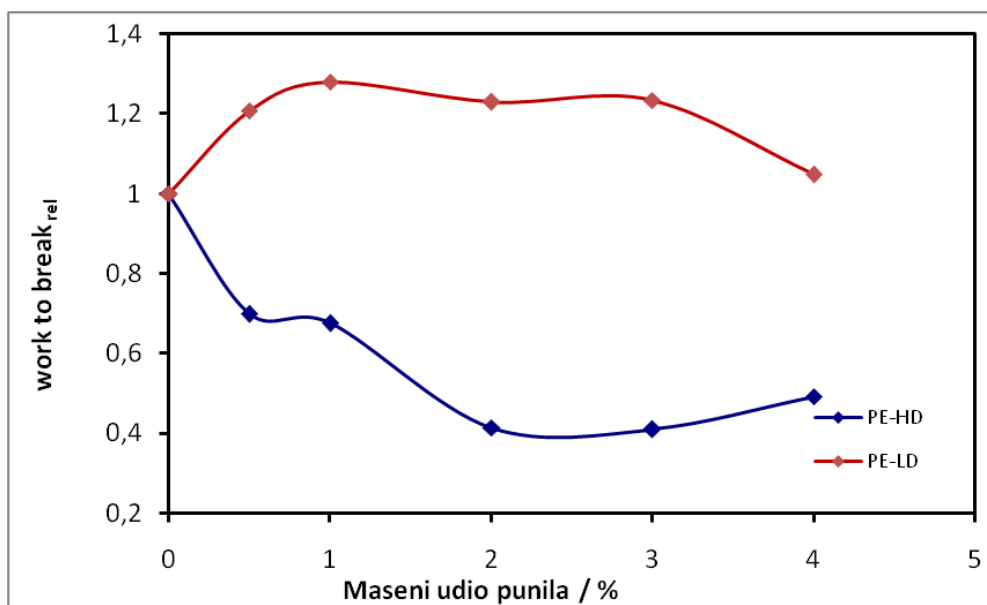
**Slika36.** Ovisnost relativne prekidne čvrstoće o masenom udjelu punila

Relativno prekidno istezanje ( $\epsilon_B$ ) za sustav PE-HD+MWCNT je manje za sve udjele punila nego za PE-HD matricu i ono se smanjuje do 2 mas. % punila i zatim raste. Za sustav PE-LD+MWCNT istezanje je veće nego za PE-LD matricu te se povećava do određenog udjela punila (3 mas. %), a zatim se smanjuje. Samo za sustav s 4 mas. % punila istezanje je manje nego za PE-LD matricu (slika 37). Iz dobivenih rezultata vidljivo je da dodatak MWCNT povećava vrijednosti prekidnog istezanja PE-LD, odnosno ima pozitivan učinak, dok dodatak u PE-HD ima negativan učinak, odnosno prekidno istezanje se smanjuje.



**Slika 37.** Ovisnost relativnog istezanja o masenom udjelu punila

Rad kidanja je rad koji je potrebno uložiti da bi došlo do kidanja uzorka, određuje se iz površine ispod krivulje naprezanje – deformacija i mjera je žilavosti materijala. Relativni rad kidanja u ovisnosti o masenom udjelu MWCNT prikazan je na slici 38. Za sustav PE-HD+MWCNT vrijednosti rada kidanja znatno je manja nego za polimernu matricu PE-HD. Do 2 mas. % punila žilavost se smanjuje i zatim neznatno raste. Prekidni rad za sve sustave PE-LD+MWCNT veći su nego za polimernu matricu i uočava se rast do 1 mas. % MWCNT nakon čega se daljnjim povećanjem količine punila ne mijenja znatno.



*Slika 38.* Ovisnost relativnog prekidnog rada kidanja o masenom udjelu punila

Rezultati ovih istraživanja pokazali su da dodatak punila znatnije poboljšava modul elastičnosti za PE-HD matricu nego PE-LD matricu. Kod velikih deformacija poboljšanje prekidnih karakteristika izraženije je za matricu PE-LD.

Teorijske i eksperimentalne studije pokazale su da ugljikove nanocjevčice posjeduju izuzetno visok vlačni modul i visoku otpornost rastezanju, te se očekuje da dodatkom u polimernu matricu dođe do poboljšanja modula i prekidne čvrstoće. Međutim, treba uzeti u obzir da na ovaj učinak znatno utječe raspodijeljenost punila u matrici kao i učinci koje dodatak punila uzrokuje u polimernoj matrici kao što su promjene u stupnju kristalnosti. Stoga su dobiveni rezultati mehaničkih svojstava analizirani sa stanovišta ovih učinaka.

Optičkom polarizacijskom mikroskopijom utvrđeno je da je punilo MWCNT bolje raspodijeljeno u PE-LD matrici u odnosu na PE-HD matricu. Na osnovi dobivenih rezultata tijekom ovog istraživanja može se zaključiti da raspodjeljenost punila u polimernoj matrici utječe na mehanička svojstva nanokompozita. Bolja raspodjeljenost MWCNT u PE-LD matrici, tj. bolja homogenost ovog sustava, omogućuje bolji prijenos naprezanja kroz sustav i smanjenje koncentracija naprezanja te u konačnici poboljšanje prekidne čvrstoće ( $\sigma_B$ ) kao što je utvrđeno u ranijem istraživanju.<sup>8</sup> Ovaj učinak izraženiji je u sustavima s PE-LD matricom nego u sustavima s PE-HD matricom.

Međutim, također je potrebno analizirati i učinak MWCNT na stupanj kristalnosti. Što je stupanj kristalnosti veći, čvrstoća je veća, a istežanje materijala manje. U nanokompozitnim sustavima PE-HD+MWCNT stupanj kristalnosti povećava se dodatkom punila, dok se za

sustave PE-LD+MWCNT stupanj kristalnosti smanjuje, a raste udio amorfne faze, te je za svaki sustav manji nego za PE-LD matricu.<sup>13</sup> Rezultati istraživanja u ovom radu pokazali su da se prekidno istežanje ( $\epsilon_B$ ) za sustave PE-HD+MWCNT smanjuje dodatkom punila, a za sustave PE-LD+MWCNT raste. To je i očekivano jer se u nanokompozitima PE-LD+MWCNT dodatkom punila povećava udio amorfne faze koja omogućuje istežanje, dok je u nanokompozitima PE-HD+MWCNT veći udio kristalne faze koja smanjuje istežanje.

S obzirom na promjene karakterističnih vrijednosti u ovisnosti o udjelu punila može se zaključiti da se u sustavima PE-HD+MWCNT najveće poboljšanje mehaničkih svojstava ostvaruje dodatkom 2 mas. % punila, a za sustave PE-LD+MWCNT dodatkom 1 mas. % punila. Dakle, optimalna količina punila s kojom se ostvaruje maksimalno povećanje i minimalno smanjenje karakterističnih vrijednosti za matricu PE-HD iznosi 2 mas %, a za PE-LD matricu 1 mas % punila MWCNT.

#### 4.2.2. Relaksacijska svojstva polimera

Testom relaksacije naprežanja određena su relaksacijska svojstva polietilena niske gustoće (PE-LD), polietilena visoke gustoće (PE-HD), nanokompozita PE-HD+MWCNT i nanokompozita PE-LD+MWCNT. Test je proveden pod uvjetima opisanim u poglavlju 3.5. Test relaksacije naprežanja provodi se tako da se ispitivani polimer izloži deformaciji određenom brzinom uslijed čega se u materijalu javlja naprežanje. Tijekom testa za uzorak deformiran do 0,5 % prati se promjena naprežanja odnosno promjena naprežanja u vremenu.

Iz testom dobivenih podataka o naprežanju u ovisnosti o vremenu za ispitivane polimere i polimerne nanokompozite izračunate su karakteristične vrijednosti:

- $\Delta\sigma$ , % - smanjenje naprežanja nakon 60 sekundi u odnosu na početno naprežanje, izračunato prema formuli:

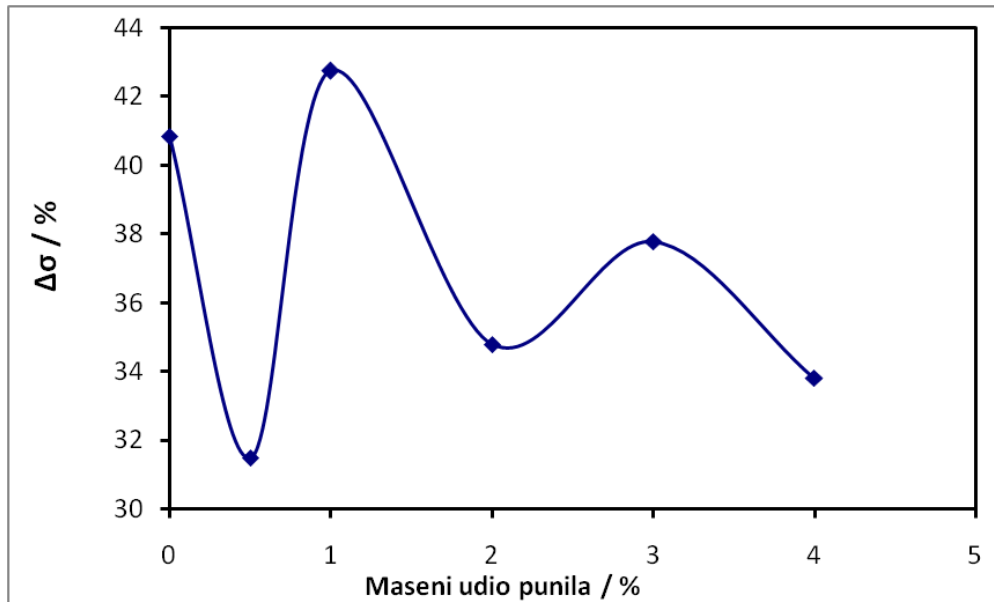
$$\Delta\sigma = \frac{\sigma_{H0} - \sigma_{60s}}{\sigma_{H0}} * 100 \quad (15)$$

- $\sigma_{ZN}$ , % - zaostalo naprežanje nakon 900 sekundi, izračunato prema formuli:

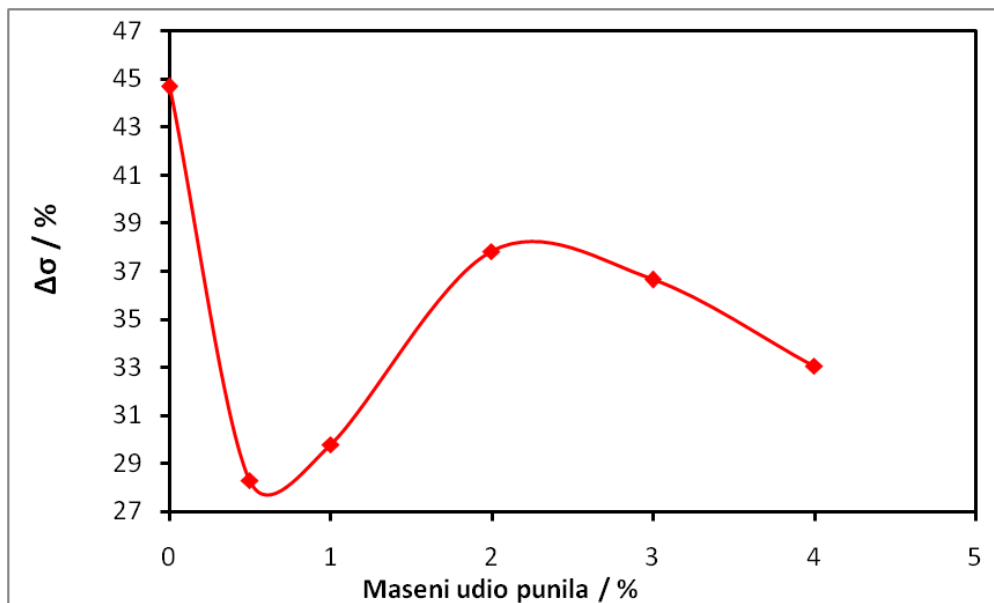
$$\sigma_{ZN} = \frac{\sigma_{900s}}{\sigma_{H0}} * 100 \quad (16)$$

Smanjenje naprežanja nakon 60 sekundi u odnosu na početno naprežanje izračunato prema jednadžbi 15 za sustave PE-HD+MWCNT prikazano je na slici 39 iz koje je vidljivo da se vrijednosti zaostalog naprežanja nakon 60 s za nanokompozitne sustave nalaze u rasponu od oko 33% do 43 % te da su vrijednosti za većinu nanokompozita manja od

vrijednosti za PE-HD matricu. Za sustav PE-LD+MWCNT naprezanje nakon 60 sekundi značajno se smanjuje dodatkom 0,5 mas. % punila, a zatim se povećava, ali je za sve nanokompozitne sustave manje nego za PE-LD matricu (slika 40).

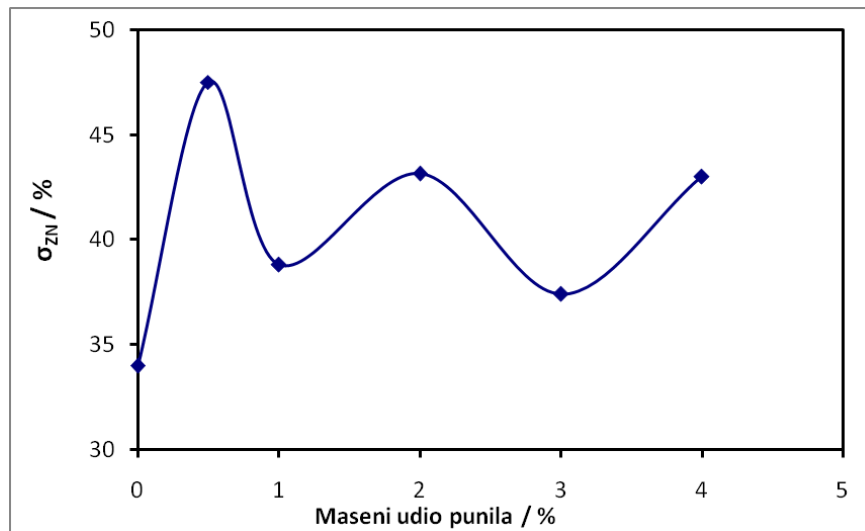


*Slika 39.* Smanjenje naprezanja nakon 60 sekundi u odnosu na početno naprezanje u ovisnosti o masenom udjelu punila za sustav PE-HD+MWCNT

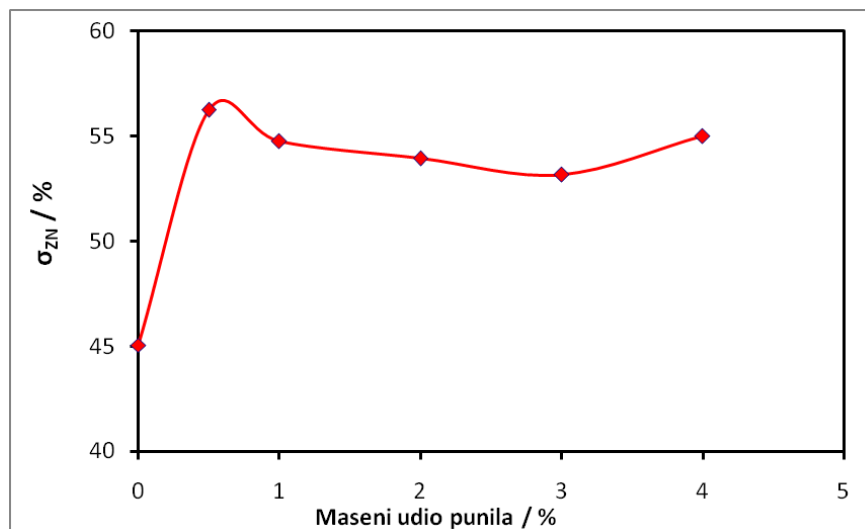


*Slika 40.* Smanjenje naprezanja nakon 60 sekundi u odnosu na početno naprezanje u ovisnosti o masenom udjelu punila za sustav PE-LD+MWCNT

Zaostalo naprezanje nakon 900 sekundi u odnosu na početno naprezanje izračunato prema jednadžbi 16 za sustav PE-HD+MWCNT prikazano je na slici 41. Vidljivo je da su vrijednosti za sve nanokompozite veće od vrijednosti za PE-HD matricu te se nalaze u rasponu od 34 % do 47,5 %. Za sustav PE-LD+MWCNT (slika 42) zaostalo naprezanje nakon 900 sekundi povećava se dodatkom 0,5 mas. % punila, a zatim se ne mijenja znatno, ali je za sve nanokompozitne sustave veće nego za PE-LD matricu.



**Slika 4.** Zaostalo naprezanje nakon 900 sekundi u ovisnosti o masenom udjelu punila za sustave PE-HD+MWCNT

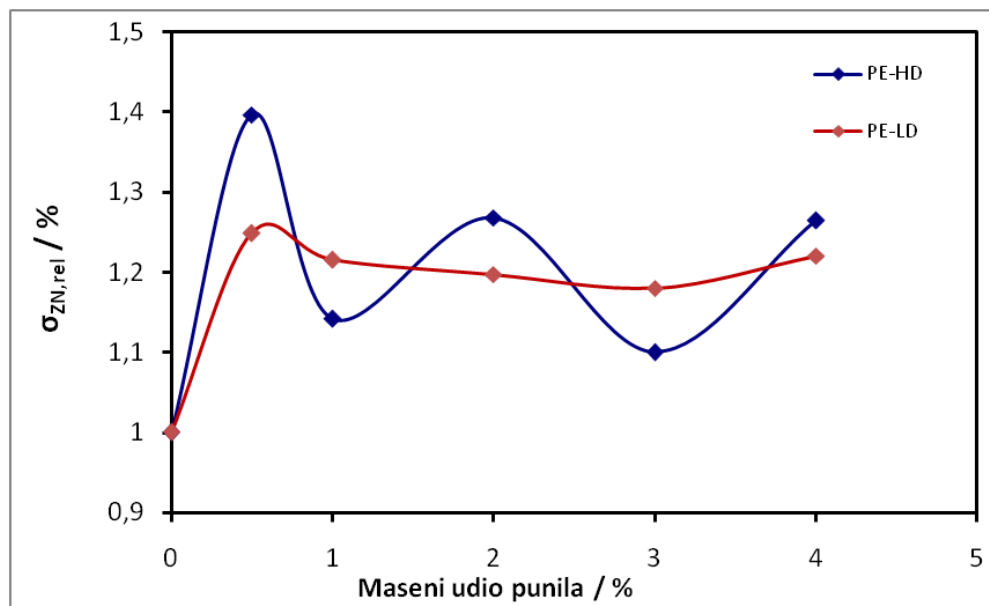


**Slika 42.** Zaostalo naprezanje nakon 900 sekundi u ovisnosti o masenom udjelu punila za sustave PE-LD+MWCNT



Rezultati promjene napreznja nakon 60 s i vrijednosti zaostalog napreznja nakon 900 s istraživanih nanokompozita upućuju da se dodatkom punila usporava relaksacija i da se povećava zaostalo napreznje PE-LD i PE-HD molekulskih lanaca, što se može pripisati smanjenju njihove gibljivosti u prisutnosti MWCNT.

Kako bi se usporedio učinak dodatka MWCNT na PE-HD i PE-LD matricu iz dobivenih podataka izračunate su relativne vrijednosti zaostalog napreznja i usporedno za oba sustava prikazane na slici 43.



**Slika 43.** Relativno zaostalo napreznje nakon 900 sekundi u ovisnosti o masenom udjelu punila za sustave PE-HD+MWCNT i PE-LD+MWCNT

Iz grafičkog prikaza na slici 43 vidljivo je da je učinak dodatka MWCNT uzrokovan smanjenjem gibljivosti lanaca PE-HD i PE-LD sličan. Uzmemo li u obzir da su MWCNT bolje dispergirane u PE-LD, te da je stoga veća površina kontakta između ove matrice i MWCNT očekivalo bi se da je učinak na povećanje zaostalog napreznja veći u sustavu PE-LD+MWCNT. Međutim, istraživanja su također pokazala da dodatak MWCNT u PE-LD matricu uzrokuje smanjenje udjela kristalne, odnosno povećanja amorfne faze.<sup>13</sup> S obzirom da se amorfna faza može lakše relaksirati nego kristalna ovaj učinak smanjuje zaostalo napreznje. Suprotan učinak dispergiraniosti i udjela amorfne faze u konačnici uzrokuju da nema znatne razlike u zaostalom napreznju u sustavima PE-LD+MWCNT i PE-HD-MWCNT.

### 4.3. Električna svojstva nanokompozita

Dodatkom vodljivih punila kakve su MWCNT može se znatno povisiti vodljivost nevodljivih polimera. Ovaj učinak pripisuje se činjenici da se dostatnom količinom vodljivog punila u nevodljivu matricu stvara mreža punila koja omogućava protok struje. Najmanja količina punila koja uzrokuje nagli porast specifične provodnosti naziva se prag vodljivosti. U ovom radu metodom četiri kontakta istraživani su učinak dodataka MWCNT na vodljivost PE-HD+MWCNT i PE-LD+MWCNT nanokompozita. Na dostupnoj opremi pad napona na uzorku koji je bilo moguće izmjeriti odgovara specifičnoj provodnosti oko  $3 \times 10^{-7} \text{ S cm}^{-1}$ . Prema literaturnim podacima specifična provodnost polietilenske matrice reda je veličine  $10^{-20} \text{ S cm}^{-1}$ .<sup>9</sup> Mjerenja provedena u ovom radu pokazala su da niti jedan nanokompozit PE-LD+MWCNT kao ni PE-HD sustavi s manje od 3 mas. % MWCNT nemaju mjerljiv pad napona. Valja napomenuti da je na istoj opremi istraživani učinak MWCNT, MWCNT-COOH i MWCNT-COOC<sub>12</sub>H<sub>25</sub> na vodljivost PLA i PU matrica te da su dobivene mjerljive vodljivosti i s vrlo malim udjelima punila (0,2 ili 0,5 mas. %). U ovom radu uspješno je izmjerene vrijednosti pada napona samo PE-HD+MWCNT nanokompozita s 3 i 4 mas. % MWCNT. Rezultati specifične otpornosti i specifične provodnosti izračunate prema jednadžbama 13 i 14 prikazane su u tablici 5.

**Tablica 5.** Specifična otpornost i specifična provodnost za sustave PE-HD+MWCNT

Uzorak	$\rho / \Omega\text{cm}^2$	$\sigma / \text{Scm}^{-1}$
PE-HD+3% MWCNT	$1,40480 \cdot 10^6$	$7,11881 \cdot 10^{-7}$
PE-HD+4%MWCNT	$2,68187 \cdot 10^5$	$3,73162 \cdot 10^{-6}$

Dobiveni rezultati pokazuju da se dodatkom 3 mas. % MWCNT u PE-HD specifična provodnost povećava u odnosu na čistu matricu za 14 redova veličina, a dodatak 4 mas. % dalje povećava specifičnu provodnost za manje od jednog reda veličine.

Kako bi objasnili dobivene rezultate analizirane su dosadašnje spoznaje o učinku MWCNT na provodnost polimera. Dodatak MWCNT polimernoj matrici mijenja električna svojstva nanokompozita, međutim MWCNT imaju nekoliko učinaka koji mogu biti više ili manje izraženi ovisno o polimernoj matrici. Prema ranijim istraživanjima<sup>10</sup> dodatkom vodljivih punila u amorfne polimerne matrice postiže se veća vodljivost u odnosu na sustave

s većim udjelom kristalne faze. Prema tome, očekuje se da dodatkom MWCNT sustavi s PE-LD matricom ostvaruju više vrijednosti vodljivosti nego sustavi s PE-HD matricom. U ovom istraživanju nanokompozitni sustavi PE-LD+MWCNT nisu postigli prag vodljivosti unatoč većem udjelu amorfne faze. Nanokompozitni sustavi PE-HD+MWCNT s 3 mas. % i 4 mas. % MWCNT ostvarili su specifičnu vodljivost, iako imaju veći udio kristalne faze u odnosu na PE-HD matricu. Nanokompozitni sustavi PE-HD+3 mas. % MWCNT i PE-HD+4 mas. % MWCNT su tijekom kristalizacije koncentrirali punilo u područja vidljiva na mikrografijama kao tamne pruge (slika 33) te se time stvorila mreža povezanih MWCNT koja omogućuje vodljivost nanokompozita. U ostalim sustavima stvorili su se nepovezani agregati punila te se kroz takve sustave ne može ostvariti vodljivost.

Primjena polimernih nanokompozita s ugljikovim nanocjevčicama, kako je već navedeno u teorijskom dijelu moguća je za odvođenje elektrostatskog naboja (specifična provodnost veća od  $10^{-12}$  S cm<sup>-1</sup>), elektrostatsko bojanje (specifična provodnost veća od  $10^{-16}$  S cm<sup>-1</sup>) i za zaštitu od interferencije elektro-magnetskih radio frekvencija (vodljivost veća od  $10^{-1}$  S cm<sup>-1</sup>). Usporedbom rezultata električne vodljivosti i navedenih minimalnih vrijednosti za pojedine namjene može se zaključiti da se dodatkom 4 mas. % MWCNT u PE-HD matricu ostvaruje specifična provodnost dostatna za primjenu ovog nanokompozita kao antistatičkog materijala i za elektrostatsko bojanje, a dodatkom 3 mas. % samo za primjenu kao antistatičkog materijala.

## 5. ZAKLJUČCI

- Iz **optičkih mikrografija** PE-HD+MWCNT i PE-LD+MWCNT nanokompozita vidljivo je da je MWCNT punilo bolje raspodijeljeno u PE-LD nego u PE-HD matrici. Na mikrografiji nanokompozita PE-HD+MWCNT također se uočava da se gubi jednolika zrnasta struktura matrice te postaju vidljive široke tamnije pruge te se može zaključiti da tijekom kristalizacije PE-HD dolazi do koncentracije MWCNT nanopunila, dok je u PE-LD matrici punilo gotovo homogeno raspodijeljeno.
- Rezultati **mehaničkih svojstava** dobiveni testom jednoosnog istezanja pokazali su da PE-HD u točki popuštanja ima veće naprezanje i modul te manje istezanje od PE-LD što je posljedica većeg udjela kristalne faze u PE-HD matrici.

Dodatak MWCNT znatno utječe na mehanička svojstva nanokompozita. Dodatkom punila povećava se relativni modul elastičnosti u obje polimerne matrice, međutim veći učinak na porast modula elastičnosti ostvaruje se u sustavima s PE-HD nego s PE-LD matricom. Rezultati relativne prekidne čvrstoće također pokazuju da dodatak MWCNT povećava prekidnu čvrstoću PE-LD i PE-HD te da je povećanje prekidne čvrstoće dodatkom punila izraženije u sustavima s PE-LD matricom u odnosu na PE-HD matricu. Iz rezultata relativnog prekidnog istezanja vidljivo je da dodatak MWCNT ima pozitivan učinak na vrijednosti prekidnog istezanja PE-LD, tj. prekidno istezanje se povećava, dok dodatak u PE-HD ima negativan učinak, odnosno prekidno istezanje se smanjuje. Vrijednosti rada kidanja za sustav PE-HD+MWCNT znatno su manje nego za polimernu matricu PE-HD, dok su za sve sustave PE-LD+MWCNT veće nego za polimernu matricu. Prema dobivenim rezultatima može se zaključiti da dodatak punila MWCNT ima znatniji utjecaj na sustave s PE-LD nego s PE-HD matricom.

Rezultati ovih istraživanja pokazali su da dodatak punila znatnije poboljšava modul elastičnosti za PE-HD matricu nego PE-LD matricu, dok je kod velikih deformacija poboljšanje prekidnih karakteristika izraženije za matricu PE-LD. Na osnovi dobivenih rezultata tijekom ovog istraživanja može se zaključiti da raspodjeljenost punila u polimernoj matrici utječe na mehanička svojstva nanokompozita. Bolja raspodjeljenost MWCNT u PE-LD matrici, tj. bolja homogenost ovog sustava, omogućuje bolji prijenos naprezanja kroz sustav i smanjenje koncentracija naprezanja te poboljšanje prekidne čvrstoće ( $\sigma_B$ ). Na mehanička svojstva također utječe i stupanj kristalnosti. Što je stupanj kristalnosti veći, čvrstoća je veća, a istezanje materijala manje. S time su u skladu i

rezultati istraživanja koji su pokazali da se dodatkom punila prekidno istežanje ( $\epsilon_B$ ) za sustave PE-HD+MWCNT smanjuje jer se povećava stupanj kristalnosti, a za sustave PE-LD+MWCNT prekidno istežanje ( $\epsilon_B$ ) raste jer se stupanj kristalnosti smanjuje a povećava se udio amorfne faze koja omogućuje istežanje.

- Iz rezultata dobivenih **testom relaksacije naprežanja** (promjena naprežanja nakon 60 s i vrijednosti zaostalog naprežanja nakon 900 s) može se zaključiti da se dodatkom punila usporava relaksacija i da se povećava zaostalo naprežanje PE-LD i PE-HD molekulskih lanaca, što se može pripisati smanjenju njihove gibljivosti u prisutnosti MWCNT.

Vrijednosti zaostalog naprežanja nakon 60 s su za većinu nanokompozitnih sustava PE-HD+MWCNT manja od vrijednosti za PE-HD matricu. Za sustav PE-LD+MWCNT naprežanje nakon 60 sekundi za sve je nanokompozitne sustave manje nego za PE-LD matricu.

Vrijednosti zaostalog naprežanja nakon 900 sekundi u odnosu na početno naprežanje za sve PE-HD+MWCNT i PE-LD+MWCNT nanokompozitne sustave veće su od vrijednosti za odgovarajuće matrice.

- Rezultati dobiveni mjerenjem **električnih svojstava nanokompozita** metodom četiti kontakta pokazuju da se dodatkom 3 mas. % MWCNT u PE-HD specifična provodnost povećava u odnosu na čistu matricu za 14 redova veličina, a dodatak 4 mas. % dalje povećava specifičnu provodnost za manje od jednog reda veličine, dok niti jedan nanokompozit PE-LD+MWCNT nije imao mjerljiv pad napona.

Nanokompozitni sustavi PE-HD+3 mas. % MWCNT i PE-HD+4 mas. % MWCNT su tijekom kristalizacije koncentrirali punilo te se time stvorila mreža povezanih MWCNT koja omogućuje vodljivost nanokompozita. U ostalim sustavima stvorili su se nepovezani agregati punila te se kroz takve sustave nije mogla ostvariti vodljivost.

Usporedbom rezultata električne vodljivosti i navedenih minimalnih vrijednosti za pojedine namjene može se zaključiti da se dodatkom 4 mas. % MWCNT u PE-HD matricu ostvaruje specifična provodnost dostatna za primjenu ovog nanokompozita kao antistatičkog materijala i za elektrostatsko bojanje, a dodatkom 3 mas. % samo za primjenu kao antistatičkog materijala.

## 6. LITERATURA

1. Maiti S., Shrivastava N. K., Suin S., Khatua B.B., A strategy for achieving low percolation and high electrical conductivity in melt-blended polycarbonate (PC)/multiwall carbon nanotube (MWCNT) nanocomposites: Electrical and thermo-mechanical properties, *eXPRESS Polymer Letters* **7** (2013) 505–518.
2. Košak J., Bilalbegović G., Struktura jednoslojnih ugljikovih nanocjevčica, *Matematičko-fizički list*, LIII 1 (2002.- 2003.) 20.
3. Janović, Z., Polimerizacije i polimeri, Hrvatsko društvo kemijskih inženjera i tehnologa, Zagreb, 1997., str 1-14., 15-26., 53-57., 61-64., 116-118.
4. Kovačić, T., Struktura i svojstva polimera, Udžbenici sveučilišta u Splitu, Split, 2010., str 12-16., 16-21., 37-40., 52-72., 117-119., 122-123., 131-135., 136-143.
5. J.A.Brydson, *Plastics Materials*, 7th edition, Butterworth-Heinemann, Great Britain, 1999., 433-440. 212-223.
6. Ivanković M., Polimerni nanokompoziti, *Polimeri* **28** (2007) 156-167.
7. Lučić Blagojević S., Polimerni nanokompoziti, Interna skripta, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb, 2012.
8. Sabet M., Soleimani H., Mechanical and electrical properties of low density polyethylene filled with carbon nanotubes, 2nd International Conference on Structural Nano Composites (NANOSTRUC 2014), *Materials Science and Engineering* **64** (2014)
9. Logakis E., Pissis P., Pospiech D., Korwitz A., Krause B., Reuter U., Pötschke P., Low electrical percolation threshold in poly(ethylene terephthalate)/multi-walled carbon nanotube nanocomposites, *European Polymer Journal* **46** (2010) 928–936.
10. Logakis E., Pandis C., Pissis P., Pionteck J., Pötschke P., Highly conducting poly(methyl methacrylate) carbon nanotubes composites: Investigation on their thermal, dynamic-mechanical, electrical and dielectric properties, *Composites Science and Technology* **71** (2011) 854-862.
11. So H. H., Cho J. W., Sahoo N. G., Effect of carbon nanotubes on mechanical and electrical properties of polyimide/carbon nanotubes nanocomposites, *European Polymer Journal* **43** (2007) 3750–3756.
12. Roth S., Carroll D., *One-Dimensional Metals*. Second Ed. 2004, WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim
13. Schlosser D., Toplinska svojstva i stabilnost nanokompozita PE/MWCNT, Završni rad, Zagreb 2016.

## ŽIVOTOPIS

### Osobni podaci

Ime i prezime: Nina Stančić  
Spol: Žensko  
Datum rođenja: 16.02.1992.  
Mjesto rođenja: Zagreb, Republika Hrvatska  
Državljanstvo: Hrvatsko  
Adresa: Dr. Jurja Dobrile 12, 10410, Velika Gorica  
Telefon: 01/7999-382  
Mobitel: 091/9231-534  
E-mail adresa: nina.stancic0@gmail.com

### Obrazovanje

2010. - 2016. Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Preddiplomski studij  
Primijenjene kemije, Zagreb  
2006. - 2010. Prirodoslovna škola Vladimira Preloga, Prirodoslovna gimnazija, Zagreb  
1998. - 2006. Osnovna škola Eugena Kumičića, Velika Gorica

### Znanja i vještine

Materinji jezik	Hrvatski
Strani jezici	
Jezik	Engleski
Govori	Da
Piše	Da
Čita	Da
Vozačka dozvola	Ne
Računalne vještine i kompetencije	Poznavanje MS Office paketa Osnovno poznavanje programa Matlab i Matematica