

# Utjecaj obrade površine nano-silike na svojstva PCL kompozita

---

Havidić, Kristina

Master's thesis / Diplomski rad

2017

*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:149:128447>

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

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



*Repository / Repozitorij:*

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



**SVEUČILIŠTE U ZAGREBU**  
**FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE**  
**SVEUČILIŠNI DIPLOMSKI STUDIJ**

**Kristina Haviđić**

**DIPLOMSKI RAD**

**Zagreb, srpanj 2017.**

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU  
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE  
SVEUČILIŠNI DIPLOMSKI STUDIJ

Kristina Haviđić

UTJECAJ OBRADJE POVRŠINE NANO-SILIKE NA SVOJSTVA  
PCL KOMPOZITA

DIPLOMSKI RAD

Voditelj rada: prof. dr. sc. Mirela Leskovic

Članovi ispitnog povjerenstva: prof. dr. sc. Mirela Leskovic

dr. sc. Vesna Ocelić Bulatović, poslijedoktorand

dr. sc. Zrinka Buhin Šturlić, poslijedoktorand

Zagreb, srpanj 2017.

## ZAHVALA

*Najljepše hvala prof. dr. sc. Mireli Leskovic na stručnom vodstvu, razumijevanju i strpljenju, pomoći i savjetima te uloženom vremenu prilikom izrade diplomskog rada.*

*Također, zahvaljujem se asistentici Zrinki Buhin Šturlić i tehničkom suradniku Borisu Pleše na brojnim savjetima, pomoći pri izradi ovog rada te na susretljivosti.*

*Zahvaljujem svim članovima Zavoda za inženjerstvo polimernih površina na srdačnom gostoprimstvu, pomoći i razumijevanju tijekom izrade ovoga rada.*

*Neizmjerne hvala mojim roditeljima i obitelji na bezuvjetnoj podršci i razumijevanju tijekom cijelog školovanja.*

*Puno hvala mojim prijateljima i dečku na podršci, savjetima i pomoći.*

*Kristina*

## SAŽETAK

Polikaprolakton je biorazgradivi, semikristalni polimer niske temperature taljenja koja omogućava jednostavnu preradu. Jednostavnost prerade, dobra svojstva te jeftina cijena razlog su njegove široke primjene. Najčešće se koristi u biomedici za obnovu tkiva, zatvaranje rana te kontrolirani prijenos lijekova. Iako posjeduje izuzetna biološka i fizikalna svojstva, mehanička i toplinska svojstva su mu relativno loša. Ekološki prihvatljiv i učinkoviti način poboljšanja svojstava PCL-a pokazalo se dodavanje anorganski nanopunila u polimernu matricu. Na taj način znatno se poboljšavaju mehanička i toplinska svojstva polimerne matrice, odnosno povećava mu se čvrstoća, toplinska postojanost te temperatura primjene. U zadnje vrijeme istražuju se i razvijaju polimerni kompoziti s različiti anorganskim materijalima, među kojima se posebice ističe pirogena silika zbog njezine niske cijene i raspoloživosti.

U ovom radu istražen je utjecaj obrade površine nano-silike na svojstva PCL kompozita. PCL/nanoSiO<sub>2</sub> kompoziti različitih udjela punila pripremljeni su zamješavanjem u talini. Istraživana su mehanička i toplinska svojstva PCL/nanoSiO<sub>2</sub> kompozita te određivani parametri adhezije.

***Ključne riječi:*** Polikaprolakton, nano-SiO<sub>2</sub>, predobrada silanom, DSC, TGA

## SUMMARY

Polycaprolactone is biodegradable, semicrystalline polymer with low melting point that allows simple processing. Good properties and low cost of PCL makes it suitable for use in wide application range. Most often is used in biomedicine for wound coverings,

Despite of suitable biological and physical properties, mechanical and thermal properties are poor. An environmentally-friendly and efficient way to overcome this limitation is to incorporate nanofillers with PCL. This has been shown to enhance the mechanical and thermal properties of PCL, including increase of heat resistance and strength. A wide range of nanocomposites has been developed in recent years, but most extensively studied ones are those based on fumed silica, due to their availability and low cost.

In this paper the influence of nano-silica pretreatment on the PCL composite properties was investigated. PCL/nanoSiO<sub>2</sub> composites different volume share of fillers were prepared by melt mixing. Thermal and mechanical properties and adhesion parameters of PCL/nanoSiO<sub>2</sub> composites were investigated.

**Keywords:** Polycaprolactone, nano-SiO<sub>2</sub>, silane pretreatment, DSC, TGA

## SADRŽAJ

1. UVOD .....	7
2. TEORIJSKI UVOD.....	2
2.1 Polimerni nanokompoziti .....	2
2.2 Polikaprolakton, PCL .....	5
2.2.1 Sinteza polikaprolaktona .....	6
2.2.2 Fizikalno – kemijska svojstva PCL-a .....	7
2.2.3 Biorazgradnja PCL-a .....	7
2.2.4 Primjena polikaprolaktona.....	9
2.3 Pirogena silika .....	9
2.4 Površinski fenomeni .....	11
2.4.1 Kontaktni kut i slobodna površinska energija površine.....	13
2.4.2 Parametri adhezije .....	16
2.5 Mehanička svojstva .....	17
2.6 Toplinska svojstva.....	20
2.6.1 Diferencijalna pretražna kalorimetrija, DSC .....	21
2.6.2 Termogravimetrijska analiza, TGA .....	23
3. EKSPERIMENTALNI DIO .....	25
3.1 Materijali .....	25
3.2 Priprava kompozita.....	25
3.3 Tehnike karakterizacije .....	27
3.3.1 Mjerenje kontaktnog kuta.....	27
3.3.2 Diferencijalna pretražna kalorimetrija (DSC) .....	28
3.3.3 Termogravimetrijska analiza .....	29
3.3.4 Određivanje mehaničkih svojstava.....	29
4. REZULTATI I RASPRAVA .....	31
4.1 Karakterizacija površine.....	31
4.1.1 Slobodna površinska energija i kontaktni kut.....	31
4.1.2 Parametri adhezije .....	34
4.2 Toplinska svojstva kompozita .....	35
4.2.1 Rezultati diferencijalne pretražne kalorimetrije PCL/nano-SiO <sub>2</sub> kompozita .....	35
4.2.2 Rezultati termogravimetrijske analize PCL/nano-SiO <sub>2</sub> kompozita .....	42
4.3 Mehanička svojstva PCL/nano-SiO <sub>2</sub> kompozita .....	49
5. ZAKLJUČAK .....	60
6. LITERATURA.....	61
7. ŽIVOTOPIS .....	64

# 1. UVOD

U današnje vrijeme sve veća pozornost pridaje se polimernim materijalima koji zbog izvanredne kombinacije svojstava te lakoće obrade imaju široki spektar primjene. Kako bi se poboljšala toplinska ili mehanička svojstva i smanjila cijena proizvoda u polimernu matricu dodaju se razna punila, a kao rezultat nastaje polimerni kompozit.

Jedna od grana primjene polimernih materijala je biomedicina gdje se u međuostalom koriste za obnovu tkiva, zatvaranje rana te kontrolirani prijenos lijekova. Kao pogodan materijal za ovakvu vrstu uporabe pokazao se polikaprolakton zbog svojih izuzetnih bioloških i fizikalnih svojstava. Polikaprolakton je biokompatibilan i biorazgradivi polimer niske temperature taljenja, male čvrstoće te izrazite žilavosti. Kako bi se poboljšala mehanička i toplinska svojstva u polikaprolakton se dodaju razna punila. Potencijalno punilo za poboljšanje svojstava PCL je pirogena silika zbog velike specifične površine te niske cijene.

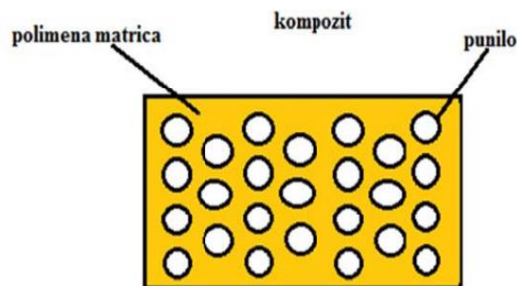
Cilj ovog rada bio je utvrditi na koji način dodatak dodatka punila na bazi pirogene silike utječe na mehanička i toplinska svojstva PCL-a te odrediti interakcije na međupovršini polimer/punilo.



## 2. TEORIJSKI UVOD

### 2.1 Polimerni nanokompoziti

Polimerni materijali koji sadrže punila nazivaju se polimerni kompoziti i definiraju se kao visefazni sustavi u kojima je polimerna matrica kontinuirana faza sustava, a punilo odnosno anorganska komponenta diskontinuirana faza sustava (Slika 1). Osnovni cilj dodataka punila je snižavanje cijene materijala i gotovog proizvoda te poboljšanje svojstva polimernog materijala.<sup>1</sup> Poboljšavanje svojstava polimera dodavanjem punila ostvaruje se kada su interakcije između matrice i punila zadovoljavajuće te kada je dobra disperzija punila unutar polimerne matrice.<sup>2</sup>



**Slika 1.** Shematski prikaz polimernog kompozita

Tradicionalno su se polimernim materijalima dodavala klasična mikropunila kao što su kalcijev karbonat, silika, magnezijev hidroksid te različita vlakna poput staklenih ili karbonskih.<sup>3</sup> Dodavanjem različitih anorganskih punila poboljšavaju se mehanička svojstva kompozita, odnosno povećava se otpornost na toplinu i udar, zadržavanje plamena i mehanička čvrstoća, a smanjuje električna provodljivost i propusnost plina kao na primjer kisika i vodene pare.<sup>4</sup>

Dodavanje mikropunila obično rezultira i narušavanjem nekih svojstava, primjerice porastom gustoće i krtosti, smanjenjem prozirnosti i pogoršavanjem mehaničkih svojstava. Iz tog razloga sve se više razvijaju i primjenjuju nanopunila. Polimerni nanokompoziti su višekomponentni sustavi koji sadrže polimer i punilo kojem je najmanje jedna dimenzija manja od 100 nm.<sup>1</sup>

Polimerni nanokompoziti mogu biti sastavljeni od nanopunila različite strukture<sup>5</sup>:

1. Nanopunila s jednom nanometarskom dimenzijom – u obliku pločica, listića ili ljuskica
2. Nanopunila s dvije nanometarske dimenzije – u obliku cijevi ili vlakna s promjerom manjim od 0,1  $\mu\text{m}$
3. Nanopunila sa sve tri dimenzije reda veličine nanometara – istoosne čestice



**Slika 2.** Vrste nanopunila s obzirom na strukturu<sup>5</sup>

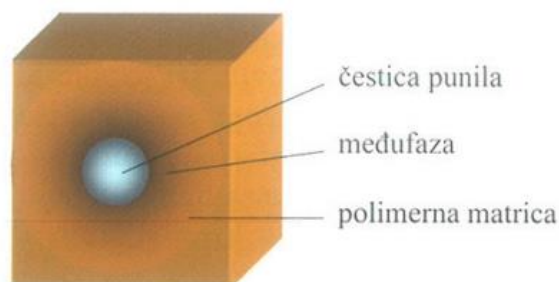
Do velike razlike u svojstvima između mikro i nanokompozita dolazi zbog:

- **Razlika u veličini čestica punila**

Čestice nanodimenzija ne raspršuju znatno vidljivo svjetlo te je moguće istodobno održati prozirnost matrice i dobiti kompozit s poboljšanim mehaničkim svojstvima. Bolja mehanička svojstva nanokompozita proizlaze iz činjenice da se smanjenjem veličine čestica punila smanjuje koncentracija naprezanja koja se pri djelovanju vanjskog opterećenja stvara u okolini čestice punila pa se može ostvariti znatnije povećanje čvrstoće kompozita. Snižavanje veličine nanoobjekata može utjecati na jedinstvena specifična svojstva samih čestica.<sup>1</sup>

- **Veličina međupovršine**

Međupovršina između polimera i punila u kompozitu izuzetno je važna jer se na kontaktu dvije faze uspostavljaju razna disperzna i polarna međudjelovanja ili kemijske veze koje znatno utječu na svojstva kompozita.<sup>1</sup>

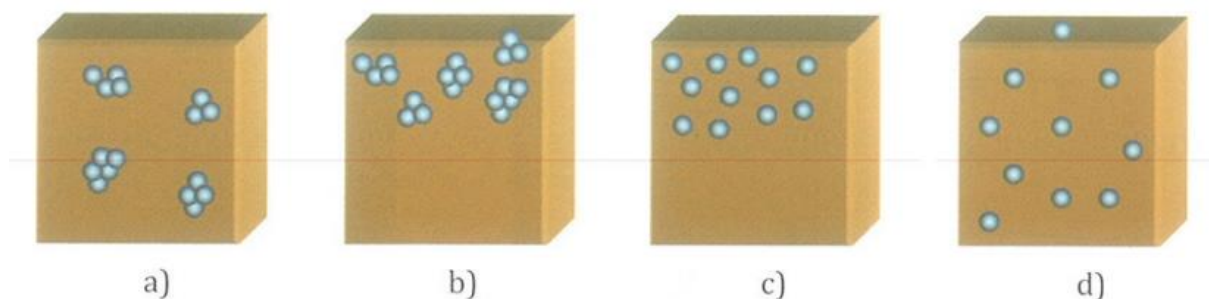


**Slika 3.** Shematski prikaz međupovršine u kompozitnom sustavu <sup>1</sup>

O jačini ovih međudjelovanja ovisi mehanizam popuštanja pri djelovanju vanjskog opterećenja, stoga ako su međudjelovanja slaba popuštanje se može inicirati na međupovršini pri relativno niskim vrijednostima naprezanja što rezultira lošim mehaničkim svojstvima. U sustavima u kojima je punilo dobro dispergirano i raspodjeljeno u polimernoj matrici veličina međupovršine odgovara veličini specifične površine punila koja znatno ovisi o veličini čestica punila. Smanjenjem veličine čestica punila omjer površine i volumena punila znatno se povećava te za isti volumni udio nanopunilo ostvaruje znatno veću međupovršinu s okolnom polimernom matricom. Stoga su ukupna međudjelovanja, o kojima ovise brojna svojstva, u nanokompozitu znatno veća nego u mikrokompozitu.<sup>1</sup>

- **Morfologija kompozita**

Morfologija polimernih kompozitnih sustava uključuje veličinu, oblik i raspodjelu punila unutar polimerne matrice. Primarni cilj u pripravi nanokompozita je pravilna, jednolika raspodjela i dispergiranoost punila u polimernoj matrici. Pojam raspodjela punila opisuje homogenost punila u polimernoj matrici, a dispergiranoost punila razinu aglomeriranosti punila.<sup>1</sup>



**Slika 4.** Morfologija nanokompozita<sup>1</sup>

Raspodjelu nanopunila prikazanu na slici 4d teško je dostići zbog činjenice da su nanopunila obično polarna dok su polimerni materijali slabo polarni ili nepolarni te ih je teško

homogenizirati. Osim toga, između čestica nanopunila uspostavljaju se jaka međudjelovanja koja dodatno otežavaju raspodjelu i dispergiranje punila u polimernoj matrici.<sup>1</sup>

- **Udio matrice u međufaznom sloju**

Na međupovršini između polimera i površine punila uspostavljaju se međudjelovanja, zbog kojih makromolekule mijenjaju svojstva. Promjene svojstava ne odnose se samo na makromolekule koje su u izravnom kontaktu s površinom punila, već se ove promjene prenose na sljedeće slojeve sve dublje u masu polimera, dok se razlike između slojeva ne izgube. Udio matrice u međufaznom sloju ovisi o specifičnoj površini punila. Smanjenjem veličine čestica punila međupovršina znatno raste, a s tim i udio matrice u međufaznom sloju. Zbog toga se većina učinaka u nanokompozitima postiže već s malim udjelima punila, te se pri tome ne narušavaju druga svojstva materijala.<sup>1</sup>

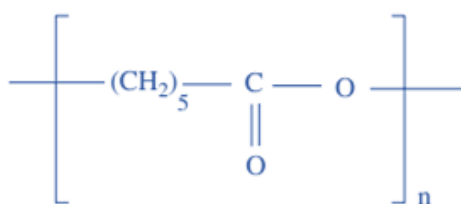
Nanokompoziti se mogu pripremiti postupcima miješanja u otopini, mješanjem u talini i *in situ* polimerizacijom polimerne ili anorganske faze.<sup>1</sup>

Priprema nanokompozita postupkom miješanja u talini provodi se u ekstruderu ili gnjetilici. Proces uključuje miješanje polimerne taline s nanopunilom intenzivnim smičnim silama te daljnje procesiranje nanokompozita procesima problikovanja prešanjem ili brizganjem.<sup>1</sup> Prilikom pripreme nanokompozita ekstrudiranjem odnosno u Brabender mikseru važno je nanokompozite pripremiti kod nižih temperatura uz dulje vrijeme miksanja da se uspostavi jednoliko smično naprezanje što sve zajedno doprinosi nano-dispergiranju. Pretpostavlja se da se bolja nano-dispergiranoost postiže kod većih tlakova ekstrudiranja.<sup>3</sup>

Mješanjem u talini teže je ostvariti jednoliko dispergiranoost, ali velika prednost ovog postupka je njegova jednostavnost te ekološka prihvatljivost.<sup>1</sup>

## **2.2 Polikaprolakton, PCL**

Polikaprolakton je sintetski biorazgradivi alifatski poliester koji se proizvodi iz sirove nafte. Struktura PCL-a sastoji se od niza metilenskih jedinica između kojih se formiraju esterske skupine (Slika 5 ).<sup>6</sup>

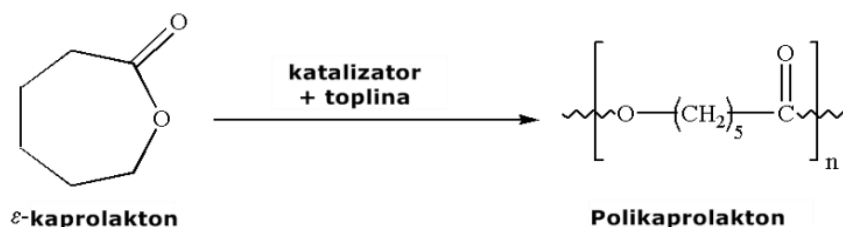


**Slika 5.** Struktura PCL-a<sup>7</sup>

PCL je hidrofoban, semikristalan polimer a povećanjem molekulske mase smanjuje kristalnost.<sup>8</sup> Prosječna molekulska masa PCL-a je između 3000 i 80000 g/mol. Na sobnoj temperaturi PCL je polukruti materijal niske rastezne čvrstoće (oko 23 MPa) te visokog istezanja (više od 700 %). Temperatura staklastog prijelaza mu je oko -60 °C, a temperatura taljenja između 60 i 65°C.<sup>7</sup> Temperatura degradacije PCL-a iznosi oko 350 °C, dok su drugi poliesteri razgradivi na nižim temperaturama (235 – 255 °C), što ukazuje na njegovu relativno visoku toplinsku stabilnost.<sup>8</sup>

### 2.2.1 Sinteza polikaprolaktona

Polikaprolakton je moguće sintetizirati polimerizacijom otvaranjem prstena (ROP, *eng.* ring-opening polymerization). Pri tome dolazi do otvaranja prstena monomera ε-kaprolaktona te nastaje monomerna jedinica koja sadrži manje prstenova nego ciklički monomer ili nije prstenaste strukture (Slika 6). Postoji više mehanizama koji mogu utjecati na polimerizaciju PCL-a, a to su: anionski, kationski, koordinacijski i slobodno radikalski mehanizmi. Svaki taj mehanizam utječe na molekulsku masu, raspodjelu molekulskih masa, položaj krajnjih skupina i kemijsku strukturu kopolimera. U katalitičkoj polimerizaciji koriste se katalizatori (kositar okotat) dok se niskomolekulni alkoholi mogu koristiti radi kontrole molekulske mase polimera.<sup>6,9</sup>



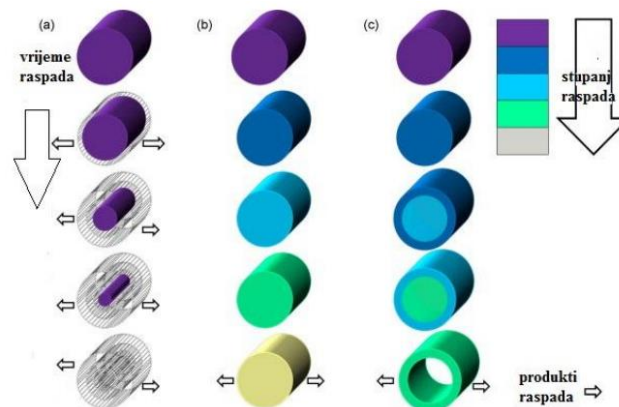
**Slika 6.** Dobivanje polikaprolaktona<sup>9</sup>

## 2.2.2 Fizikalno – kemijska svojstva PCL-a

PCL je na sobnoj temperaturi topljiv u kloroformu, diklormetanu, ugljikovom tetrakloridu, benzenu, toluenu, cikloheksanonu i 2-nitropropanonu. Ima nisku topljivost u acetonu, 2-butanonu, etil acetatu, dimetilformamidu i acetonitrilu, a netopljiv je u alkoholu, petroleteru i dietil eteru. Točka taljenja PCL-a je oko 60<sup>0</sup>C zbog čega ga je moguće lako oblikovati pri relativno niskim temperaturama.<sup>6</sup>

## 2.2.3 Biorazgradnja PCL-a

PCL se biološki razgrađuje pomoću živih organizama (bakterija i gljivica), ali nije biorazgradljiv u životinjskom i ljudskom tijelu zbog nedostatka odgovarajućih enzima. Iako u tijelu nije biorazgradljiv, može se bioresorbirati preko hidrolitičke razgradnje. Hidrolitička razgradnja poli ( $\alpha$ -hidroksi) estera može biti površinska ili razgradnja u masi. Površinska razgradnja ili erozija uključuje cijepanje lanaca polimera samo na površini, a događa se u slučaju kada je hidrolitičko cijepanje lanca i proizvodnja oligomera i monomera, koji difundiraju u okruženje, veća od brzine prodiranja vode u polimer. Rezultat je stanjivanje polimera tijekom vremena, bez utjecaja na molekulsku masu unutar polimera (Slika 7a).

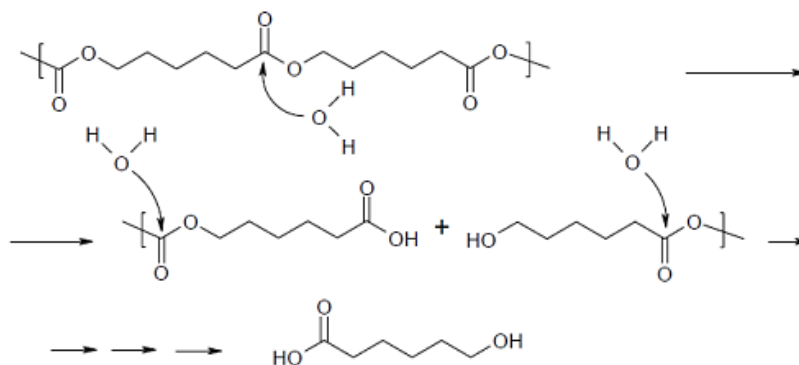


Slika 7. Način razgradnje biorazgradivih polimera<sup>6</sup>

Prednost ove vrste erozije je predvidivost procesa, primjenjuje se kod dostave lijekova i njihovog otpuštanja. Razgradnja u masi nastaje kad voda prodre u polimernu matricu i uzrokuje hidrolizu u polimernoj matrici (Slika 7b). Dolazi do hidrolitičkog cijepanja lanca što dovodi do ukupnog smanjenja molekulske mase. U slučaju površinske erozije oligomeri i karboksilne skupine mogu slobodno difundirati u okolinu, u slučaju cjelokupne razgradnje

unutarnja koncentracija autokataliziranih produkata može proizvesti kiseli gradijent zbog novonastalih krajnjih karboksilnih skupina nastalih tijekom cijepanja esterskih veza (Slika 7c). Ovo ubrzava unutarnju razgradnju u odnosu na površinsku.<sup>6</sup>

Razgradnja alifatskog biopolimera poli( $\epsilon$ -kaprolaktona) je proces koji se odvija u dva stupnja mehanizmom hidrolize ( Slika 8.).



**Slika 8.** Shematski prikaz hidrolize PCL-a<sup>10</sup>

U prvom stupnju molekule vode prodiru u masu materijala pri čemu nasumično djeluju na kemijske (esterske) veze glavnog polimernog lanca u amorfnim područjima, dok kristalni dijelovi materijala podupiru polimernu matricu. Brzina reakcije je usko povezana sa sposobnošću polimera da apsorbira vodu, pri čemu hidrofilni polimeri upijaju veliku količinu vode i razlažu brže od hidrofobnih matrica. Dugi polimerni lanci prevode se u kraće oligomere, monomere i molekule manjih molekulskih masa koje su topljive u vodi. Tijekom procesa razgradnje polimera dolazi do promjena samih svojstava polimera, a najvažniji parametar je molekulska masa. U ovoj fazi dolazi do smanjenja molekulske mase, no bez utjecaja na fizikalna svojstva materijala. Drugi stupanj razgradnje uključuje hidrolizu kristalnih područja. Cijepanjem lanca nastaju krajnje karboksilne skupine koje kataliziraju razgradnju PCL-a, pa možemo reći da PCL autokatalizira hidrolizu. Uslijed metaboličke razgradnje fragmenata tj. difuzije oligomernih jedinica iz mase materijala dolazi do brzog gubitka mase.<sup>10</sup> Biorazgradljivost PCL-a se kreće od nekoliko mjeseci do nekoliko godina, ovisno o molekulskoj masi, stupnju kristalnosti polimera i uvjetima razgradnje.<sup>7</sup>

## 2.2.4 Primjena polikaprolaktona

Zbog izuzetne kompatibilnosti s drugim materijalima, niske cijene te izuzetnih fizikalnih i bioloških svojstava polikaprolakton ima široki spektar primjene u biomedicini. Brzina razgradnje polimera PCL-a ovisi o nekoliko čimbenika, uključujući stupanj kristalnosti, molekularnu masu, morfologiju i uvjete u kojima se nalazi, kao što su temperatura i pH. Razgradnja polimera moguća je u prisutnosti enzima, bakterijskih i gljivičnih spojeva te je podložan hidrolitičkom mehanizmu razgradnje. Karakteristika PCL-a i njegovih kopolimera je hidrolitička nestabilnost zbog osjetljivosti prisutnih alifatskih esterskih veza na hidrolizu. Budući da se kristalna područja razgrađuju sporije od amorfni dijelova semikristalnog polimera, PCL se kombinira s drugim biorazgradljivim polimerima.<sup>11</sup>

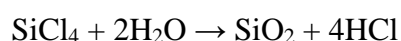
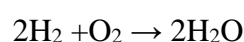
PCL je biokompatibilan i biorazgradljiv polimer koji se koristi u biomedici za:

- Prekrivanje rana (umjetna koža)
- Obnovu tkiva (tetiva i ligamenata, srčanih i krvnih žila, živaca)
- Zatvaranje rana (šavovi, kirurške spojnice)
- Izradu stomatoloških implantanata
- Učvršćivanje kostiju nakon loma (vijci, pločice, čavlići)
- Kontrolirani prijenos molekula lijeka, proteina, gena<sup>12</sup>

## 2.3 Pirogena silika

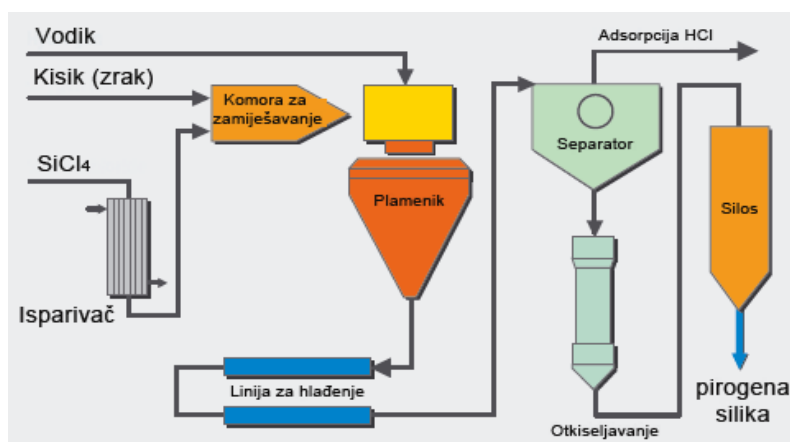
Pirogena silika može se definirati kao fino podijeljene amorfne čestice SiO<sub>2</sub>. Amorfni SiO<sub>2</sub> vrlo je čisti, veličine čestica između 10 i 40 nm i specifične površine 50-380 m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup>. Koristi se u industriji gume, plastike, silikona, keramike kao punilo i ojačavalo te kao sredstvo za ugušćivanje u proizvodnji ljepila, boja i hrane.<sup>1,13</sup>

Amorfni SiO<sub>2</sub> najčešće se dobiva pirogenim postupkom, visokotemperaturnom plamenom hidrolizom SiCl<sub>4</sub> u plamenu plina praskavca (aerosil postupak). Tijekom procesa homogena smjesa plinovitog SiCl<sub>4</sub>, H<sub>2</sub> i zraka, uz dodatak nekog inetrnog plina, izgara u plameniku u posebno hlađenom reaktoru prema reakciji:



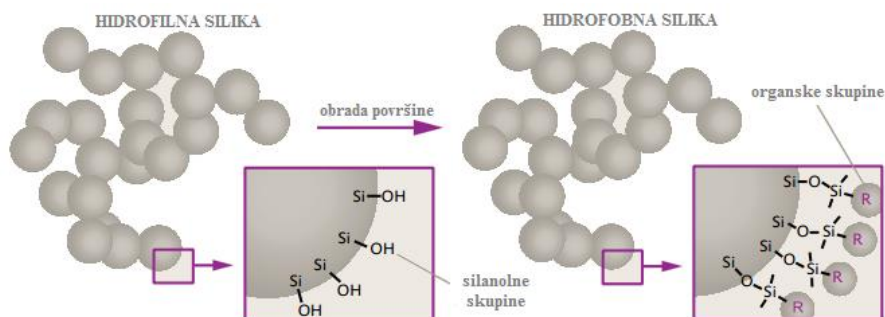


Prilikom izgaranja  $\text{SiCl}_4$  u struji vodika i kisika nastaje voda, klorovodična kiselina te sitne čestice  $\text{SiO}_2$ . Nastali  $\text{HCl}$  djelomično se adsorbira na površini čestica  $\text{SiO}_2$  pa se ispire vodenom parom i zrakom u reaktoru s fluidiziranim slojem (Slika 9). Zbog dovođenja homogene plinovite smjese sirovina u plamenik uvjeti nastajanja  $\text{SiO}_2$  su takvi da u hladenoj posudi nastaju čestice amornog  $\text{SiO}_2$  jednakih dimenzija. Mijenjanjem količine  $\text{SiCl}_4$ , viška  $\text{H}_2$  i duljinom zadržavanja nastalog  $\text{SiO}_2$  u plamenu i reakcijskoj posudi može se, unutar određenih granica, mijenjati veličina čestica, a time i specifična površina te svojstva nastalog finodisperznog  $\text{SiO}_2$  gela. Postupkom plamene hidrolize mogu se proizvesti i drugi visokodisperzni metalni oksidi.<sup>1,14</sup>



**Slika 9.** Postupak dobivanja pirogene silike<sup>14</sup>

Pirogenim procesom dobivaju se amorfne čestice  $\text{SiO}_2$  koje imaju slobodne silanolne skupine ( $\text{Si-OH}$ ) raspršene po površini.<sup>13</sup> Obradom površine može se dobiti hidrofobna pirogena silika, za čije dobivanje se koriste silani i organofunkcionalna silanolna sredstva za vezivanje. Nakon obrade površine organske skupine su povezane jakim kovalentnim vezama te se mogu ukloniti samo procesima poput toplinskog raspada.<sup>14</sup>



**Slika 10.** Hidrofilna i hidrofobna pirogena silika<sup>14</sup>

Obradom površine nastaje pirogena silika drugačijih fizikalno-kemijskih svojstava što povećava područje primjene.<sup>14</sup>

## 2.4 Površinski fenomeni

Polimerni kompoziti sastoje se od nekoliko faza između kojih se formira međupovršina, stoga je poznavanje svojstava međupovršine polimer/punilo ključno za razumijevanje svojstava kompozita u cjelosti. Međufaza u nanokompozitima predstavlja trodimenzionalno područje između matrice i nanopunila koje bitno utječe na svojstva nanokompozita.<sup>15</sup> Općenito površina je područje između kondenzirane faze (S ili L) i plinovite faze, dok je međupovršinapodručje između dviju kondenziranih faza. Kada kapljevina dodirne krutinu, površinska svojstva kapljevine i krutine određuju jakost međudjelovanja kruto-kapljevito. Stoga, nehomogena raspodjela atoma na površini tvari uzrokuje fenomen koji se naziva napetost površine i predstavlja direktnu mjeru međumolekulskih sila. Međumolekulske sile dijele se na kohezijske i adhezijske. Kohezijske sile rezultat su intermolekulnog privlačenja jednakih molekula, dok su adhezijske sile rezultat intermolekularnog privlačenja različitih molekula. Te sile su posljedica djelovanja sila između atoma ili molekula koje su rezultat različitog naboja privlačenja između molekula. Pozitivni dio jedne molekule privlačiti će negativni dio susjedne molekule. Veće razlike između naboja te smanjenje udaljenosti molekula rezultirati će jačim privlačnim silama. Adhezijske ili kohezijske sile mogu se pripisati molekularnim interakcijama kratkog i dugog djelovanja, odnosno djelovanju primarnih i sekundarnih sila. U Tablici 1. prikazane se energije pojedinih vrsta sila.<sup>16</sup>

**Tablica 1.** Vrijednosti energija pojedinih vrsta veza<sup>16</sup>

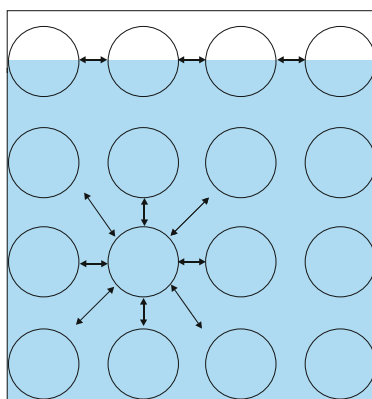
Vrsta veze	Energija veze, kJmol <sup>-1</sup>
<b>Primarne veze</b>	
Ionske	600 – 1100
Kovalentne	60 – 700
Metalne	110 – 350
<b>Donor-akceptor veze</b>	
Brönsted kiselo-bazne interakcije	do 1000
Lewis kiselo-bazne interakcije	do 80
<b>Sekundarne veze</b>	
<i>Vodikove veze</i>	
Vodikove veze koje uključuju fluor	do 40

Vodikove veze bez fluora	10 – 25
<i>van der Waalsove veze</i>	
Permanentne dipol.dipol interakcije	4 – 20
Interakcije dipol-inducirani dipol	manje od 2
Disperzne (Londonove) sile	0,08 – 40

Od značajne važnosti kod adhezije su sekundarne van der Waalsove sile koje uključuju:

- Disperzijske (Londonove) sile koje potječu od unutrašnjeg kretanja elektrona i neovisne su o dipolnom momentu
- Polarne sile koje su rezultat orijentacije permanentnih električnih dipola i indukcijskog utjecaja permanentnih dipola na polarizirane molekule
- Debeye indukcijske sile koje nastaju kada se elektronski oblak atoma ili molekule deformira djelovanjem susjednog dipola ili iona <sup>16</sup>

Napetost površine predstavlja direktnu mjeru intermolekulnih sila. Kohezijske sile između molekula u unutrašnjosti kapljevine djeluju između susjednih atoma te su odgovorne za fenomen napetost površine. Molekula u unutrašnjosti kapljevine okružena je istovrsnim molekulama te su privlačne sile u svim smjerovima jednake i međusobno se poništavaju. Molekula je u ravnotežnom stanju te je potencijalna energija minimalna. Molekula na površini nije sa svih strana okružena molekulama što rezultira jačim privlačnim silama između susjednih molekula na površini. Molekula nije u ravnotežnom stanju te je potencijalna energija veće nego kod molekule u unutrašnjosti kapljevine. <sup>16,17,18</sup>



**Slika 11.** Napetost površine

Višak energije na površini kapljevine ili krutine u korelaciji je s veličinom slobodne energije površine i čvrstoćom prisutnih veza. Energija površine predstavlja rad potreban da se prekinu veze kojese prisutne između molekula na površini i u unutrašnjosti. Napetost površine tako se može definirati kao promjena slobodne energije površine po jedinici površine jednaka je radu potrebnom da se stvori 1 cm<sup>2</sup> nove površine.

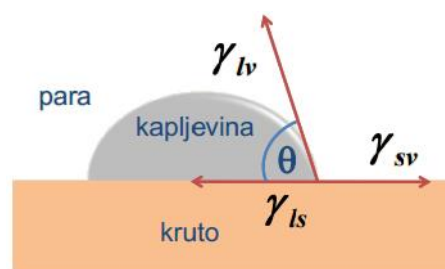
Energija površine, točnije slobodna Gibbsova energija površine, G, predstavlja višak energije sustava povezan s površinom A (po jedinici površine) i definira se kao:

$$\Delta G = \gamma \Delta A$$

Ako se energija površine ne mijenja s povećanjem površine onda je napetost površine jednaka slobodnoj Gibbsovoj energiji površine ( $\gamma = G$ ) i obrnuto.<sup>18</sup>

#### 2.4.1 Kontaktni kut i slobodna površinska energija površine

Kontaktni kut može se opisati kao mjera vlaženja krutine kapljevnom. Mjerenje kontaktnog kuta provodi se postavljanjem kapljice kapljevine na površinu krutine uz pretpostavku da kapljevina ne reagira s krutinom te da je površina krutine glatka i kruta. Kapljica se razlijeva po krutoj površini dok se ne uspostavi ravnotežno stanje. Sile koje djeluju na periferiji kapljice čine kontaktni kut s krutom površinom (Slika 12).<sup>17,18</sup> Mjerenje kontaktnog kuta provodi se na instrumentu goniometar.



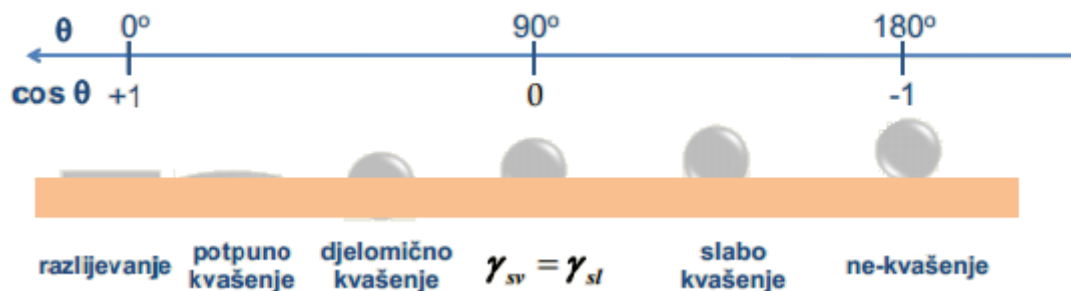
**Slika 12.** Prikaz kapljice na krutoj površini<sup>18</sup>

Ovisnost površinskih napetosti komponenata i ravnotežnog kontaktnog kuta definirana je Youngovom jednadžbom:

$$\gamma_{sv} = \gamma_{sl} + \gamma_{lv} \cos \theta$$

gdje je:  $\gamma_{sv}$  – slobodna energija međupovršine kruto/para,  $\gamma_{sl}$  – slobodna energija međupovršine kruto/kapljevina,  $\gamma_{lv}$  – slobodna energija međupovršine kapljevina/para,  $\theta$  kontaktni kut.

Međusobni kontakt kapljevine i krutine, odnosno afinitet između dviju faza objašnjava se pojmom vlaženja. Ako je  $\theta > 0^\circ$  tada se kapljevina ne razlijeva po površini, a ako je  $\theta = 0^\circ$  tada se u potpunosti razlijeva po površini (Slika 13). Kapljevine koje dobro vlaže neku površinu imaju jak afinitet prema tom materijali, dok kapljevine koje slabo vlaže površinu imaju slab afinitet. Dobro vlaženje površine znači visoku slobodnu energiju površine. Sustavi s visokom slobodnom energijom površine su staklo, keramika i metali. U suprotnom slabo vlaženje ukazuje na nisku slobodnu energiju površine, a u tu skupinu ubrajaju se polimeri, voda, organske kapljevine i slično.<sup>16,17,18</sup>



**Slika 13.** Prikaz kapljica na krutoj površini u ovisnosti o veličini kontaktnog kuta<sup>18</sup>

Površine koje s vodom čine kontaktni kut manji od  $90^\circ$  zovu se hidrofilnim, dok se one s kutom većim od  $90^\circ$  zovu hidrofobnima. Superhidrofobne površine su one površine koje imaju kontaktni kut s vodom veći od  $150^\circ$ .

Koeficijent razlijevanja je parametar koji predstavlja mjeru vlaženja, a opisuje se kao razlika slobodne energije između prazne krutine, direktno u kontaktu s parama i krutine prekrivene ravnim tankim slojem kapljevine. Izražava se jednadžbom:

$$S = \gamma_{sv} - \gamma_{lv} - \gamma_{sl}$$

Kapljevina će se spontano razlijevati i potpuno vlažiti krutu površinu kada je  $S \geq 0$ .<sup>16,18</sup>

Višak energije na površini kapljevine ili krutine povezan je s veličinom slobodne površinske energije i čvrstoćom sila koje treba prekinuti (disperzijske, vodikove, metalne i dr.). Na površini materijala atomi i molekule imaju energiju različitu od energije u unutrašnjosti.

Upravo ta razlika rezultira slobodnom površinskom energijom koja ovisi o jakosti interakcija prilikom formiranja površine. Ukupna površinska energija, sastoji se od doprinosa svih međumolekulskih i međuatomskih sila na međupovršini faza koje su u kontaktu. Slobodna međupovršinska energija između dviju faza ovisi o energiji površine svake od faza. Postoji nekoliko modela za proračun komponenata slobodne energije površine.<sup>16,17,18</sup>

- **Owens – Wendtov model – model geometrijske sredine**

Ovaj model pretpostavlja aditivnost komponenata slobodne energije površine, odnosno da je međupovršinska energija jednaka sumi doprinosa disperzijske i polarne komponente.

$$\gamma = \gamma^p + \gamma^d$$

Osim toga ovaj model pretpostavlja da je slobodna međupovršinska energija,  $\gamma_{sl}$ , jednaka geometrijskoj sredini slobodnih površinskih energija pojedinih faza  $\gamma_s$  i  $\gamma_l$ .

$$\gamma_{sl} = \gamma_s + \gamma_l - 2\sqrt{\gamma_l^d \gamma_s^d} - 2\sqrt{\gamma_l^p \gamma_s^p}$$

Uvođenjem pretpostavki u Youngovu jednadžbu dobije se jednadžba modela:

$$W_{12} = \gamma_{lv}(1 + \cos \theta) = 2\sqrt{\gamma_l^d \gamma_s^d} + 2\sqrt{\gamma_l^p \gamma_s^p}$$

Disperzijske sile uključuju djelovanje van der Waalsovih Londonovih sila, dok polarne sile uključuju djelovanje Keesom i Debay sila. Ovaj model se primjenjuje za određivanje slobodne površinska energije sustava visokih energija.<sup>16,18</sup>

- **Wu-ov model – model harmonijske sredine**

Uz aditivnost komponenata ovaj model pretpostavlja da je slobodna međupovršinska energija,  $\gamma_{sl}$ , jednaka harmonijskoj sredini slobodnih površinskih energija pojedinih faza  $\gamma_s$  i  $\gamma_l$ .

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

Uvođenjem pretpostavki u Youngovu jednadžbu dobije se jednadžba modela:

$$W_{12} = \gamma_{lv}(1 + \cos \theta) = \frac{4\gamma_l^d \gamma_s^d}{\gamma_l^d + \gamma_s^d} + \frac{4\gamma_l^p \gamma_s^p}{\gamma_l^p + \gamma_s^p}$$

Ovaj model se primjenjuje za određivanje slobodne površinske energije sustava niskih energija.<sup>16,18</sup>

- **Kiselo – bazni model**

Ovaj model pretpostavlja da je ukupna međupovršinska energija jednaka sumi LW - Lifshitz-van der Waals-ovih sila (uključuju Keesom i Debay sile) i doprinosu kiselo/baznih sila AB (kratkog djelovanja), posljedica su kiselo-baznih interakcija.

$$\gamma = \gamma^{LW} + \gamma^{AB}$$

Doprinos kiselo-baznih interakcija (AB) može se prikazati kao produkt elektron akceptorske ( $\gamma^+$ ) elektron donorske ( $\gamma^-$ ) komponente.

$$\gamma_{sl}^{AB} = 2(\sqrt{\gamma_s^+ \gamma_l^-}) + 2(\sqrt{\gamma_s^- \gamma_l^+})$$

$$\gamma_{sl}^{LW} = 2\sqrt{\gamma_s^{LW} \gamma_l^{LW}}$$

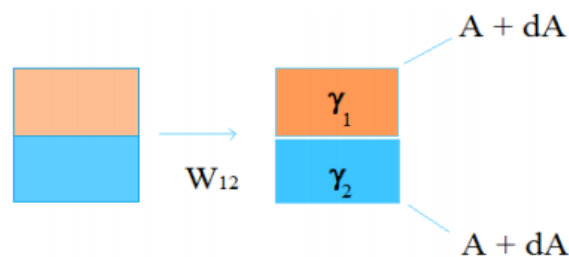
$$\gamma_{sl} = \gamma_s + \gamma_l - 2(\sqrt{\gamma_s^{LW} \gamma_l^{LW}} + \sqrt{\gamma_s^+ \gamma_l^-} + \sqrt{\gamma_s^- \gamma_l^+})$$

Uvođenjem pretpostavki u Youngovu jednadžbu dobije se jednadžba modela:

$$W_{12} = \gamma_l(1 + \cos \theta) = 2(\sqrt{\gamma_s^{LW} \gamma_l^{LW}} + \sqrt{\gamma_s^+ \gamma_l^-} + \sqrt{\gamma_s^- \gamma_l^+})$$

#### 2.4.2 Parametri adhezije

Adhezija se može opisati kao jakost interakcija na granici faza dvaju različitih tijela, a posljedica je djelovanja sila između atoma ili molekula.



**Slika 14** : Adhezija i rad adhezije<sup>16</sup>

Termodinamički rad,  $W_A$ , odnosno predviđanje jakosti interakcija na međupovršini koje su potrebne za odvajanje dviju faza u kontaktu može se opisati Dupréovom jednadžbom:

$$W_A = W_{12} = \gamma_1 + \gamma_2 - \gamma_{12}$$

Adhezija znatno utječe na svojstva kompozita. Stoga je potrebno poznavati svojstva površine polimerne matrice i punila te svojstva međupovršine. Fenomeni o kojima ovise ta svojstva su slobodna površinska energija pojedine komponente, koeficijent razlijevanja, termodinamički rad adhezije i slobodna međupovršinska energija. Interakcije odnosno adhezija na međupovršini polimer/punilo može se procijeniti na osnovi određivanja parametara adhezije. Kod kompozitnih sustava treba uzeti u obzir ne samo interakcije već i veličinu površine kontakta, jednolikost raspodjele čestica punila i morfologiju. Termodinamički rad adhezije može se proračunati prema jednadžbi:<sup>17,18</sup>

$$W_A = \gamma_{punilo} + \gamma_{matrica} - \gamma_{punilo/matrica}$$

Literaturni podatci navode da su optimalni uvjeti adhezije:<sup>19</sup>

- $W_{punilo/matrica} = \text{maksimalno}$
- $S \geq 0$
- $\gamma_{punilo/matrica} = \text{minimalna}$

## 2.5 Mehanička svojstva

Mehanička svojstva označuju ponašanje materijala pod utjecajem nekog od oblika naprežanja. U polimernim materijalima mehanička svojstava ovise o:<sup>18</sup>

- Strukturi polimera – molekulska i nadmolekulska struktura
- Vanjskim čimbenicima – trajanje, načinu i vrsti opterećenja, temperaturi

Mehanička svojstva polimera, koji sadrži različite dodatke, ovise o vrsti dodataka, kompatibilnosti dodataka s polimerom, veličini čestica dodatka, raspodjeli tih čestica.

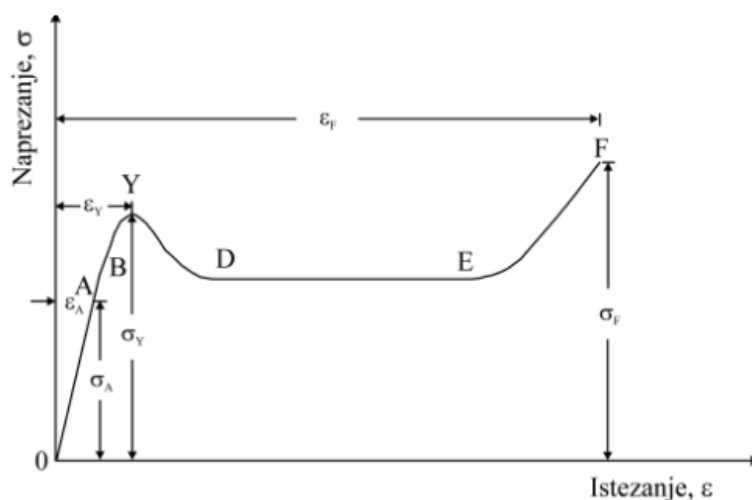
Mehanička svojstva polimernih materijala određuju se brojnim statičkim i dinamičkim metodama djelovanjem relativno većih ili manjih sila deformacije.<sup>20</sup>



**Tablica 2.** Prikaz mehaničkih svojstava<sup>20</sup>

Mehanička svojstva			
Kratkotrajna svojstva		Dugotrajna svojstva	
Udarno opterećenje	Statičko opterećenje	Statičko opterećenje	Dinamičko opterećenje
- žilavost	- čvrstoća - modul elastičnosti - tvrdoća	- statička izdržljivost (puzanje)	- dinamička izdržljivost (zamor materijala)

Najkorisnija i najčešće primjenjivana metoda je utvrđivanje ponašanja u uvjetima naprezanje – deformacija. Opća metoda ispitivanja utjecaja sile na deformaciju i sklonost materijala prema lomu, koja omogućuje proučavanje cjelovitog ponašanja polimera od elastičnog istezanja do loma uključujući i sam lom, jest metoda ispitivanja rastezanjem. Kao rezultat dobiva se krivulja naprezanje – istezanje prikazana na slici 15.<sup>18</sup>



**Slika 15.** Krivulja naprezanje – istezanje<sup>21</sup>

Područje proporcionalnosti (0A) obuhvaća deformaciju koja se u potpunosti podvrgava Hookovom zakonu, tj. naprezanje je proporcionalno istezanju  $\sigma = E\varepsilon$ , gdje je E konstanta proporcionalnosti, poznata kao Youngov modul ili modul elastičnosti. Granicu proporcionalnosti teško je procijeniti na krivulji, a prema definiciji, postiže se kad uzorak nakon prestanka djelovanja sile pokazuje samo do 0,1 % zaostale duljine. 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.

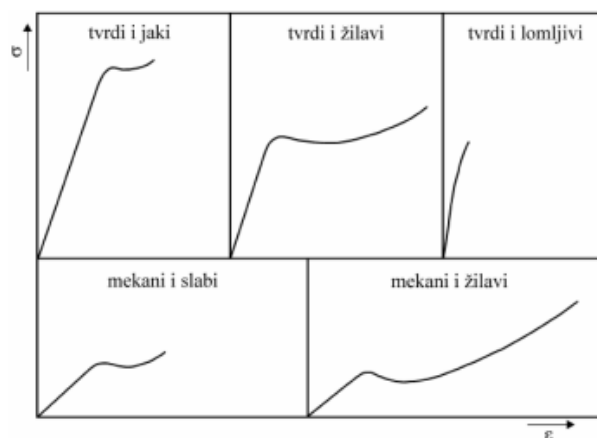
Granica popuštanja (Y) izrazita je točka na krivulji. To je granica nakon koje u procesu deformacije ispitnog tijela naglo opada njegovo naprezanje, nastaju mikronapukline, a materijal popušta zbog promjene unutarnje strukture (promjene konformacije te orijentacije makromolekulnih lanaca). Taj ireverzibilan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

Područje hladnog razvlačenja (DE) predstavlja povećanje istežanja pri gotovo konstantnom naprežanju. U području EF naprežanje se povećava tj. materijal očvršćuje zbog promjena konformacija makromolekula i njihove orijentacije do loma (F).<sup>21</sup>

Naprežanje koje je potrebno da se uzorak prelomi naziva se prekidna čvrstoća, a općenito se može definirati kao sila koja djeluje na jedinicu poprečnog presjeka epruvete i izražava se u jedinicama  $N/mm^2$  ili MPa. Deformacija se izražava kao istežanje. Vrijednost istežanja na krivulji kod kojeg se uzorak prelomi naziva se prekidno istežanje.

Bezdimenzijska je veličina, izražava se u postocima, a definira se kao promjena duljine uzorka u odnosu na početnu duljinu.<sup>18,21</sup>

Polimerni materijali mogu biti kruti i čvrsti te kao takvi pokazuju veliki modul i prekidnu čvrstoću, a malo prekidno istežanje. Kruti i žilavi materijali imaju srednje vrijednosti modula, velike vrijednosti granice razvlačenja, prekidne čvrstoće i prekidnog istežanja. Također mogu biti i kruti i lomljivi. Kao takvi imaju visok modul i rasteznu čvrstoću ali nemaju granicu razvlačenja što znači da pucaju pri maloj deformaciji. Mekani i slabi polimeri pokazuju nizak modul i rasteznu čvrstoću te umjereno istežanje. Karakteristike mekih i žilavih polimera su nizak modul i granica razvlačenja te vrlo veliko istežanje. (Slika 16)<sup>21</sup>



**Slika 16.** Podjela polimera prema izgledu krivulje naprežanje-istežanje<sup>21</sup>

Oblik krivulje naprezanje – istežanje ovisi o:<sup>21</sup>

- Molekulnoj i nadmolekulnoj strukturi
- Intermolekulne vodikove veze – energija potrebna za njihovo kidanje je puno veća od one za kidanje kovalentnih veza, pa uzrokuju visoku rasteznu čvrstoću i visoko produljenje
- Stupanj razgranatosti polimernih molekula – utječu na stupanj kristalnosti pa tako i na rastezna svojstva
- Temperatura deformacije - porastom temperature deformacije smanjuje se modul elastičnosti i naprezanje potrebno za istežanje uzorka
- Uvjeti procesa prerade
- Aditivima
- Obliku uzorka
- Okolini

Uređaj na kojem se provode tlačna i vlačna ispitivanja materijala naziva se mehanička kidalica. Ispitno tijelo, epruveta, normiranog oblika, rasteže se uzduž glavne uzdužne osi konstantnom brzinom dok ne dođe do pucanja ispitivanog materijala.<sup>18</sup>

## 2.6 Toplinska svojstva

Toplinska svojstva materijala su odgovor materijala na primjenjenu toplinu. Neka od važnijih toplinskih svojstava su<sup>22</sup> :

- **Toplinski kapacitet,  $C$**

Toplinski kapacitet je sposobnost materijala da adsorbira toplinu iz okoline. Razlikujemo toplinski kapacitet pri stalnom tlaku ( $C_p$ ) i pri konstantnom volumenu ( $C_v$ ).

$$C = \frac{Q}{\Delta T} \left[ \frac{J}{molK} \right]$$

- **Toplinsko širenje (ekspanzija),  $\alpha_l$**

Toplinsko širenje je promjena dužine materijala uzrokovana promjenom temperature.

$$\frac{\Delta l}{l_0} = \alpha_l \Delta T$$

gdje je  $\Delta l$  razlika dužine materijala,  $l_0$  dužina materijala pri početnoj temperaturi,  $\alpha_l$  linearni koeficijent toplinskog širenja,  $\Delta T$  razlika temperatura.

- **Toplinska provodnost, k**

Toplinska provodnost je količina topline koja se prenese, pri standardnim uvjetima u smjeru okomitom na površinu, pri razlici temperatura od 1K.

$$q = -k \frac{\partial T}{\partial x}$$

gdje je q toplinski tok, k toplinska provodnost,  $\frac{\partial T}{\partial x}$  temperaturni gradijent kroz vodljivi medij.

22

Toplinska svojstva polimera mogu se odrediti termoanalitičkim metodama. Toplinske analize su metode kojima se mjere fizička svojstva tvari u funkciji temperature. Neke od temeljnih tehnika toplinske analize su:

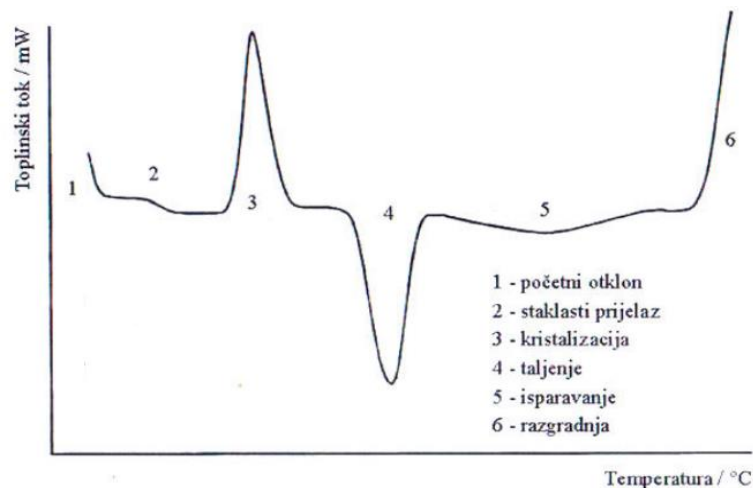
- Diferencijalna pretražna kalorimetrija, DSC
- Termogravimetrija, TGA
- Termomehanička analiza, TMA
- Dinamičko mehanička analiza, DMA<sup>22</sup>

### 2.6.1 Diferencijalna pretražna kalorimetrija, DSC

Jedna od najčešće korištenih tehnika toplinske analize koja se koristi kod karakterizacije različitih vrsta materijala (polimera, farmaceutika, organskih i anorganskih spojeva, metala, minerala) je diferencijalna pretražna kalorimetrija. Diferencijalna pretražna kalorimetrija je tehnika pri kojoj se mjeri razlika toplinskog toka između uzorka i referentnog materijala tijekom izlaganja materijala kontroliranom temperaturnom programu i atmosferi, odnosno mjeri endotermne i egzotermne prijalaze. Pomoću diferencijalne pretražne kalorimetrije mogu se odrediti: specifični toplinski kapacitet ( $C_p$ ), promjena specifičnog toplinskog kapaciteta ( $\Delta C_p$ ), fazni prijelazi i njihove temperature (staklište, ( $T_g$ ), talište ( $T_t$ ), kristalište ( $T_c$ )), topline faznih prijelaza toplina kristalizacije ( $\Delta H_c$ ), toplina taljenja ( $\Delta H_t$ ), kao i podaci o kemijskim reakcijama (polimerizaciji, oksidaciji, razgradnji).<sup>22,23</sup>

Pricip rada DSC uređaja temelji se na dovođenja topline putem vodljivog diska referentnom materijalu i uzorku istovremeno, pri čemu se prati promjena toplinskog toka nastala uslijed promjena temperatura između referentnog materijala i uzorka tijekom mjerenja. Kao referentni materijal pri DSC analizi koristi se materijal koji tijekom cijelog temperaturnog područja mjerenja ne prolazi kroz nikakve fazne promjene. Kao referentni materijal najčešće se koristi korund,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .<sup>23</sup>

Grafički prikaz rezultata mjerenja određenog svojstva u ovisnosti o programiranoj temperaturi ili vremenu naziva se termogram. Na slici 17. prikazan je opći DSC termogram sa svim mogućim toplinskim promjenama uzorka.<sup>21</sup>



**Slika 17.** DSC termogram<sup>21</sup>

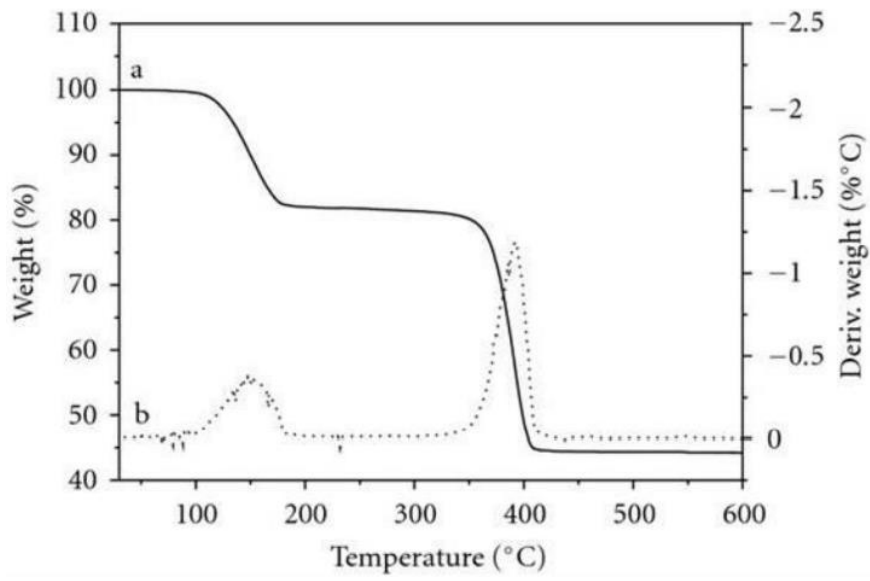
- **Staklište,  $T_g$**  je termodinamički prijelaz II. reda i opaža se kao diskontinuirana promjena specifičnog toplinskog kapaciteta. To je temperatura karakteristična za amorfne i djelomično amorfne polimere. Ispod temperature staklišta materijal je tvrd i krt dok iznad temperature staklišta (prijelazom iz staklastog u viskoelastično stanje) materijal postaje fleksibilan zbog rotacija segmenata u amorfnom području. Očituje se odstupanjem od bazne linije, a dogovorno se definira kao sjecište tangenata sa obje strane intervala.<sup>21</sup>
- **Talište,  $T_m$**  je fazni prijelaz prvog reda pri kojem kristalni polimer prelazi u polimernu taljevinu pri čemu se apsorbira toplina. Temperatura taljenja ( $T_m$ ) određuje se iz maksimalne intenzivnosti endotermnog pika, dok se entalpija taljenja ( $\Delta H_m$ ) određuje integriranjem površine endotermnog pika.<sup>21,23</sup>

- **Temperatura kristalizacije,  $T_k$**  je temperatura kod koje se rastaljeni polimer ponovo kristalizira. Određuje se iz maksimuma egzotermnog pika, dok se entalpija kristalizacije određuje integriranjem egzotermnog pika. Ako je kristalizacija potpuna površine ispod taljenja i kristalizacije biti će jednake

Stupanj kristalizacije određuje se kao razlika entalpije kristalizacije dobivene integriranjem površine ispod egzotermnog pika i entalpije za 100 % kristalni polimer.<sup>23</sup>

## 2.6.2 Termogravimetrijska analiza, TGA

Termogravimetrijska analiza je metoda kojom se prati promjena mase uzorka u ovisnosti o temperaturi i/ili vremenu tijekom kontroliranog zagrijavanja uzorka u uvjetima kontrolirane atmosfere. Zagrijavanjem uzorka u termogravimetrijskom analizatoru dolazi do reakcije razgradnje uzorka pri čemu nastaju kruti i plinoviti produkti. Ukoliko se prati promjena mase uzorka u funkciji vremena uz konstantnu temperaturu govorimo o izotermnoj termogravimetriji, a ukoliko se prati promjena mase uzorka u funkciji temperature govorimo o neizotermnoj.<sup>22</sup> Termogravimetrija omogućuje praćenje mehanizma razgradnje materijala, termičke stabilnosti materijala, određivanje udjela pojedinih komponenata u višekomponentnim sustavima te kinetike reakcija. Rezultat termogravimetrijske analize je termogram. Na termogramu možemo pratiti promjenu mase pri zagrijavanju materijala, izraženu u % ili u mg, što predstavlja termogravimetrijsku krivulju, TG (puna linija). Deriviranjem termogravimetrijske krivulje možemo pratiti brzinu promjene mase pri zagrijavanju materijala (iscrtkana linija), što omogućuje lakše određivanje i interpretaciju rezultata TG analize.<sup>23</sup>



**Slika 18.** TGA termogram <sup>21</sup>

## 3. EKSPERIMENTALNI DIO

### 3.1 Materijali

#### Polimerna matrica

Kao polimerna matrica u kompozitnom sustavu korišten je biorazgradljivi polimer polikaprolakton proizvođača Capa 6800, Perstorp, UK. PCL je biorazgradljivi poliester visoke molekulske mase, kompatibilan s velikim brojem teromplasta te nalazi široku primjenu.

#### Punila

Za pripremu kompozitnih sustava korištene su četiri vrste pirogene silike :

- Aerosil A200, Degussa AG, neobrađena pirogena silika
- Aerosil R711, Evonik, pirogena silika obrađena metakrilsilanom
- Aerosil R805, Degussa AG, pirogena silika obrađena oktilsilanom
- Aerosil R816, Degussa AG, pirogena silika obrađena heksadecilsilanom

Tablica 3. Svojstva ispitivanih punila<sup>24,25,26,27</sup>

Punilo	Specifična površina, m <sup>2</sup> /g	Gubitak mase sušenjem, %	pH vrijednost
A200	200 ± 25	≤ 1,5	3,7-4,5
R711	150 ± 25	≤ 1,5	4,0-6,0
R805	150 ± 25	≤ 0,5	3,5-5,5
R816	190 ± 20	≤ 1,0	4,0-5,5

### 3.2 Priprava kompozita

Polimerni kompoziti PCL+nano-SiO<sub>2</sub> pripremljeni su zamješavanjem u talini na Brabender gnjetelici. Kompoziti su pripremljeni zamješavanjem PCL polimera s različitim volumnim udjelima punila pirogene silike. Masa polimerne matrice kod svakog udjela iznosi 40g, dok je masa punila izračunata prema formuli:

$$\frac{\frac{m_p}{\rho_p}}{\left(\frac{m_m}{\rho_m} + \frac{m_p}{\rho_p}\right)} = \varphi_p$$



gdje je  $m_p$  i  $m_m$  masa punila odnosno polimerne matrice,  $\rho_p$  i  $\rho_m$  gustoća punila odnosno polimerne matrice i  $\varphi_p$  volumni udio punila.

**Tablica 4.** Volumni udio i masa punila korišteni za pripravu polimernog nanokompozita

Volumni udio punila / %	Masa punila / mg
0,1	0,073
0,3	0,221
0,5	0,369
1,0	0,741

Brabender gnjetilica sastoji se od dvije povezane komore u kojima dva gnjetila rotiraju u suprotnom smjeru s uskim međuprostorom uza stijenku (Slika 19). Kod Brabender gnjetilice važni parametri su temperatura, brzina i vrijeme umješavanja kako bi se dobile homogene mješavine. Temperatura ne smije biti puno viša od temperature taljenja materijala jer može doći do toplinske razgradnje uzorka.



**Slika 19.** Uređaj za zamješavanje u talini, Brabender gnjetilica

PCL+nano-SiO<sub>2</sub> kompoziti različitog sastava pripravljeni su u Brabender gnjetilici, uz brzinu rotacije 60 min<sup>-1</sup> pri temperaturi od 130 °C u vremenu od 5 minuta. Nakon zamješavanja kompozit je izvađen iz gnjetilice, ohlađen na sobnu temperaturu te usitnjen.

Pločice PCL i PCL/nano-SiO<sub>2</sub> kompozita pripremljene su prešanjem na hidrauličkoj preši Fontune (Slika 20). Usitnjeni materijal raspoređen je između dvije metalne ploče obložene teflonskom folijom i zatim stavljen između zagrijanih ploča preše. Pločice za ispitivanja prešane su u kalupu dimenzija 10 x 10 pri temperaturi od 130 °C, tlaku od 24,5 bar (25

kp/cm<sup>2</sup>). Vrijeme provedbe procesa oblikovanja (prešanja) polimernih kompozita je 8 minuta, uz 3 minute predgrijavanja i 5 minuta prešanja. Nakon toga, preša je hlađena vodom koja prolazi kroz ploče sustavom cijevi, a provedeno je hlađenje pod tlakom do 40 °C, a potom su uzorci izvađeni iz kalupa.



**Slika 20.** Hidraulička preša Fontune

### 3.3 Tehnike karakterizacije

#### 3.3.1 Mjerenje kontaktnog kuta

Površinske karakteristike PCL-a, neobrađenog A200 punila te silanima obrađenih punila R711, R805, R816 određena su mjerenjem kontaktnog kuta na uređaju *DataPhysics OCA 20* Instrumentu prikazanom na Slici 21. Mjerenje kontaktnog kuta provedeno je na pločici PCL polimera te na pastilama punila s ispitnim kapljevina vodom, dijodometanom i formamidom pri temperaturi od 23°C i relativnoj vlažnosti 60%.



**Slika 21.** Goniometar DataPhysics OCA 20 Instruments, GmbH

Goniometar posjeduje optički mikroskop s videokamerom koji je spojen na računalo te omogućava praćenje uzoraka i kapljice. Na očišćenu i odmašćenu pločicu postavljena je kapljica testne kapljevine volumena 2  $\mu\text{L}$  pomoću sustava zananašanje kapljevina. Vrijednost kontaktnog kuta koji kapljevina zatvara s krutinom, odnosno uzorkom mjerena je nakon uspostavljanja ravnotežnog stanja. Kontakni kut mjerena je 5 puta na različitim mjestima uzorka te je iz tih vrijednosti određena prosječna vrijednost. Dobivene vrijednosti kontaktnih kutova korištene su za proračun površinske energije pojedine komponente koje se dalje koriste za proračun termodinamičkih parametara adhezije.

### 3.3.2 Diferencijalna pretražna kalorimetrija (DSC)

Toplinska svojstva PCL-a i PCL+nano-SiO<sub>2</sub> kompozita istražena je tehnikom diferencijalne pretražne kalorimetrije (DSC), na uređaju Mettler Toledo DSC 823e (Slika 22).



**Slika 22.** DSC uređaj Mettler Toledo DSC 823e

Ispitivanja su provedena u inertnoj struji N<sub>2</sub> (60 cm<sup>3</sup>/min) uz hlađenje hladnjakom (Intracooler), u dva ciklusa zagrijavanje – hlađenje u temperaturnom području -90 do 120 °C pri brzini 10 °C/min, na uzorcima mase ~10 mg.

Prvi ciklus provodi se kako bi se zaboravila toplinska povijest pripreve uzorka. Iz termograma dobivenih u 1. ciklusu hlađenja određena je temperatura kristalizacije i pripadajuće entalpije PCL-a, dok je iz termograma dobivenih u 2. ciklusu zagrijavanja određena vrijednost staklišta PCL te tališta i entalpija taljenja PCL-a.

### 3.3.3 Termogravimetrijska analiza

Promjena toplinske postojanosti PCL dodatkom neobrađenog (A200) i obrađenih (R711, R805, R816) nano-SiO<sub>2</sub> punila istražena je primjenom termogravimetrijske analize na TA Instruments Q500 (Slika 23).

Mjerenja su provedena u temperaturnom području od 25 do 600°C pri brzini zagrijavanja od 10 °C/min, u inertnoj atmosferi N<sub>2</sub> (60 cm<sup>3</sup>/min). Masa uzorka iznosila je ~10 mg.



**Slika 23.** Termogravimetrijski uređaj TA Instruments Q500

### 3.3.4 Određivanje mehaničkih svojstava

Mehanička svojstva PCL-a i PCL+nano-SiO<sub>2</sub> kompozita ispitana su na uređaju za mehanička ispitivanja Zwick 1445 (Slika 24). Mjerenja su provedena pri brzini rastezanja uzorka 100 mm/min i razmaku čeljusti kidalice 50 mm pri temperaturi od 23°C i relativnoj vlažnosti 65%.



**Slika 24.** Mehanička kidalica Zwick 1445

## 4. REZULTATI I RASPRAVA

### 4.1 Karakterizacija površine

Međupovršina predstavlja ključno mjesto u kompozitu, zbog njezine uloge u prijenosu naprezanja. Kao jedan od čimbenika koji doprinosi jakosti interakcija na međupovršini polimer/punilo jest kompatibilnost dviju faza koje su u kontaktu. Pri istraživanju kompozita bitno je istražiti svojstva površine polimerne matrice i punila, kao i svojstva međupovršine. Poznavanje vrijednosti slobodne površinske energije pojedinih komponenata (punila i matrice) kompozitnog sustava omogućava procjenu interakcija na međupovršini matrica/punilo. Fenomeni o kojima ovise ta svojstva su termodinamički rad adhezije ( $W_{pm}$ ), slobodna međupovršinska energija ( $\gamma_{pm}$ ), slobodna površinska energija čistih komponenata i koeficijent razlijevanja ( $S_{pm}$ ).

#### 4.1.1 Slobodna površinska energija i kontaktni kut

Slobodna površinska energija komponenata istraživanih kompozita određena je mjerenjem kontaktnog kuta na pločici PCL-a i pastilama punila. U Tablici 5. prikazane su vrijednosti kontaktnog kuta s različitim testnim kapljevinama PCL-a neobrađenog A200 i silanima obrađenih punila R711, R805 i R816.

**Tablica 5.** Vrijednosti kontaktnih kutova s vodom, formamidom i dijodometanom PCL polimera, nano-SiO<sub>2</sub> neobrađenog A200 i obrađenih R711, R805 i R816 punila

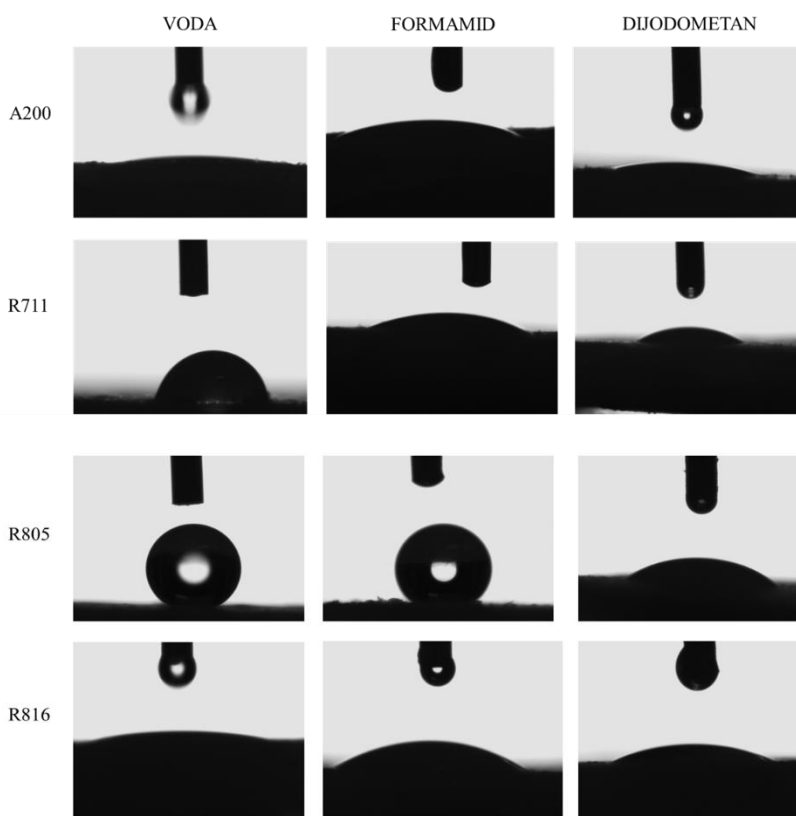
Uzorci	Kontaktни kut, $\theta / ^\circ$		
	Voda	Formamid	Dijodometan
PCL	$87,5 \pm 0,6$	$87,1 \pm 2,1$	$56,0 \pm 0,7$
A200	$9,5 \pm 0,7$	$14,8 \pm 0,9$	$20,2 \pm 1,6$
R711	$101,5 \pm 2,9$	$22,3 \pm 3,2$	$31,2 \pm 2,7$
R805	$151,4 \pm 2,7$	$179,8 \pm 0,1$	$42,5 \pm 2,9$
R816	$16,6 \pm 3,2$	$33,0 \pm 2,4$	$21,7 \pm 1,3$

Na temelju prikazanih rezultata (Tablica 5. i Slika 25.) vidljivo je da vrijednost kontaktnog kuta s vodom PCL-a iznosi  $87,5^\circ$  što ukazuje na slabu hidrofilnost koja je posljedica nepolarne odnosno hidrofobne prirode polimera koja je posljedica prisutnosti CH<sub>2</sub>

skupina u lancu. Vrijednosti kontaktnog kuta s formamidom su slične vrijednostima s vodom što proizlazi iz sličnosti ispitnih kapljevina koje su obje polarne. Vrijednosti kontaktnog kuta s dijodometanom su manje zbog boljih interakcija između polimera i kapljevine što je posljedica njihove nepolarnosti.



**Slika 25.** Prikaz kapljica testnih kapljevina na površini PCL polimera



**Slika 26.** Prikaz kapljica testnih kapljevina na površini neobrađenog A200 i silanima obrađenih punila R711, R805 i R816

Na temelju prikazanih rezultata (Tablica 5. i Slika 26.) vidljivo je da je vrijednost kontaktnog kuta s vodom na pastilili neobrađenog A200 punila izrazito mala što ukazuje na jake interakcije s polarnom kapljevinom, odnosno potpuno razlijevanje vode i hidrofилnu

prirodu površine punila. Dobiveni rezultat posljedica je prisutnosti -OH skupina na površini punila.<sup>14</sup> Vrijednosti kontaktnog kuta s vodom metakrilsilanom, R711 i oktilsilanom, R805 obrađenog punila iznose 101° odnosno 151° što ukazuje na hidrofobnost punila koja je posljedica obrade površine i prisutnosti nepolarnih skupina na površini punila. Manje vrijednosti kontaktnog kuta s nepolarnom kapljevnom dijodometana posljedica je nepolarnosti punila R711 i R805. Vrijednosti kontaktnog kuta s vodom obrađenog punila R816 iznosi 16,6° što ukazuje na hidrofilnost površine punila.

Dobivene eksperimentalne vrijednosti kontaktnog kuta s testnim kapljevinaama korištene su za proračun slobodne površinske energije polimerne matrice PCL-a i nano-SiO<sub>2</sub> punila. Za proračun slobodne površinske energije korišteni su dvoparametarski modeli, Owens-Wendtov i Wuov model. Prema Owens-Wendtov modelu vrijednost ukupne slobodne površinske energije predstavlja geometrijsku sredinu disperzijske i polarne komponente površinske energije, dok je prema Wuovom modelu vrijednost ukupne slobodne površinske energije harmonijska sredina disperzijske i polarne komponente.

**Tablica 6.** Vrijednosti slobodnih površinskih energija PCL polimera, neobrađenog A200 i obrađenih R711, R805 i R816 punila proračunate prema Owens-Wendt i Wu modelu

Uzorci	Slobodna površinska energija / mJm <sup>-2</sup>					
	Owens-Wendt			Wu		
	$\gamma^d$	$\gamma^p$	$\gamma$	$\gamma^d$	$\gamma^p$	$\gamma$
PCL	27,87	2,69	30,56	27,83	3,72	31,55
A200	39,09	34,24	73,41	39,59	37,07	76,66
R711	56,49	0,12	56,61	50,04	2,64	52,68
R805	23,21	10,77	33,97	10,00	0,50	10,5
R816	37,10	31,01	68,11	37,50	33,46	70,97

$\gamma^d$  – disperzijska komponenta,  $\gamma^p$  – polarna komponenta,  $\gamma_s$  – ukupna slobodna površinska energija krutine

Dobivena vrijednost ukupne slobodne površinske energije PCL matrice je niska što je karakteristično za polimere. PCL karakterizira niska vrijednost polarne komponente što je posljedica kemijske strukture odnosno prisutnost nepolarnih skupina, CH<sub>2</sub> u lancu polimerne molekule.<sup>6,9,12</sup> Vrijednosti polarne komponente punila aerosil A200 i R816 znatno su veće u odnosu na PLA što ukazuje na polarniju strukturu odnosno prisutnost -OH polarnih skupina na površini silika nanopunila. Vrijednosti polarnih komponenti punila modificiranih metakrilsilanom i oktilsilanom, R711 i R805 su vrlo niske što je posljedica



njihove nepolarne strukture nastale kao rezultat prekrivanja polarnih –OH skupina slojem silana, tj. nastajanja polisiloksanskog sloja na površini punila. Metakril silan značajno snižava polarnu komponentu slobodne površinske energije.<sup>31</sup>

Najveću ukupnu površinsku energiju pokazuje neobrađeno punilo A200, slijede obrađena silika punila R816 (heksadecilsilan) i R711 (metakril silan) te najmanju vrijednost ima oktilsilanom obrađeno silika punilo R805 koja je vrlo slična vrijednostima ukupne površinske energije PCL-a. Iz dobivenih vrijednosti slobodne površinske energije određeni su parametri adhezije koji upućuju na mogućnost uspostavljanja fizikalnih interakcija na međupovršini.

#### 4.1.2 Parametri adhezije

Poznavanje jakosti interakcija na međupovršini jedan je od bitnih čimbenika koji utiče na svojstva kompozita. Kako bi se procijenile interakcije odnosno adhezija između faza proveden je proračun parametara adhezije različitih sustava PCL i aerosil. Termodinamički parametri adhezije su slobodna međupovršinska energija ( $\gamma_{p/m}$ ), termodinamički rad adhezije ( $W_{p/m}$ ) i koeficijent razlijevanja ( $S_{p/m}$ ). Proračun parametara adhezije temelji se na poznavanju vrijednosti površinskih energija komponenata sustava proračunatih prema Wuovom modelu koji se češće koristi za određivanje površinskih karakteristika nepolarnih tvari.

**Tablica 7.** Parametri adhezije dvokomponentnih sustava izračunati iz vrijednosti slobodnih površinskih energija čistih komponenata dobivenih Owens-Wendt-ovim i Wu-ovim modelom

Parovi komponentata	Wu		
	$\gamma_{p/m}$ / $\text{mJm}^{-2}$	$W_{p/m}$ / $\text{mJm}^{-2}$	$S_{p/m}$ / $\text{mJm}^{-2}$
PCL/A200	29,32	78,89	15,79
PCL/R711	6,52	77,72	14,61
PCL/R805	10,86	31,19	-31,91
PCL/R816	25,23	77,29	14,19

Optimalna adhezija se postiže ukoliko se zadovolje uvjeti minimalne slobodne energije međupovršine, maksimalnog termodinamičkog rada adhezije i pozitivne vrijednosti koeficijenta razlijevanja.

Iz Tablice 7. vidljivo je da najmanju slobodnu međupovršinsku energiju, najveći termodinamički rad adhezije te pozitivan koeficijent razlijevanja ima sustav PCL/R711 što ukazuje na mogućnost uspostavljanja značajnih interakcija na međupovršini s PCL matricom.

Niska vrijednost termodinamičkog rada adhezije uz negativan koeficijent razlijevanja sustava PCL/R805 s oktilsilanom obrađenim nanosilika punilom ukazuje na mogućnost uspostavljanja niskih interakcija i mogućeg odvajanja matrice na međupovršini.

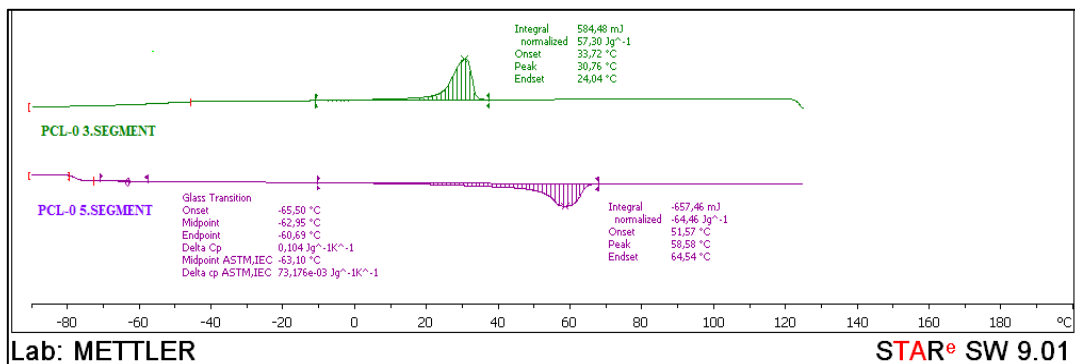
S obzirom na dobivene rezultate može se zaključiti da se parametri adhezije sustava PLA/R711 približavaju optimalnim uvjetima adhezije te se stoga u tom sustavu mogu očekivati najbolje interakcije na međupovršini između polimerne matrice i punila.

## 4.2 Toplinska svojstva kompozita

Toplinska svojstva PCL polimera i utjecaj dodatka neobrađene nanosilike (A200) i silanom obrađene površine nanosilike (R711, R805 i R816) u kompozitnim sustavima PCL/nano SiO<sub>2</sub> istraženi su primjenom diferencijalne pretražne kalorimetrije (DSC) i termogravimetrijske analize (TGA).

### 4.2.1 Rezultati diferencijalne pretražne kalorimetrije PCL/nano-SiO<sub>2</sub> kompozita

DSC analizom istražuju se toplinski prijelazi polimera odnosno promjene koje se događaju u polimeru prilikom zagrijavanja. Određivanje tih promjena daje uvid u toplinska svojstva polimera. Dodatkom različitih punila dolazi do promjena toplinskih svojstva. Na Slici 27. prikazan je termogram PCL polimera, odnosno 2. ciklus zagrijavanja (5. segment) te ciklus hlađenja (3. segment). Iz termograma 2. ciklusa zagrijavanja očitane su temperature staklastog prijelaza,  $T_g$  i tališta,  $T_m$ , dok je iz termograma hlađenja očitana temperatura kristalizacije,  $T_c$ .

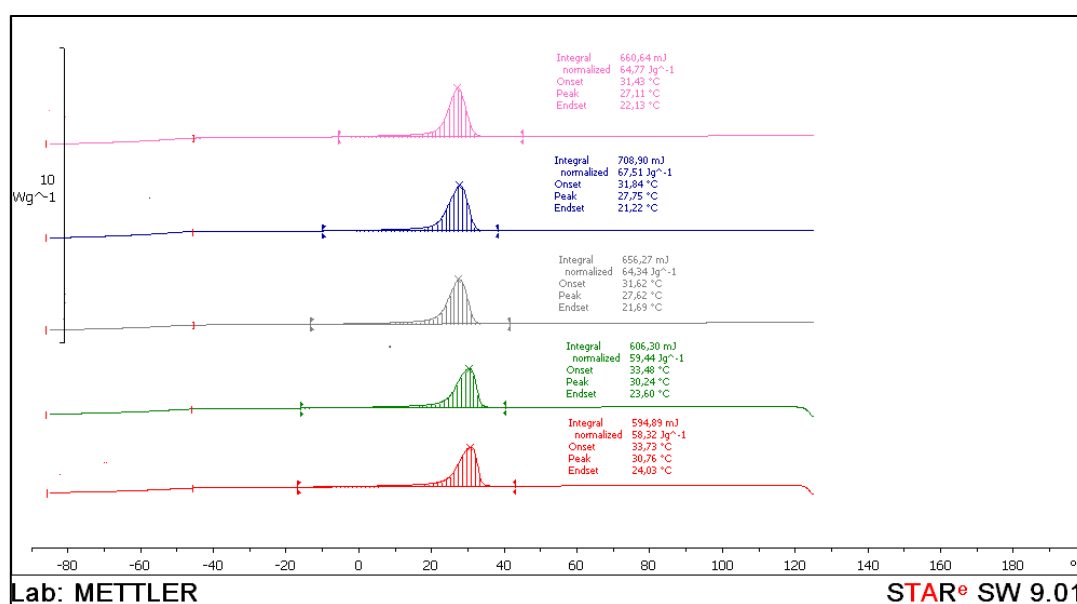


Slika 27. DSC termogrami 2. ciklusa zagrijavanja i ciklusa hlađenja PCL polimera

Na termogramu semikristalog polimera PCL u ciklusu hlađenja javlja se u području od 25 do 35°C egzotermni prijelaz koji odgovara kristalizaciji PCL-a. Makimum tog prijelaza predstavlja temperaturu pri kojoj je kristalizacija maksimalna te iznosi 30,76 °C. Na krivulji koja prikazuje 2. ciklus zagrijavanja vidljiva su dva prijelaza. Prvi prijelaz odgovara amorfnoj fazi PCL-a te predstavlja prijelaz iz staklastog u viskoelastično stanje a karakterizira ga staklište kod -63,10°C. Drugi prijelaz je endoterm koji predstavlja taljenje kristalne faze PCL-a u području od 25 do 65°C. Prijelaz s maksimumom kod temperature 58,6°C odgovara temperaturi taljenja PCL-a. Površina ispod krivulje odgovara entalpiji taljenja  $\Delta H_m$  koja je proporcionalna udjelu kristalne faze u polimeru. Prema literaturi<sup>3</sup>, staklište PCL-a iznosi oko (-60°C), a talište oko 60°C, što je u skladu s podacima dobivenim DSC mjerenjem prikazanim u Tablici 29.

**Tablica 8.** Rezultati DSC mjerenja ciklusa hlađenja PCL i PCL/A200 nanokompozita

Kompozit	T <sub>c</sub> (°C)	ΔH <sub>c</sub> (J g <sup>-1</sup> )
PCL	30,76	58,32
PCL+0,1%A200	30,24	59,44
PCL+0,3%A200	27,62	64,34
PCL+0,5%A200	27,75	67,51
PCL+1,0%A200	27,11	64,77

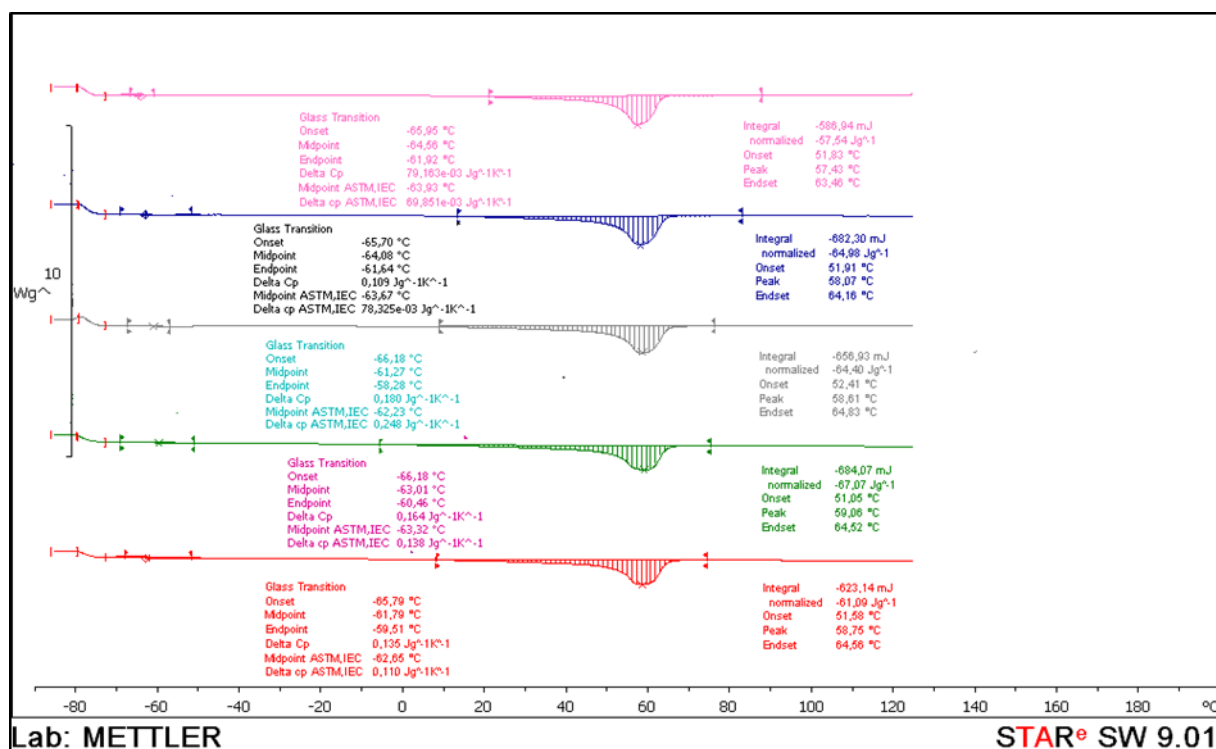


**Slika 28.** Usporedni DSC termogrami ciklusa hlađenja PCL/A200 nanokompozita različitih volumnih udjela neobrađenog punila A200

Iz Tablice 8. i Slike 28. vidljivo je da povećanjem udjela neobrađenog A200 silika punila dolazi do pomaka temperature kristalizacije, iako taj pomak nije značajan. Entalpija kristalizacije se dodatkom neobrađenog punila povećava što ukazuje na nukleacijski učinak PLA matrice finim nanočesticama i povećanja udjela kristalne faze. U Tablici 9. dane su vrijednosti staklišta, tališta i entalpije taljenja PLA/A200 nanokompozita.

**Tablica 9.** Rezultati DSC mjerenja 2. ciklusa zagrijavanja PCL i PCL/A200 nanokompozita

Kompozit	T <sub>g</sub> (°C)	T <sub>m</sub> (°C)	ΔH <sub>m</sub> (J g <sup>-1</sup> )
PCL	-62,65	58,75	61,09
PCL+0,1%A200	-63,32	59,06	67,07
PCL+0,3%A200	-62,35	58,61	64,40
PCL+0,5%A200	-63,67	57,90	64,98
PCL+1,0%A200	-63,93	57,43	57,54



**Slika 29.** Usporedni DSC termogrami 2. ciklusa zagrijavanja PCL/A200 nanokompozita različitih udjela neobrađenog A200 silika punila

Iz Tablice 9. i slike 29. vidljivo je da dodatak neobrađenog punila A200 nema utjecaja na staklište ni na taljenja PCL matrice. Povećanjem udjela neobrađenog silika punila A200 dolazi do povećanja entalpije taljenja u odnosu na čisti PCL a jedino nižu vrijednost entalpije taljenja u odnosu na PCL pokazuje nanokompozit s 1,0% A200. Rezultat ukazuje na nukleacijsko djelovanje nanopunila s porastom količine punila.

**Tablica 10.** Rezultati DSC mjerenja ciklusa hlađenja PCL i PCL/R711 nanokompozita

<b>Kompozit</b>	<b>T<sub>c</sub> (°C)</b>	<b>ΔH<sub>c</sub> (J g<sup>-1</sup>)</b>
<b>PCL</b>	30,76	57,30
<b>PCL+0,1%R711</b>	30,40	67,88
<b>PCL+0,3%R711</b>	31,74	66,44
<b>PCL+0,5%R711</b>	31,29	64,00
<b>PCL+1,0%R711</b>	32,09	66,66

**Tablica 11.** Rezultati DSC mjerenja 2. ciklusa zagrijavanja PCL i PCL/R711 nanokompozita

<b>Kompozit</b>	<b>T<sub>g</sub> (°C)</b>	<b>T<sub>m</sub> (°C)</b>	<b>ΔH<sub>m</sub> (J g<sup>-1</sup>)</b>
<b>PCL</b>	-62,65	58,75	61,09
<b>PCL+0,1%R711</b>	-62,95	57,71	69,59
<b>PCL+0,3%R711</b>	-61,59	60,39	71,13
<b>PCL+0,5%R711</b>	-63,11	59,95	68,21
<b>PCL+1,0%R711</b>	-62,76	59,25	71,80

**Tablica 12.** Rezultati DSC mjerenja ciklusa hlađenja PCL i PCL/R805 nanokompozita

<b>Kompozit</b>	<b>T<sub>c</sub> (°C)</b>	<b>ΔH<sub>c</sub> (J g<sup>-1</sup>)</b>
<b>PCL</b>	30,76	57,30
<b>PCL+0,1%R805</b>	29,07	72,13
<b>PCL+0,3%R805</b>	31,40	71,15
<b>PCL+0,5%R805</b>	31,88	70,44
<b>PCL+1,0%R805</b>	32,39	71,34

**Tablica 13.** Rezultati DSC mjerenja 2. ciklusa zagrijavanja PCL i PCL/R805 nanokompozita

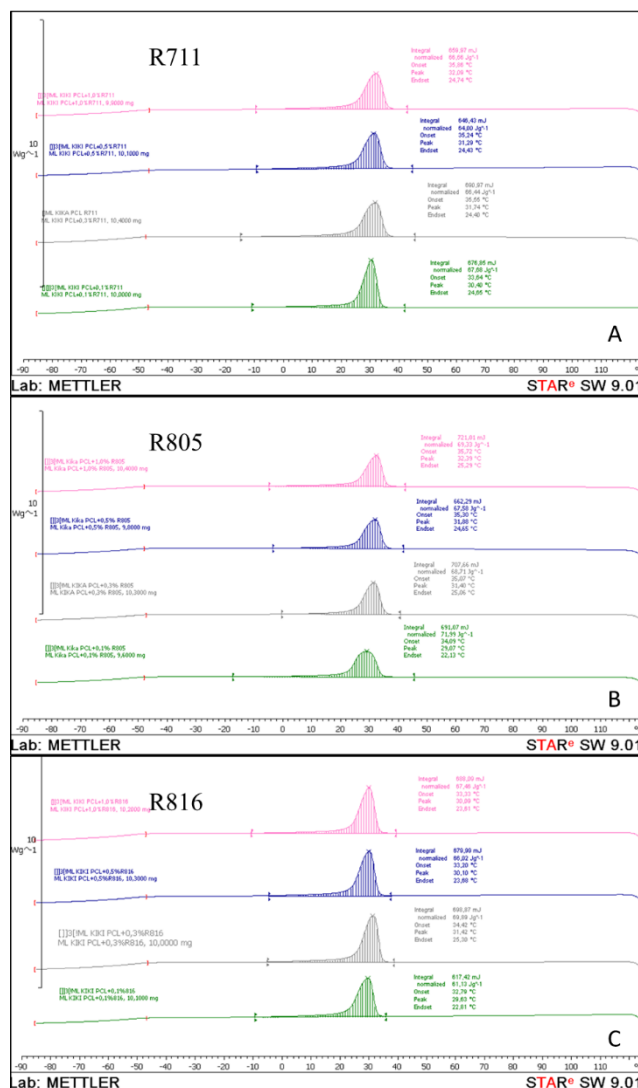
<b>Kompozit</b>	<b>T<sub>g</sub> (°C)</b>	<b>T<sub>m</sub> (°C)</b>	<b>ΔH<sub>m</sub> (J g<sup>-1</sup>)</b>
<b>PCL</b>	-62,65	58,75	61,09
<b>PCL+0,1%R805</b>	-61,90	58,71	77,87
<b>PCL+0,3%R805</b>	-62,35	59,72	77,45
<b>PCL+0,5%R805</b>	-63,24	59,19	72,46
<b>PCL+1,0%R805</b>	-63,33	58,04	75,70

**Tablica 14.** Rezultati DSC mjerenja ciklusa hlađenja PCL i PCL/R816 nanokompozita

<b>Kompozit</b>	<b>T<sub>c</sub> (°C)</b>	<b>ΔH<sub>c</sub> (J g<sup>-1</sup>)</b>
<b>PCL</b>	30,76	57,30
<b>PCL+0,1%R816</b>	29,63	61,13
<b>PCL+0,3%R816</b>	31,42	69,89
<b>PCL+0,5%R816</b>	30,10	66,02
<b>PCL+1,0%R816</b>	30,09	67,46

**Tablica 15.** Rezultati DSC mjerenja 2. ciklusa zagrijavanja PCL i PCL/R816 nanokompozita

<b>Kompozit</b>	<b>T<sub>g</sub> (°C)</b>	<b>T<sub>m</sub> (°C)</b>	<b>ΔH<sub>m</sub> (J g<sup>-1</sup>)</b>
<b>PCL</b>	-62,65	58,75	61,09
<b>PCL+0,1%R816</b>	-58,07	59,79	61,08
<b>PCL+0,3%R816</b>	-61,97	59,41	69,10
<b>PCL+0,5%R816</b>	-62,87	58,91	71,95
<b>PCL+1,0%R816</b>	-63,22	58,74	71,89



**Slika 30.** Usporedni DSC termogrami ciklusa hlađenja

a) PCL/R711 b) PCL/R805 c) PCL/R816 nanokompozita

Iz Tablica 10,12,14 i Slike 30 a, b, c vidljivo je da dodatkom silanom obrađenih punila R711, R805 i R816 nema promjene temperature kristalizacije. Iako se dodatkom punila temperatura kristalizacije ne mijenja, dolazi do porasta entalpije kristalizacije za sve udjele obrađenih punila u odnosu na ishodnu PCL matricu, što ukazuje na nukleacijski utjecaj punila na PCL i veći udio kristalne faze. Najveći porast entalpije kristalizacije uočava se kod nanokompozita PCL/R805 s punilom obrađenim s oktilsilanom. Oblik krivulje kristalizacije se ne mijenja dodatkom obrađenih punila te je slična krivulji kristalizacije PCL-a.

Iz Tablica 11,13,15 i Slike 31. a, b, c vidljivo je da dodatkom obrađenih punila R711, R805 i R816 nema promjene staklišta ni tališta ali dodatkom silanima obrađenih punila dolazi do

porasta entalpije taljenja za sve udjele punila u odnosu na PCL matricu. Jedino kod sustava s 0,1% R816 staklište se povećava u odnosu na PCL te je entalpija taljenja vrlo slična entalpiji taljenja čistog PCL-a. Povećanje entalpije taljenja je u koleraciji s povećanjem entalpije kristalizacije.



**Slika 31.** Usporedni DSC termogrami 2. ciklusa zagrijavanja a) PCL/R711 b) PCL/R805 c) PCL/R816 nanokompozita

Kod svih ispitivanih nanokomozita PCL/silika vidljivo je da dodatak silika punila u rasponu koncentracija 0,1-1,0 % neovisno o obradi punila ne utječe na temperaturu staklastog prijelaza, taljenja i kristalizacije. Međutim, dodatak punila djeluje na povećanje entalpije kristalizacije PCL-a što je indicacija nukleacijskog učinka punila na kristalizaciju PCL matrice. Najznačajniji utjecaj na promjenu entalpije vidljiv je dodatkom obrađenog punila R805. Najveći nukleacijski učinak oktilsilanom obrađenog punila R805 posljedica je njegove

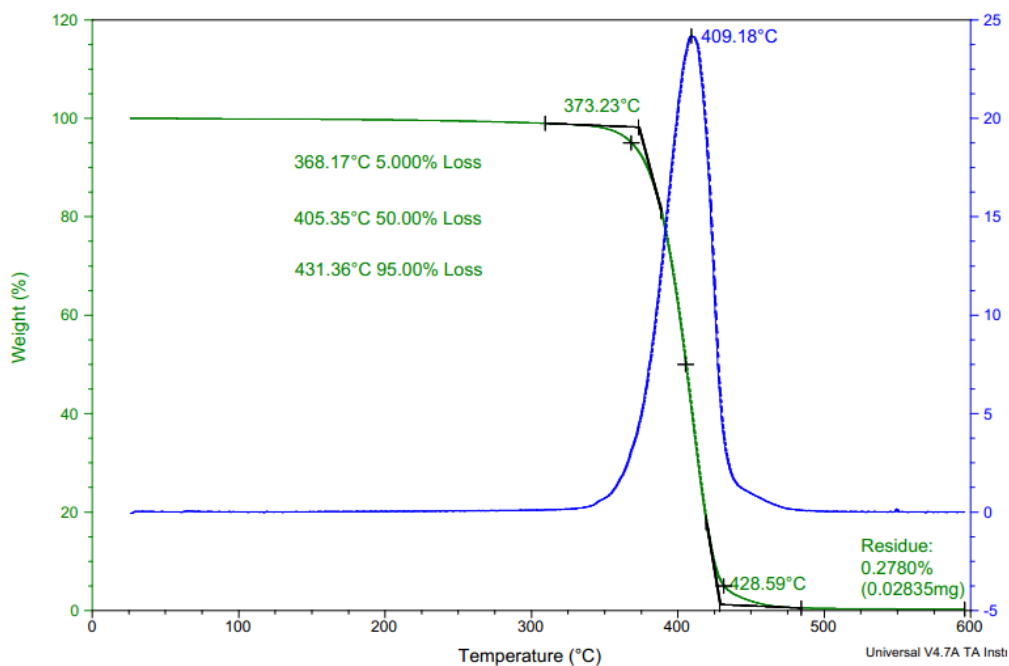


nepolarne prirode te dobre raspodjele punila unutar polimerne matrice i značajnih interakcija na međupovršini. Isto tako dodatak punila povećava i entalpiju taljenja što je povezano s povećanjem entalpije kristalizacije. Povećanjem entalpije kristalizacije povećava se udio iskristalizirane faze u polimernoj matrici. Sukladno tome povećanjem kristalne faze povećava se i entalpija potrebna za njeno taljenje.

Slični učinak neobrađenog i silanom obrađenog silika nanopunila na entalpiju kristalizacije dobiven je i za sustave poliuretan/silika kod kojih dodatkom punila također dolazi do povećanja entalpije kristalizacije.<sup>28</sup>

#### 4.2.2 Rezultati termogravimetrijske analize PCL/nano-SiO<sub>2</sub> kompozita

Termogravimetrijska analiza PCL i PCL/nano-SiO<sub>2</sub> kompozita različitih udjela punila provedena je kako bi se istražila toplinska postojanost PCL polimera te utjecaj koncentracije i obrade površine punila na toplinsku postojanost PCL-a. Toplinska postojanost prati se iz promjene mase uzorka u ovisnosti o temperaturi.



**Slika 32.** TG i DTG krivulja PCL-a

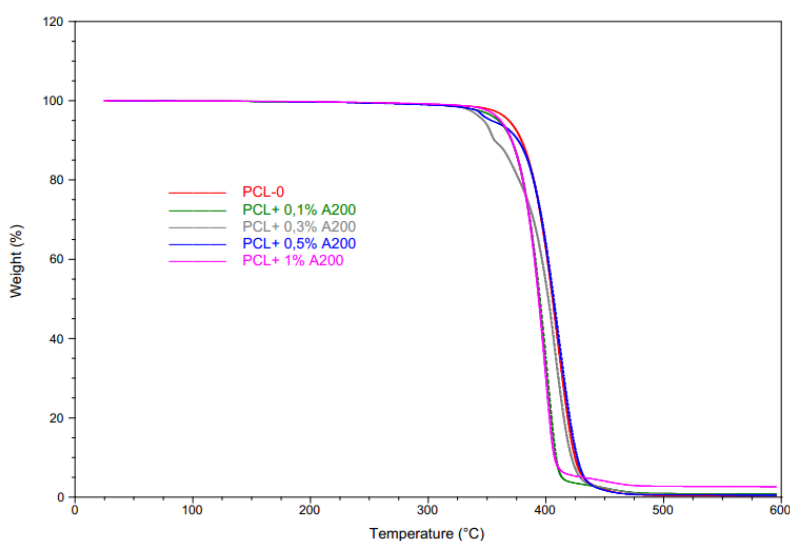
Prema literaturi razgradnja PCL-a odvija se u jednom stupnju kroz pukotine poliesterskog lanca reakcijom pirolize estera pri čemu dolazi do oslobađanja CO<sub>2</sub> i H<sub>2</sub>O te stvaranja kiselih karboksilnih skupina. Piroliza izaziva nasumično cijepanje lanca duž površine, a kada se dogode dvije pirolize na susjednim skupinama estera jedan od produkata reakcije je 5-heksenska kiselina.<sup>29</sup>

Iz Slike 32 vidljivo je da se toplinska razgradnja PCL-a odvija se u jednom stupnju s temperaturom početka razgradnje na 368°C te maksimalnom brzinom razgradnje na temperaturi od 409°C što je vidljivo iz DTG i TG krivulja (Slika 32) i Tablice 16. Isto tako vidljivo je da se toplinska razgradnja PCL-a odvija u području od 368°C do 431°C, u uskom području temperatura od 70°C.

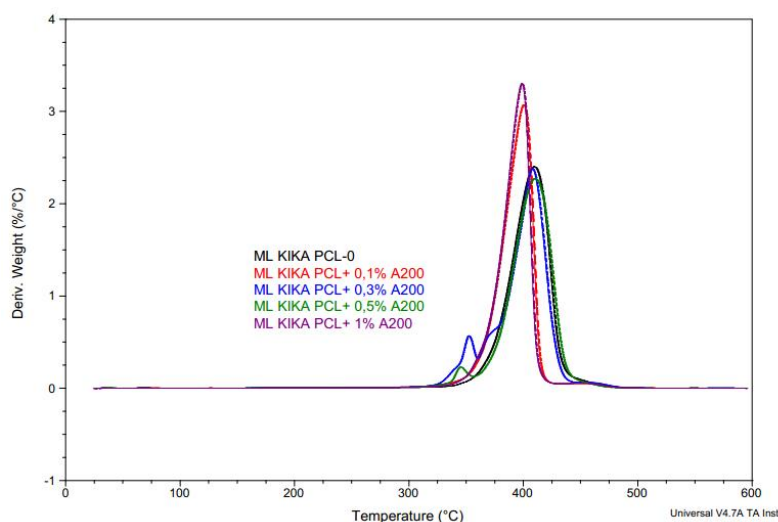
**Tablica 16.** Termogravimetrijski podatci PCL i PCL/A200 nanokompozita

Kompozit	TG				DTG
	$T_5$ / °C	$T_{50}$ / °C	$T_{95}$ / °C	Ostatak / %	$T_{max}$ / °C
PCL	368,17	405,35	431,36	0,2780	409,18
PCL+0,1%A200	359,37	394,37	413,24	0,7905	400,41
PCL+0,3%A200	346,73	401,72	428,53	0,5168	407,60
PCL+0,5%A200	353,50	406,15	432,21	0,5208	410,39
PCL+1,0%A200	360,92	393,57	431,06	2,618	399,85

$T_5$  - temperatura kod 5 % gubitka mase,  $T_{50}$  temperatura kod 50% gubitka mase,  
 $T_{95}$  - temperatura kod 95 % gubitka mase  $T_{max}$  - temperatura maksimalne brzine razgradnje



**Slika 33.** Usporedne TG krivulje PCL-a i PCL/A200 nanokompozita s različitim volumnim udjelom punila



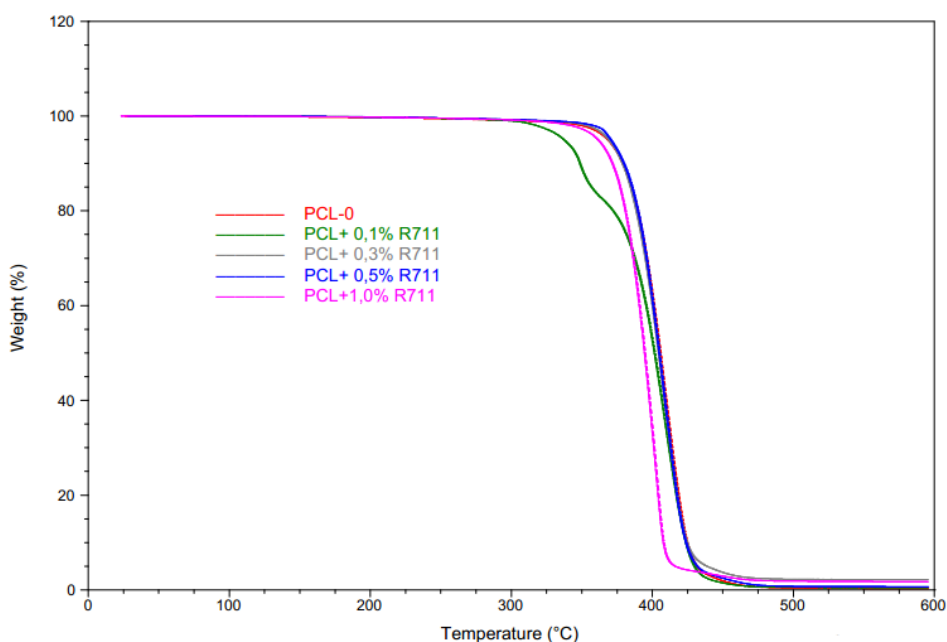
**Slika 34.** Usporedne DTG krivulje PCL-a i PCL/A200 s različitim volumnim udjelom punila

Iz Slike 33 i Tablice 16 vidljivo je da se dodatkom neobrađenog punila A200 smanjuje temperatura početka razgradnje i temperatura  $T_{50}$  na kojoj se razgrađuje 50% polimera. Temperatura na kojoj se razgrađuje 95% polimera  $T_{95}$  ostaje nepromjenjena dodatkom neobrađenog punila A200, osim kod sustava s 0,1% A200 gdje se smanjuje u odnosu na PCL. Ostatak nakon toplinske razgradnje se s porastom količine punila povećava jer se povećava i udio punila u kompozitu. Temperatura pri kojoj je maksimalna brzina razgradnje ostaje ista za sustave 0,3 i 0,5%, dok se za sustave 0,1 i 1,0% smanjuje. Iz slike 33 vidljivo je da se kod sustava s 0,3 i 0,5% A200 razgradnja odvija u dva stupnja.

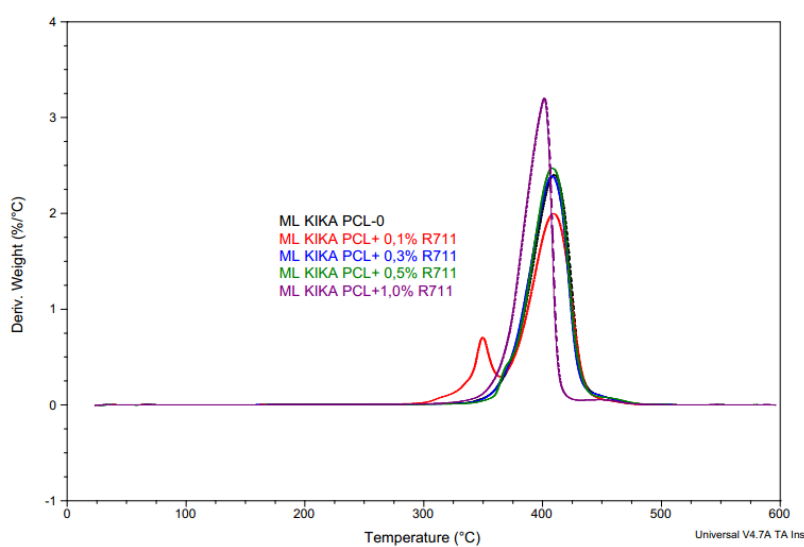
**Tablica 17.** Podatci očitani iz TG i DTG krivulja PCL i PCL/R711 nanokompozita

Kompozit	TG				DTG
	$T_5$ / °C	$T_{50}$ / °C	$T_{95}$ / °C	Ostatak / %	$T_{max}$ / °C
PCL	368,17	405,35	431,36	0,2780	409,18
PCL+0,1%R711	337,13	401,33	429,43	0,5256	409,15
PCL+0,3%R711	368,78	404,25	438,74	2,154	407,99
PCL+0,5%R711	370,24	404,67	431,65	0,6261	408,05
PCL+1,0%R711	361,25	394,34	416,23	1,715	403,12

$T_5$  - temperatura kod 5 % gubitka mase,  $T_{50}$  temperatura kod 50% gubitka mase,  
 $T_{95}$  - temperatura kod 95 % gubitka mase  $T_{max}$  - temperatura maksimalne brzine razgradnje



**Slika 35.** Usporedne TG krivulje PCL i PCL/R711 nanokompozita s različitim volumnim udjelom punila



**Slika 36.** Usporedne DTG krivulje PCL-a i PCL/R711 nanokompozita s različitim volumnim udjelom punila

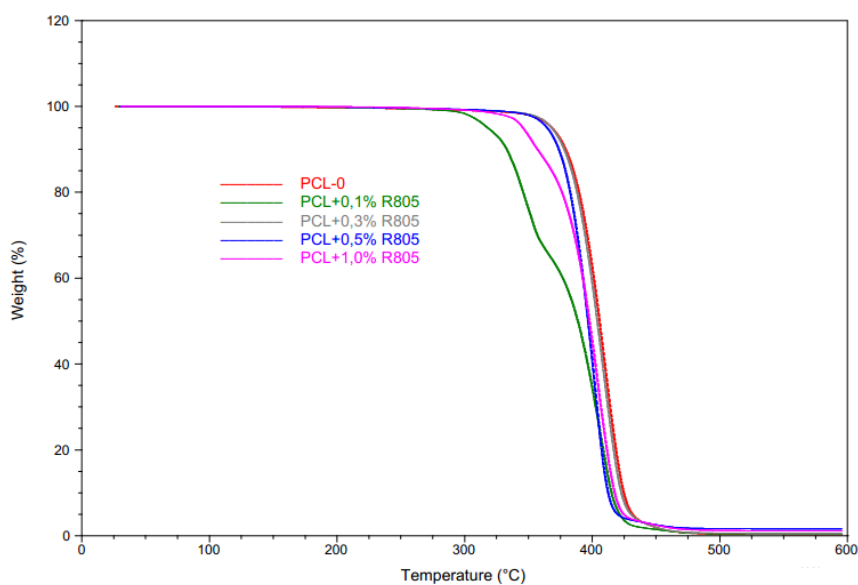
Iz Slika 35 i 36 te tablice 17 vidljivo je da dodatak hidrofobnog metakrilsilanom obrađenog punila R711 ne utječe na temperaturu početka razgradnje, osim kod sustava s 0,1% R711 kod kojeg dolazi do smanjenja temperature početka razgradnje u odnosu na PCL matricu. Temperature na kojima se razgrađuje 50%, odnosno 95% polimera te temperatura pri maksimalnoj brzini razgradnje ne mijenjaju se dodatkom obrađenog punila R711. Iznimka je kod sustava s 1,0% R711 kod koje se te temperature snižavaju u odnosu na čisti PCL. Ostatak

nakon toplinske razgradnje je kod svih udjela R711 veći u odnosu na čisti polimer PCL. Kod sustava s 0,1% R711 vidljiva je razgradnja u dva stupnja.

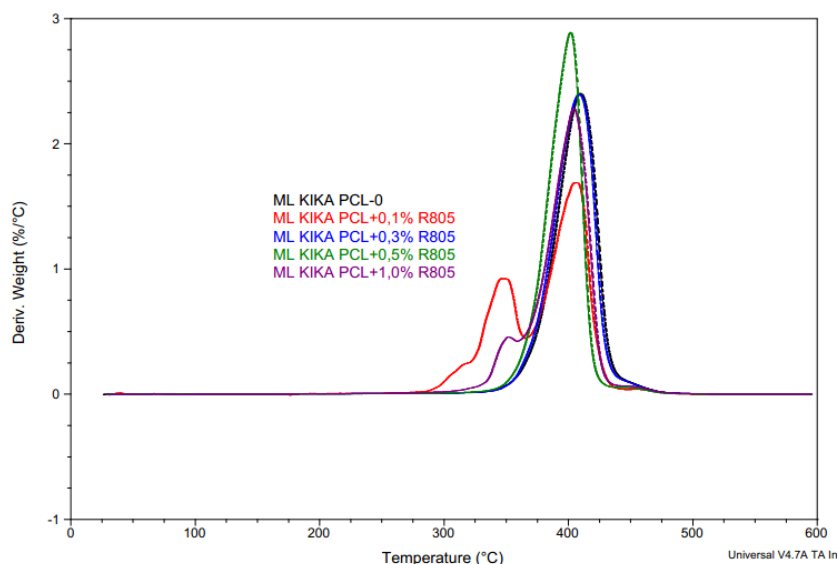
**Tablica 18.** Podatci očitani iz TG i DTG krivulja PCL i PCL/R805 nanokompozita

Kompozit	TG				DTG
	$T_5$ /°C	$T_{50}$ /°C	$T_{95}$ /°C	Ostatak / %	$T_{max}$ /°C
PCL	368,17	405,35	431,36	0,2780	409,18
PCL+0,1%R805	317,85	388,33	421,09	0,4190	405,79
PCL+0,3%R805	367,87	403,63	430,01	0,4849	408,34
PCL+0,5%R805	364,41	396,37	419,51	1,561	401,96
PCL+1,0%R805	345,39	397,39	424,41	1,142	404,22

$T_5$  - temperatura kod 5 % gubitka mase,  $T_{50}$  temperatura kod 50% gubitka mase,  
 $T_{95}$  - temperatura kod 95 % gubitka mase  $T_{max}$  - temperatura maksimalne brzine razgradnje



**Slika 37.** Usporedne TG krivulje PCL i PCL/R805 nanokompozita s različitim volumnim udjelom punila



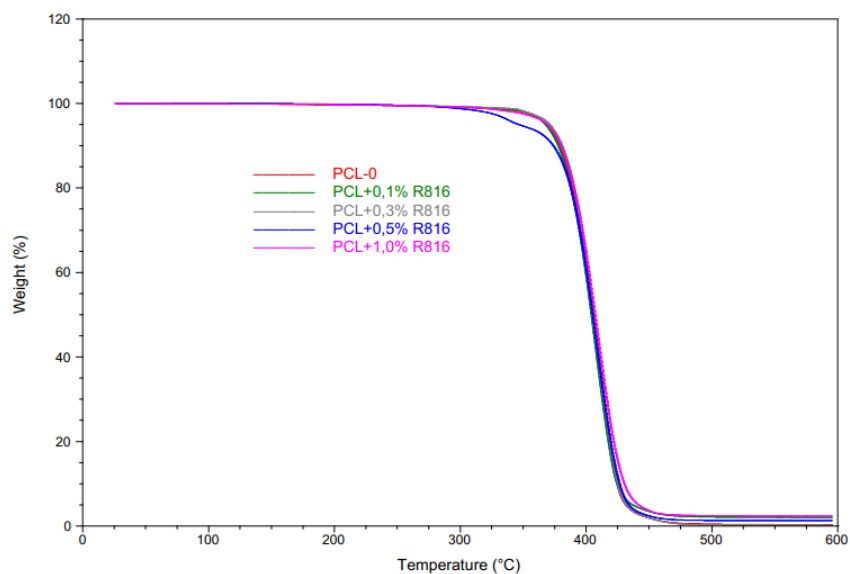
**Slika 38.** Usporedne DTG krivulja PCL i PCL/R805 nanokompozita s različitim volumnim udjelom punila

Dodatak hidrofobnog oktilsilanom obrađenog punila R805 rezultira značajnim sniženjem temperature početka razgradnje, temperature pri kojoj je razgrađeno 50 i 95% polimera. Temperature maksimalne brzine razgradnje se ne mijenjaju značajno u odnosu na čisti polimer PCL. Ostatak nakon razgradnje povećava se dodatkom obrađenog punila R805 u odnosu na PCL. Kod nanokompozita s udjelima punila 0,1% i 1,0% uočava se razgradnja u dva stupnja te je kod njih temperatura početka razgradnje najniža.

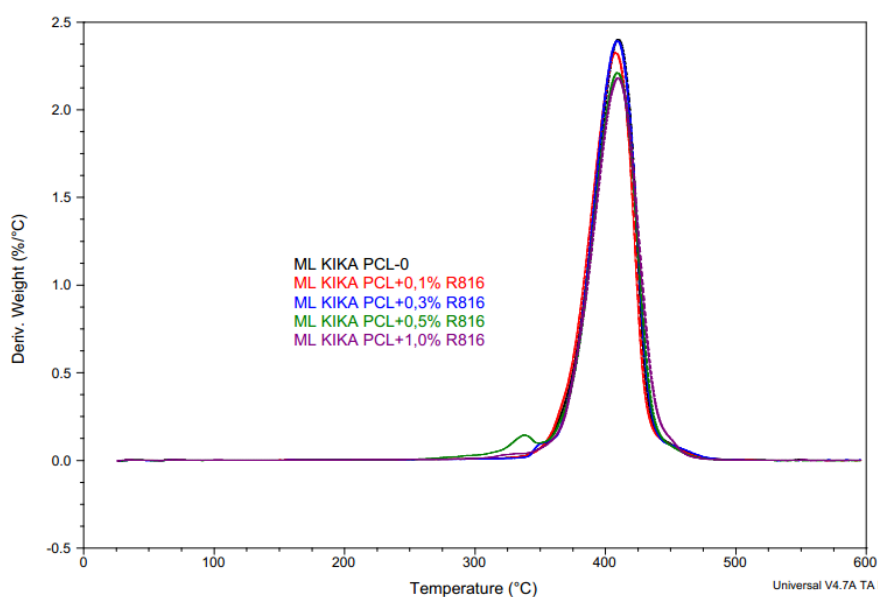
**Tablica 19.** Podatci očitani iz TG i DTG krivulja PCL i PCL/R816 nanokompozita

Kompozit	TG				DTG
	$T_5$ / °C	$T_{50}$ / °C	$T_{95}$ / °C	Ostatak / %	$T_{max}$ / °C
<b>PCL</b>	368,17	405,35	431,36	0,2780	409,18
<b>PCL+0,1%R816</b>	367,42	403,90	437,04	2,039	407,75
<b>PCL+0,3%R816</b>	370,74	405,58	431,70	0,1593	408,84
<b>PCL+0,5%R16</b>	346,48	405,05	433,77	1,306	408,94
<b>PCL+1,0%R816</b>	369,11	406,93	441,49	2,378	409,33

$T_5$  - temperatura kod 5 % gubitka mase,  $T_{50}$  temperatura kod 50% gubitka mase,  
 $T_{95}$  - temperatura kod 95 % gubitka mase  $T_{max}$  - temperatura maksimalne brzine razgradnje



**Slika 39.** Usporedne TG krivulje PCL-a i PCL/R816 nanokompozita s različitim volumnim udjelom punila



**Slika 40.** Usporedne DTG krivulje PCL-a i PCL/R816 nanokompozita s različitim volumnim udjelom punila

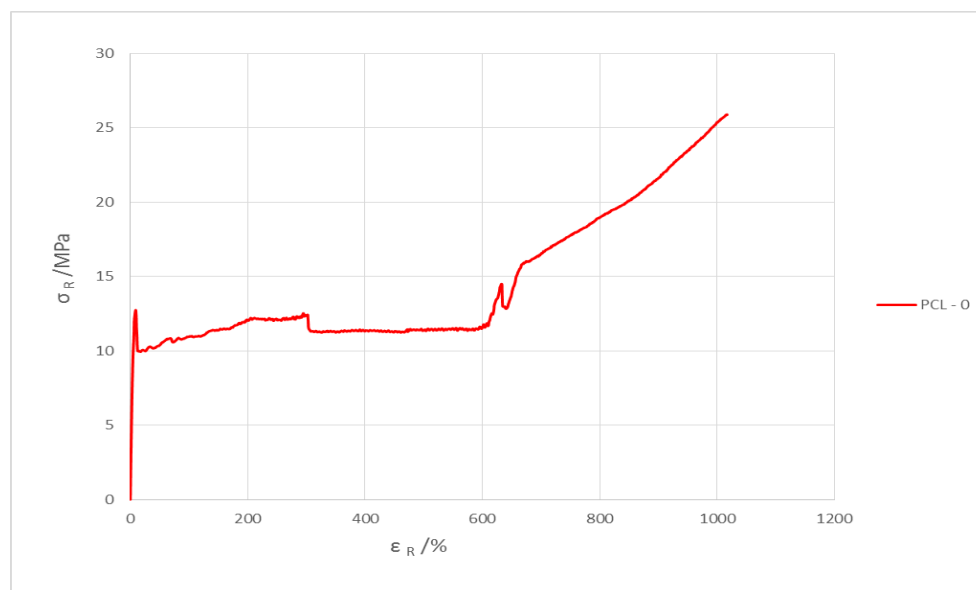
Iz Tablice 19 i Slike 39 vidljivo je da dodatkom heksadecil silanom obrađenog punila R816 ne dolazi do značajnih promjena temperature početka razgradnje, osim kod sustava s 0,5% R816 gdje dolazi do smanjenja temperature početka razgradnje. Temperatura na kojoj se razgradi 50% polimera te temperatura pri maksimalnoj brzini razgradnje se dodatkom obrađenog punila R816 ne mijenjaju. Temperatura na kojoj se razgradi 95% polimera

dodatkom polimera se ne mijenja, osim kod sustava s 1,0%R816 gkod koje dolazi do porasta temperature. Kod sustava s 0,5% R816 uočava se razgradnja u dva stupnja te najniža temperatura početka razgradnje.

Dodatak neobrađenog nano-silika punila A200 utječe na sniženje toplinske postojanosti PCL matrice, dok silanom obrađena silika nanopunila (R711, R805 i R816) ne utječu na toplinsku stabilnost PCL-a. U nekim sustavima dodatkom određenog udjela punila dolazi do pojave dvostupnjevite razgradnje PCL-a. Upravo kod tih sustava dolazi do najvećih sniženja toplinskepostojanosti.

### 4.3 Mehanička svojstva PCL/nano-SiO<sub>2</sub> kompozita

Mehanička svojstva predstavljaju važan kriterij ocjene primjenskih svojstava materijala. U nastavku rada provedena su ispitivanja mehaničkih svojstava PCL i PCL/nano-SiO<sub>2</sub> kompozita s neobrađenim A200 i silanima obrađenim R711, R805 i R816 punilima. Kao rezultat mehaničkog ispitivanja dobiva se krivulja naprezanje-istezanje koja prikazuje ovisnost vlačnog naprezanja i relativnog produljenja. Mehaničkim ispitivanjem dobivaju se vrijednosti rastezne čvrstoće ( $\sigma$ ), prekidnog istežanja ( $\epsilon$ ) i rasteznog modula (E) koji su od izuzetne važnosti u primjeni. Mehanička svojstva kompozita općenito su uvjetovana stupnjem kristalnosti polimera, njegovom morfologijom kao i svojstvima međupovršine.



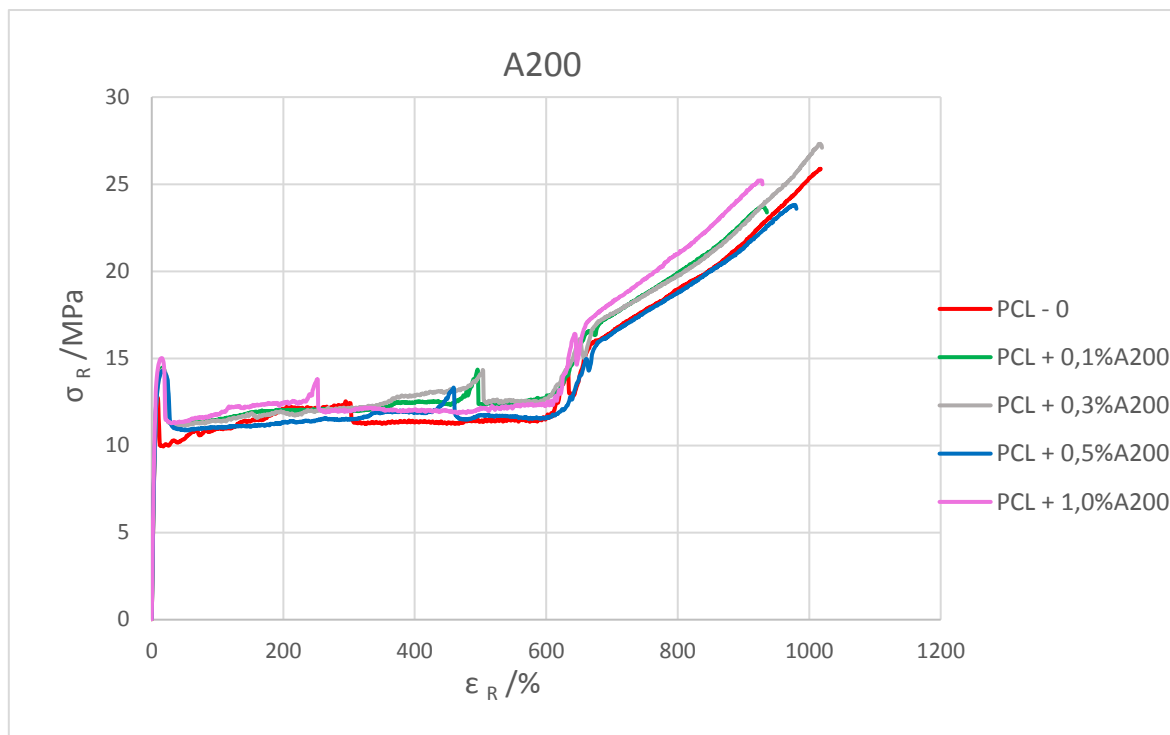
Slika 41. Krivulja naprezanje-istezanje PCL-a



Na Slici 41 prikazana je krivulja naprezanje-istezanje za PCL polimer. PCL je kristalast linearni polimer s niskim staklištem (-60°C) i talištem (60-65°C) tako da je na sobnoj temperaturi u viskoelastičnom stanju. U viskoelastičnom stanju pod utjecajem vanjske sile dolazi do orijentacije statističke u izdužene konformacije. Promjenom konformacije moguće je ostvariti veća elastična istezanja nego promjenom valentnih veza i kutova. Upravo zato PCL nakon točke popuštanja ima dugačak period hladnog razvlačenja u kojem je naprezanje gotovo konstantno, a u točki loma istezanje mu je nekoliko puta veće od početne duljine. Iz Slike 41 vidljivo je da PCL ima vrijednost rastezne čvrstoće 27,12 MPa te visoku vrijednost prekidnog istezanja 1006,14 %. Rad kidanja je direktna mjera žilavosti polimera, odnosno što je vrijednost rada veća to je polimer žilaviji. PCL ima relativno visoke vrijednosti rada te spada u skupinu žilavih polimera.

**Tablica 20.** Vrijednosti značajki dobivenih rasteznim ispitivanjem PCL i PCL/A200 nanokompozita

<b>Kompozit</b>	<b><i>E</i> (MPa)</b>	<b><math>\sigma_b</math> (MPa)</b>	<b><math>\epsilon_b</math> (%)</b>	<b><i>W</i> (Nm)</b>
<b>PCL</b>	264,3 ± 25,4	27,1 ± 2,1	1006,1 ± 36,9	75,3 ± 6,3
<b>PCL+0,1%A200</b>	272,4 ± 11,6	23,8 ± 0,9	947,3 ± 20,5	68,5 ± 2,9
<b>PCL+0,3%A200</b>	273,8 ± 20,7	26,1 ± 3,2	1016,0 ± 77,7	74,9 ± 10,3
<b>PCL+0,5%A200</b>	283,8 ± 25,9	22,2 ± 3,1	912,99 ± 141,6	68,1 ± 14,8
<b>PCL+1,0%A200</b>	302,8 ± 6,6	24,4 ± 2,0	916,51 ± 60,3	67,9 ± 6,3

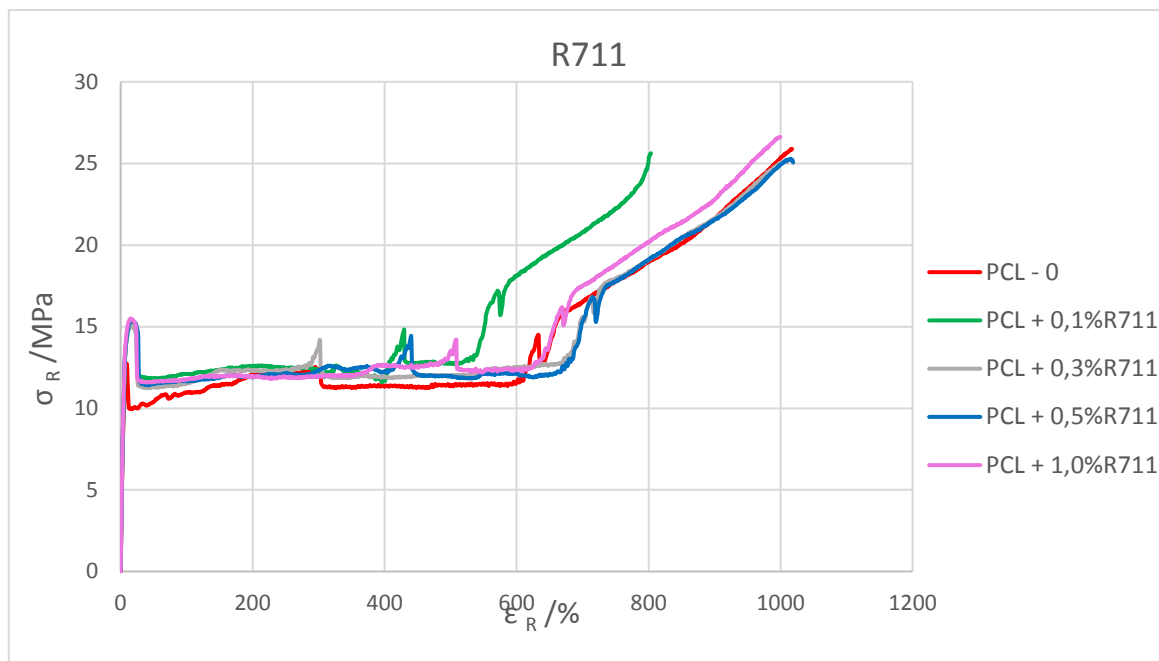


**Slika 42.** Usporedne krivulje naprezanje-istezanje PCL polimera i PCL/A200 nanokompozita s različitim volumnim udjelom punila

Iz Tablice 20 i Slike 42 vidljivo je dodatkom neobrađenog punila A200 dolazi do snižavanja vrijednosti prekidne čvrstoće i prekidnog istežanja.

**Tablica 21.** Vrijednosti značajki dobivenih rasteznim ispitivanjem PCL i PCL/R711 nanokompozita

Kompozit	$E$ (MPa)	$\sigma_b$ (MPa)	$\epsilon_b$ (%)	$W$ (Nm)
PCL	264,3 ± 25,4	27,1 ± 2,1	1006,1 ± 36,9	75,3 ± 6,3
PCL + 0,1%R711	371,3 ± 190,9	23,1 ± 4,8	783,1 ± 87,2	55,0 ± 8,4
PCL + 0,3%R711	293,5 ± 12,5	24,6 ± 4,2	971,4 ± 144,7	69,7 ± 17,2
PCL + 0,5%R711	285,2 ± 17,5	24,6 ± 4,4	990,1 ± 100,3	72,9 ± 15,0
PCL + 1,0%R711	287,4 ± 18,0	24,3 ± 4,0	955,21 ± 98,8	67,9 ± 13,5

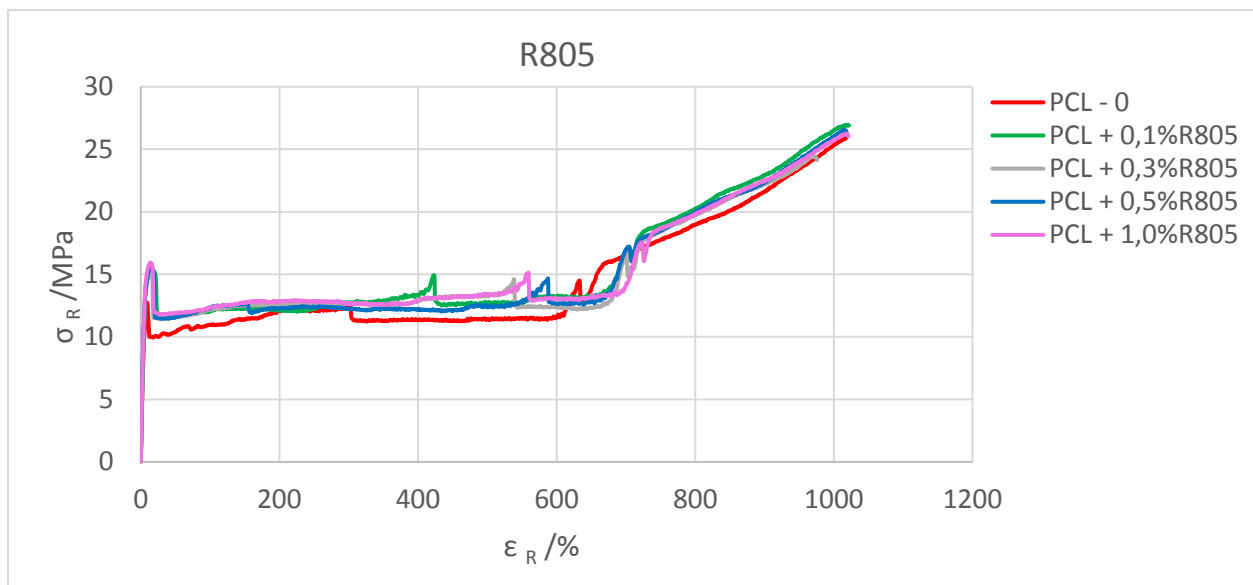


**Slika 43.** Usporedne krivulje naprezanje-istezanje PCL polimera i PCL/R711 nanokompozita s različitim volumnim udjelom punila

Iz Tablice 21 i Slike 43 vidljivo je da dodatkom punila R711 dolazi do sniženja prekidnog naprezanja, a čija je vrijednost za sve udjele punila gotovo ista. Vrijednosti prekidnog istežanja ostaju približno ista kao i kod PCL-a, osim kod kompozita s 0,1% R711 kod kojeg dolazi do značajnog smanjenja vrijednosti prekidnog istežanja.

**Tablica 22.** Vrijednosti značajki dobivenih rasteznim ispitivanjem PCL i PCL/R805 nanokompozita

Kompozit	$E$ (MPa)	$\sigma_b$ (MPa)	$\epsilon_b$ (%)	$W$ (Nm)
PCL	264,3 ± 25,4	27,1 ± 2,1	1006,1 ± 36,9	75,3 ± 6,3
PCL + 0,1%R805	281,3 ± 14,2	26,6 ± 1,7	1017,1 ± 38,4	76,1 ± 4,2
PCL + 0,3%R805	295,9 ± 23,1	24,2 ± 1,3	985,0 ± 33,7	71,6 ± 4,6
PCL + 0,5%R805	320,8 ± 18,3	24,9 ± 1,2	992,7 ± 33,9	74,2 ± 5,7
PCL + 1,0%R805	336,6 ± 18,0	24,2 ± 2,5	977,1 ± 75,5	69,2 ± 8,7

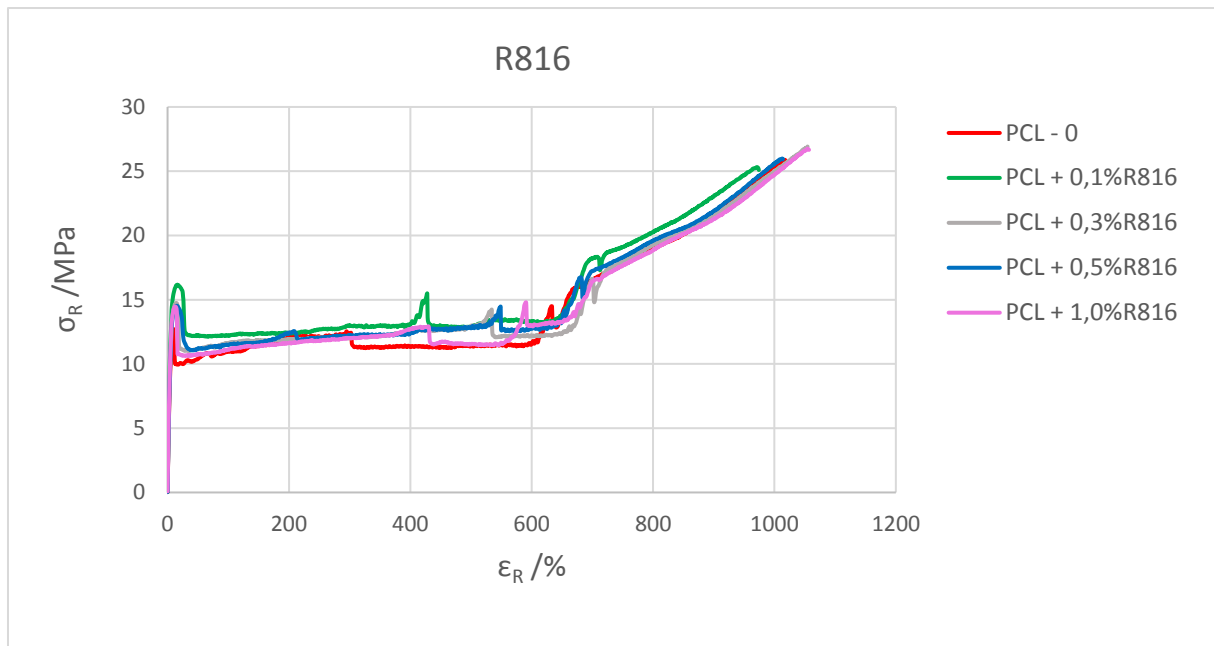


**Slika 44.** Usporedne krivulje naprezanje-istezanje PCL i PCL/R805 nanokompozita s različitim volumnim udjelom punila

Iz Tablice 22 i 23 i Slike 44 i 45 vidljivo je dodatkom obrađenog punila R816 dolazi do sniženja vrijednosti prekidnog naprezanja u odnosu na čisti PCL polimer. Dodatkom obrađenog punila R805 ne dolazi do promjene prekidnog istežanja.

**Tablica 23.** Vrijednosti značajki dobivene rasteznim ispitivanjem PCL i PCL/R816 nanokompozita

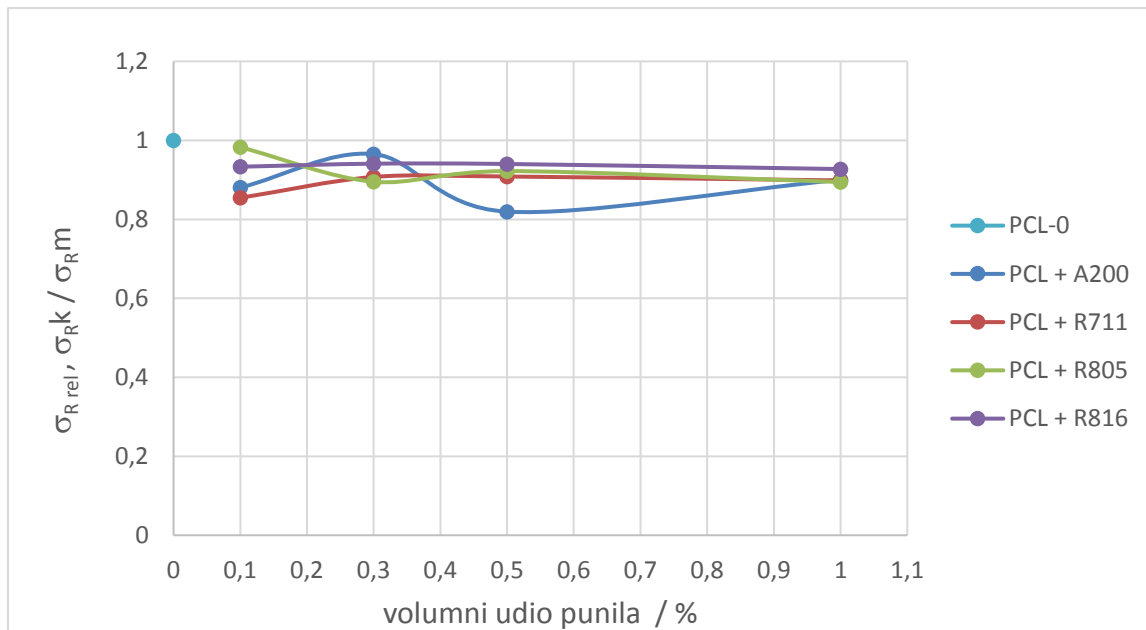
Kompozit	$E$ (MPa)	$\sigma_b$ (MPa)	$\epsilon_b$ (%)	$W$ (Nm)
<b>PCL</b>	$264,3 \pm 25,4$	$27,12 \pm 2,13$	$1006,14 \pm 36,85$	$75,3 \pm 6,26$
<b>PCL + 0,1%R816</b>	$311,3 \pm 9,7$	$25,27 \pm 1,23$	$1004,36 \pm 31,12$	$76,38 \pm 2,62$
<b>PCL + 0,3%R816</b>	$295,25 \pm 13,88$	$25,48 \pm 1,79$	$1020,87 \pm 37,86$	$74,52 \pm 5,41$
<b>PCL + 0,5%R816</b>	$274,75 \pm 16,07$	$25,46 \pm 1,97$	$1023,37 \pm 65,55$	$74,41 \pm 7,31$
<b>PCL + 1,0%R816</b>	$301,7 \pm 18,3$	$25,11 \pm 2,7$	$1002,33 \pm 64,88$	$74,61 \pm 6,87$



**Slika 45.** Usporedne krivulje naprežanje-istezanje PCL i PCL/R816 nanokompozita s različitim volumnim udjelom punila

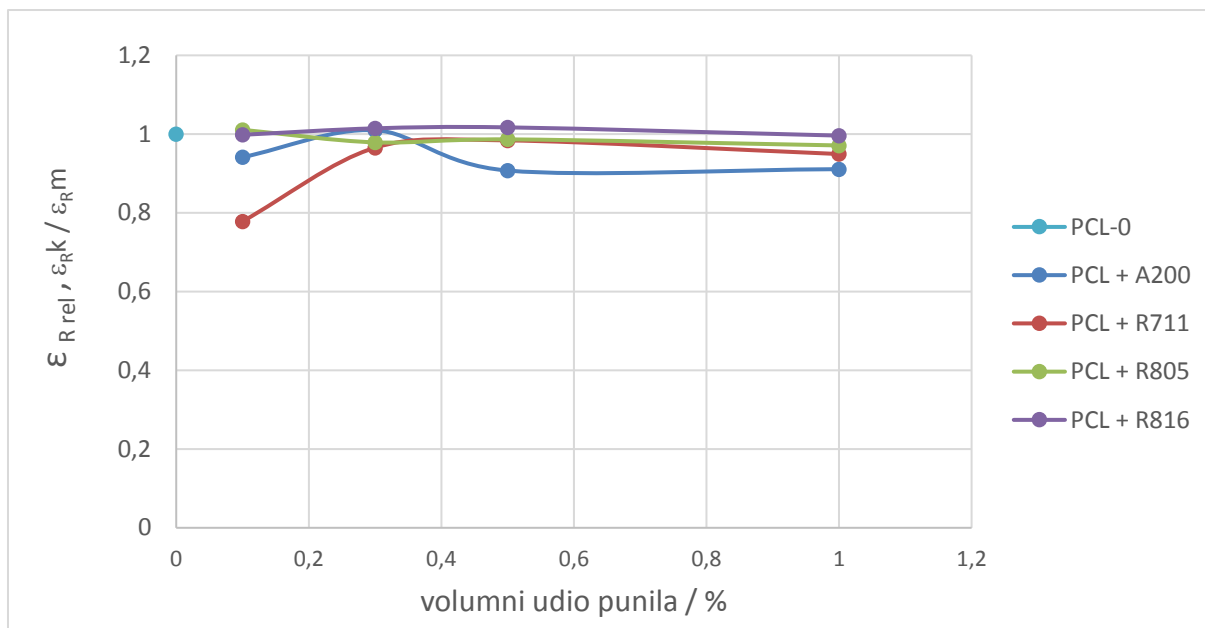
Iz Tablice 23 i Slike 45 vidljivo je dodatkom punila R816 dolazi do snižavanja vrijednosti prekidne čvrstoće. Kod sustava s 0,3 i 0,5% R816 vrijednosti prekidnog istezanja pokazuju malo povećanje, dok kod sustava s 0,1 i 1,0 % R816 nema promjene prekidnog istezanja u odnosu na čisti PCL.

Bolji uvid u promjene mehaničkih svojstava mogu se dobiti praćenjem pojedinih značajki u ovisnosti o udjelu punila ili određivanjem relativnih vrijednosti značajki koje predstavljaju omjer značajke kompozita kroz značajku matrice.



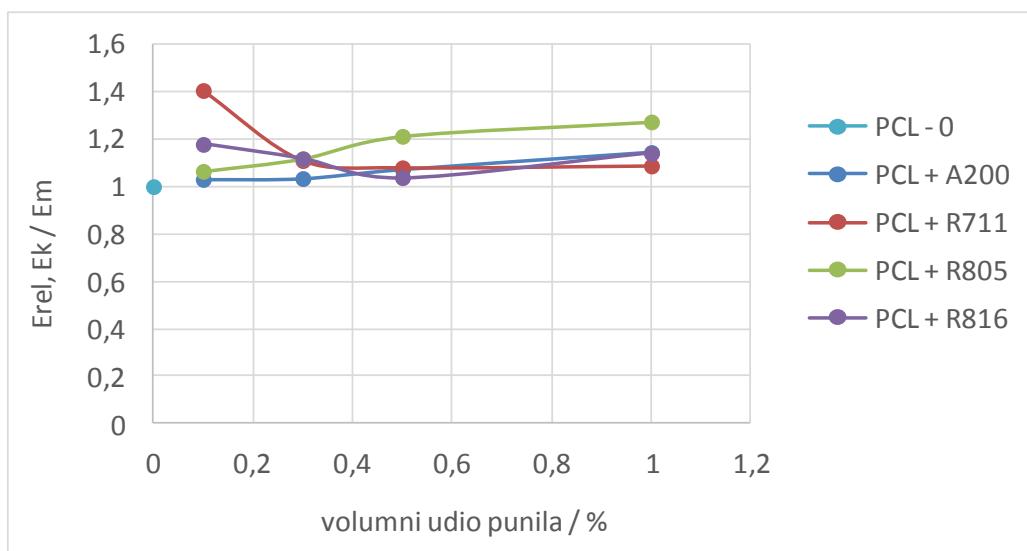
**Slika 46.** Relativna prekidna čvrstoća PCL+(nano)SiO<sub>2</sub> kompozita u ovisnosti o udjelu punila

Iz ovisnosti relativne prekidne čvrstoće o udjelu punila prikazanog na Slici 46 vidljivo je sniženje prekidne čvrstoće za punila svih udjela. Dodatkom hidrofilnog punila R816 obrađenog heksadecilsilanom ne mijenja se vrijednost prekidne čvrstoće s povećanjem količine punila. Dodatak hidrofobnog punila R805 obrađenog oktilsilanom rezultira sniženjem prekidne čvrstoće do koncentracije od 0,3% punila. Daljnjim porastom količine punila ne mijenja se vrijednost prekidne čvrstoće. Za razliku od punila obrađenog oktilsilanom R805 kod punila obrađenog metakrilsilanom R711 vrijednost prekidne čvrstoće kod udjela 0,1% je najmanja. Povećanjem udjela punila dolazi do laganog porasta vrijednosti prekidne čvrstoće do udjela 0,3 % nakon kojeg su vrijednosti prekidne čvrstoće konstantne. Dodatkom neobrađenog punila A200 dolazi do smanjenja vrijednosti prekidne čvrstoće koja je najniža za 0,5% punila. Dodatkom punila na bazi pirogene silike u PCL matricu dolazi do smanjenja vrijednosti prekidnog naprezanje što rezultira smanjenjem čvrstoće materijala.



**Slika 47.** Relativno prekidno istezanje PCL+(nano)SiO<sub>2</sub> kompozita u ovisnosti o volumnom udjelu punila

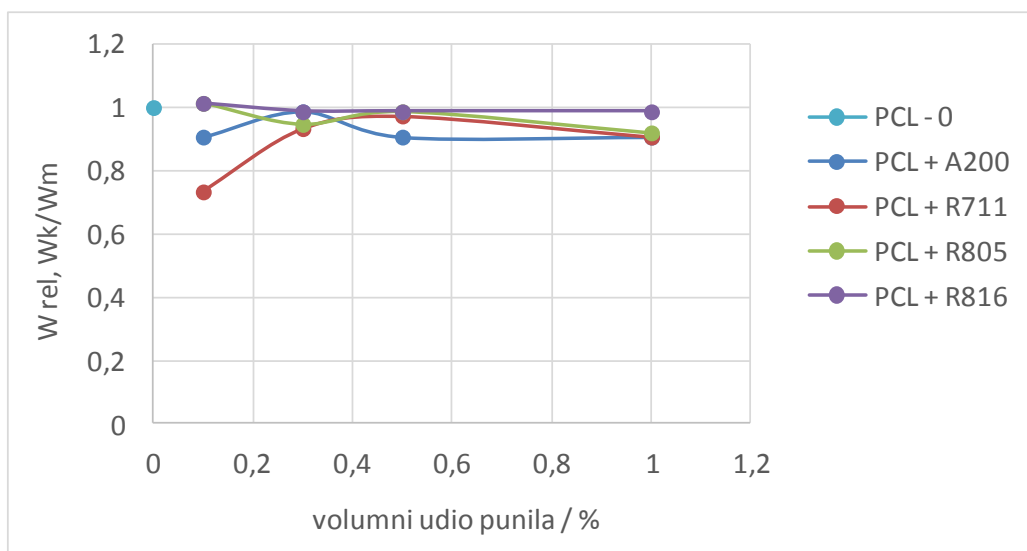
Iz slike 47 vidljivo je dodatkom hidrofilnog, heksadecilsilanom obrađenog punila R816 dolazi do blagog porasta vrijednosti prekidnog istezanja. Dodavanjem punila obrađenog oktilsilanom R805 nakon početnog povećanja vrijednosti prekidnog istezanja dolazi do smanjenja uz konstantne vrijednosti prekidnog istezanja. Kod obrađenog punila R711 nakon značajnog smanjenja vrijednosti prekidnog istezanja kod udjela 0,1% daljnim povećanjem udjela punila raste, ali ne prelazi vrijednosti čistog PCL-a. Kod neobrađenog punila A200 dolazi do smanjenja vrijednosti prekidnog istezanja, osim kod udjela 0,3% kod kojeg je prekidno istezanje jednako čistom polimeru. Sniženje vrijednosti prekidnog istezanja ukazuje na sniženje žilavosti materijala te porast krutosti.



**Slika 48.** Ovisnost relativnog modula elastičnosti o udjelu punila PCL+(nano)SiO<sub>2</sub> kompozita

Na Slici 48 prikazane su vrijednosti modula elastičnosti za ispitivane PCL+(nano)SiO<sub>2</sub> kompozite u ovisnosti u udjelu punila. Modul elastičnosti je mjera sposobnosti materijala da podnese naprezanja bez da se trajno deformira te je ova karakteristika vrlo važna za primjenu. Vrijednost modula ovisi među ostalim o staklištu, odnosno o stanju u kojem se nalazi polimer pri temperaturi mjerenja te o stupnju kristalnosti. Iz Slike 48 vidljivo je da se dodatkom neobrađenih i silanom obrađenih punila povećava modul elastičnosti u odnosu na PCL. Sustav s 0,1% R711 najviše povećava vrijednost modula elastičnosti. Iz rezultata dobivenih DSC analizom uočeno je kako dodatak neobrađenih i silanom obrađenih punila povećava entalpiju kristalizacije odnosno povećava udio kristalne faze. Povećanje udjela kristalne faze povećava vrijednost modula elastičnosti.





**Slika 49.** Ovisnost relativnog rada kidanja o udjelu punila PCL+(nano)SiO<sub>2</sub> kompozita

Na Slici 49 prikazane su vrijednosti rada kidanja za ispitivane PCL+(nano)SiO<sub>2</sub> kompozite u ovisnosti u udjelu punila. Rad kidanja  $W$  odgovara površini ispod krivulje naprezanje-istezanje, a mjera je žilavosti materijala. Rad kidanja ovisi o obliku krivulje kao i o prekidnom napreznju i istežanju. Iz Slike 49 vidljivo je da dodatkom neobrađenih i silanom obrađenih punila dolazi do smanjenja rada kidanja u odnosu na PCL. Najveće smanjenje rada, odnosno najveće smanjenje žilavosti pokazuje sustav 0,1% R711. Sustav PCL/R816 pokazuje namanju promjenu rada kidanja u odnosu na PCL.

Dodatak neobrađenog nano-silika punila A200 i silanom obrađenih silika nanopunila (R711, R805 i R816) prekidno naprezanje neznatno se snižava, nema značajan utjecaj na prekidno istežanja, modul elastičnosti se povećava, a rad kidanja se također neznatno smanjuje. Dodatak silanom obrađenog punila R816 dolazi do najmanjeg sniženja čvrstoće i žilavosti u odnosu na čisti PCL iz čega proizlazi da nanokompozit PCL/R816 pokazuje najbolja mehanička svojstva.

Slični učinak pirogenog silika nanopunila na promjenu čvrstoće i žilavosti dobiven je i za sustave PMMA/silika kod kojih dodatkom punila također dolazi do smanjenja čvrstoće i povećanja modula elastičnosti.<sup>30</sup>

Na temelju termodinamičkih parametara adhezije kao kompozit optimalnih svojstava procijenjuje se PCL/R711. Sustav s najboljim mehaničkim svojstvima pokazao se PCL/R816.

Na površini s silika punila R816 postoje polarne skupine koje se mogu vezati s esterskim skupinama PCL.

## 5. ZAKLJUČAK

- Mjerenjem kontaktnog kuta s vodom PCL pokazuje hidrofoban karakter površine što je posljedica prisutnosti nepolarnih skupina na površini polimera.
- Mjerenjem kontaktnog kuta s vodom silika punila A200 i R816 pokazuju hidrofilni karakter površine, dok punila obrađena metakrilsilanom R711 i oktilsilanom R805 pokazuju hidrofobni karakter površine.
- Vrijednosti slobodne površinske energije ukazuju na polarnu prirodu neobrađenog A200 i heksadecil silanom R816 obrađenog punila, dok je PCL matrica manje polarna a punila obrađena metakrilsilanom R711 i oktilsilanom R805 su nepolarna.
- Optimalne uvjete adhezije, maksimalan termodinamički rad adhezije, minimalnu međupovršinski energiju i pozitivan koeficijent razlijevanja najbolje zadovoljava sustav PCL/R711 što ukazuje na mogućnost uspostavljanja jakih interakcija na međupovršini PCL/nano-SiO<sub>2</sub>.
- DSC analizom uočeno je da dodatkom neobrađenog i silanima obrađenih silika punila ne dolazi do promjene temperatura staklastog prijelaza, taljenja i kristalizacije.
- Sva punila pokazala su nukleacijsko djelovanje koje se očituje povećanjem vrijednosti entalpije kristalizacije i taljenja.
- TGA analizom uočeno je da dodatak neobrađenog nano-silika punila A200 utječe na sniženje toplinske stabilnosti PCL matrice, dok silanom obrađena silika nanopunila (R711, R805 i R816) ne utječu na toplinsku stabilnost PCL-a.
- Ispitivanja mehaničkih svojstava pokazala su da dodatkom neobrađenog i silanima obrađenih silika punila dolazi do smanjenja čvrstoće, dok se žilavost ne mijenja.
- Najbolja mehanička svojstva pokazao je sustav PCL/R816.

## 6. LITERATURA

1. Lučić Blagojević, S., Kurajica, S., *Uvod u nanotehnologiju*, HDKI (2017)
2. Salavati-Nisari, M., Ghanbari, D., *Polymeric Nanocomposite Materials In Tech*, Advances in Diverse Industrial Applications of Nanocomposites (2011) 501-520.
3. Hrnjak Murgić, Z., *Karakterizacija i identifikacija proizvoda*, Interna skripta, sveučilište u Zagrebu, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije (2010)
4. Cury Camargo, P., Gundappa Satyanarayana, K., Wypych, F., Nanocomposites: synthesis, structure, properties and new application opportunities, *Materials Research* **12** (2009) 1-39.
5. Marquis, D., Guillaume, E., Chivas-Joly, C., Properties of nanofillers in Polymer, *Nanocomposites and Polymers with Analytical Methods* (2011) 261-284.
6. Woodruff, M., Werner Hutmacher, D., The return of a forgotten polymer- Polycaprolactone in the 21st century, *Progress in Polymer Science* **35** (2010) 1217-1256.
7. Nair, L., Laurencin, C., Biodegradable polymers as biomaterials, *Progress in Polymer Science* **32** (2007) 762-798.
8. Helena S. Azevedo and Rui L. Reis, Understanding the Enzymatic Degradation of Biodegradable Polymers and Strategies to Control Their Degradation Rate, Ed. Rui L. Reis, Julio San Román, *Biodegradable Systems in Tissue Engineering and Regenerative Medicine*, 2004 CRC Press, 178-197.
9. Sinha, V.R., Bansal, K., Kaushik, R., Kumria, R., Trehan, A., Polycaprolactone microspheres and nanospheres: an overview, *International Journal of Pharmaceutics* **278** (2004) 1-23.
10. Anders Höglund, Controllable degradation product migration from biomedical polyester-ethers, <https://www.divaportal.org/smash/get/diva2:11968/FULLTEXT01.pdf> (Pristup: 12 svibnja 2017).
11. Tan, L., Yu, X., Wan, P., Yang, K., Biodegradable Materials for Bone Repairs: A Review, *Journal of Material Science and Technology* **29** (2013) 503-513.
12. Mondal, D., Griffith, M., Venkatraman, S., Polycaprolactone-based biomaterials for tissue engineering and drug delivery: Current scenario and challenges, *International Journal of Polymeric Materials and Polymeric Biomaterials* **65** (2016) 255–265.

13. Fukushima, K., Tabuani, D., Abbate, C., Arena, M., rizzarelli, P., Preparation, characterization and biodegradation of biopolymer nanocomposites based on fumed silica, *European Polymer Journal* **47** (2011) 139-152.
14. Aerosil-Fumed Silica, Technical Overview, *Evonik industries* (2016)
15. Kovačević, V., Vrsaljko, D., Leskovac, M., Lučić Blagojević, S., Buhin, Z., Uloga međupovršine u višefaznim polimernim sustavima punjenima nanočesticama, *Polimeri* **29** (2008) 88-95.
16. Leskovac, M., Adhezijski materijali, Interna skripta, Sveučilište u Zagrebu, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije (2003)
17. Good, R. J., *Contact angle and Wettability and Adhesion* (Ed. K. Mittal), VSP, Utrecht (1993)
18. Leskovac, M., Karakterizacija i identifikacija proizvoda, Predavanja, Sveučilište u Zagrebu, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije (2011)
19. K. L. Mittal, *Electrocomponent Science and Technology*, 3 (1976) 21-22.
20. Erceg, M., Prerada plastike i gume, Predavanja, Sveučilište u Splitu, Kemijsko tehnološki fakultet (2015)
21. Kovačić, T., Struktura i svojstva polimera, Udžbenici sveučilišta u Splitu, UDK (2010)
22. Govorčin Bajsić, E., Karakterizacija i idnetifikacija proizvoda, Predavanje, Sveučilište u Zagrebu, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije (2015)
23. Holjevac Grgurić, T., Struktura i svojstva materijala, Interna skripta, Sveučilište u Zagrebu, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije (2016)
24. Product information Aerosil 200, *Evonik Industries* (2016)
25. Product information Aerosil R711, *Evonik Industries* (2016)
26. Product information Aerosil R805, *Evonik Industries* (2016)
27. Product information Aerosil R816, *Evonik Industries* (2016)
28. Lučić Blagojević, S., Buhin, Z., Igrac, I., Influence of Silica Nanofiller on the Isothermal Crystallization and Melting of Polyurethane Elastomer, *Journal of Applied Polymer Science* (2013) 1466-1475.
29. Očelić Bulkatović, V., Govorčin Bajsić, E., Filipan, V., Sutlović, I., Galović, J., Thermal Degradation of PCL and PCL/micro and nano Composites (2014).
30. Abramoff, B., Covino, J., Transmittance and Mechanical Properties of PMMA-Fumed Silica Composites, *Journal of Applied Polymer Science* **46** (1992) 1785-1791.

31. Rother, R. N., Hancock, M. *Particulate - Filled Polymer Composites* (Ed. R. Rother), Longman Scientific & Technical, Essex (1995).

## 7. ŽIVOTOPIS

████████████████████ 2000. upisala osnovnu školu Žuti brijeg u Zagrebu. 2008. godine upisala II. opću gimnaziju, maturirala 2012. godine s vrlo dobrim uspjehom. 2012. godine upisala Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije smjer Ekoinženjerstvo. 2015. završila prediplomski studij Ekoinženjerstvno obranom rada na temu utjecaj kemijske regeneracije na razgradnju diklofenaka UV/TiO<sub>2</sub> procesom. 2015. upisala diplomski studij Ekoinženjerstva. 2016. sudjelovala na skupu mladih kemijskih inženjera s posterskim izlaganjem na temu Fotokatalitička razgradnja diklofenaka u vodenom mediju UV-A/FeZSM5-TiO<sub>2</sub> procesom.