Zaštitne prevlake za metale na osnovi PCL/nano-ZnO

Novosel, Doroteja

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:149:658387

Rights / Prava: In copyright / Zaštićeno autorskim pravom.

Download date / Datum preuzimanja: **2024-04-19**

FKITMCMXIX

Repository / Repozitorij:

Repository of Faculty of Chemical Engineering and Technology University of Zagreb

zir.nsk.hr

dabar
DIGITALNI AKADEMSKI ARHIVI I REPOZITORIJI

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE
SVEUČILIŠNI DIPLOMSKI STUDIJ

Doroteja Novosel

Zaštitne prevlake za metale na osnovi PCL/nano ZnO

DIPLOMSKI RAD

Voditelj rada: prof. dr. sc. Mirela Leskovac

Članovi ispitnog povjerenstva:

Prof. dr. sc. Mirela Leskovac, FKIT, Sveučilišta u Zagrebu
Dr. sc. Zrinka Buhin Šturlić, poslijedoktorand, FKIT, Sveučilišta u Zagrebu
Doc. dr. sc. Ljerka Kratofil Krehula, FKIT, Sveučilišta u Zagrebu

Zagreb, rujan 2017.

Zahvaljujem se prof. dr. sc. Mireli Leskovac na uloženom trudu i vremenu te prenesenim znanjima.

Zahvaljujem se komentorici prof. dr. Barbari Burnat na srdačnom gostoprimstvu i ljubaznosti pri dolasku u stranu zemlju i na fakultet - University of Lodz, Faculty of Chemistry, Department of Inorganic and Analytical Chemistry. Također, na izdvojenom vremenu, pomoći pri izradi dijela eksperimentalnog rada i interpretiranju istog.

Hvala kolegama na fakultetu i svim ostalim prijateljima na ugodnom društvu i potpori tijekom dosadašnjeg obrazovanja.

Neizmjerne zahvale upućujem obitelji, a posebno majci, za podršku i tople riječi u teškim i sretnim trenucima.

Doroteja Novosel

SAŽETAK

Visoka hidrofobnost organskog alifatskog polimera PCL-a i antibakterijska svojstva anorganskog ZnO punila nano veličine omogućavaju dobivanje materijala specifičnih svojstava.

U ovom radu istražena su svojstva nanokompozita na osnovi poli(*ε*-karolaktona) i nano-ZnO punila kao prevlaka za metale. PCL matrica i PCL/ZnO nanokompoziti pripravljeni su zamiješavanjem različitih koncentracija punila u otopini uz otapalo kloroform. Ispitivanja su provedena na metalnim pločicama: čelika, bakra i aluminija neobrađene i stearatom obrađene površine prije nanašanja prevlake.

Cilj ovog rada bila su istraživanja morfologije površine, toplinskih, mehaničkih i elektrokemijskih svojstava PCL/ZnO nanokompozita kao prevlaka za metale. OM, SEM i AFM mikroskopije korištene su za karakterizaciju površine – proučavana je morfologija i topografija površine.

Utvrđene su značajne promjene morfologije, toplinskih, mehaničkih i elektrokemijskih svojstava uvjetovanih dodatkom nanočestica ZnO.

Ključne riječi: prevlaka, *poli*(*ε-kaprolakton*), cinkov(II)oksid (ZnO), SEM, AFM

ABSTRACT

High hydrophobicity of the organic aliphatic PCL polymer and the antibacterial properties of inorganic ZnO nano size fillers enable obtaining materials of specific properties.

The research has been done about the properties of nanocomposites on the basis of poly (ε-carolactone) and nano-ZnO fillers as metal coatings. PCL matrix and PCL/ZnO nanocomposites were prepared by mixing filler of different concentrations in solution with a chloroform as a solvent. Tests were performed on metals: steel, copper and aluminum, untreated and stearate-treated surfaces before application of the coating.

The aim of this paper was to investigate the surface morphology, thermal, mechanical and electrochemical properties of PCL/ZnO nanocomposites as metal coatings. OM, SEM and AFM microscopy were used for characterization of the surface – morphology and surface topography.

Significant changes in morphology, thermal, mechanical and electrochemical properties were determined by the addition of ZnO nanoparticles.

Keywords: coating, poly (ε-caprolactone), zinc (II) oxide (ZnO), SEM, AFM

Sadržaj

1. UVOD 1
2. TEORIJSKI DIO 2
2.1. Poli (ε-kaprolakton) (PCL) 2
2.2. Cinkov (II) oksid (ZnO) 3
2.3. Nanokompozitni materijali 4
2.4. Polimerne mješavine i kristalizacija 5
2.5. Prevlake 6
2.6. Zaštita materijala prevlakama 7
2.7. Čelik, bakar i aluminij 8
2.8. Tehnike karakterizacije 10
2.8.1. Pretražni elektronski mikroskop (SEM) 10
2.8.2. Mikroskopija atomskih sila (AFM) 10
2.8.3. Diferencijalna pretražna kalorimetrija (DSC) 11
2.8.4. Termogravimetrijska analiza (TGA) 12
3. EKSPERIMENTALNI DIO 14
3.1. Materijali 14
3.2. Priprema prevlaka 15
3.3. Priprema metalnih pločica 17
3.4. Tehnike karakterizacije 20
3.4.1. Mjerenje debljine prevlake 20
3.4.2. Morfologija površine 21
3.4.2.1. Optički mikroskop 21
3.4.2.2. Pretražni elektronski mikroskop (SEM) 22
3.4.2.3. Mikroskop atomskih sila (AFM) 22
3.4.3. Toplinska svojstva 23
3.4.3.1. Diferencijalni pretražni kalorimetar (DSC) 23
3.4.3.2. Termogravimetrijska analiza (TGA) 24
3.4.4. Mehanička svojstva 24
3.4.4.1. Mjerenje čvrstoće kompozitnih filmova 24
3.4.5. Elektrokemijska impedancijska spektroskopija 25
4. REZULTATI I RASPRAVA 27
4.1. Rezultati mjerenja debljine prevlake 27

4.2. Rezultrati optičke mikroskopije 28
4.3. Rezultati pretražne elektronske mikroskopije (SEM) 30
4.4. Rezultati mikroskopije atomskih sila (AFM) 34
4.5. Rezultati diferencijalne pretražne kalorimetrije (DSC) 43
4.6. Rezultati termogravimetrijske analize (TGA) 46
4.7. Rezultati mehaničkih svojstava 50
4.8. Rezultati elektrokemijske impedancijske spektroskopije 52
5. ZAKLJUČCI 61
6. POPIS SIMBOLA 62
7. LITERATURA 63
8. ŽIVOTOPIS 65

1. UVOD

Poli(ε-kaprolakton) (PCL) potječe još iz 1930-ih godina, kao jedan od najranijih biorazgradivih sintetiziranih polimera Carothers grupe. Dobra topljivost (u kloroformu, diklormetanu, toluenu, cikloheksanonu i 2-nitropropanu na sobnoj temperaturi), nisko talište (59-64 °C) i izvanredna kompatibilnost u mješavini s raznim dodacima potaknula je opsežno istraživanje njegove potencijalne primjene na biomedicinskom polju. Jednostavna proizvodnja, slabija degradacija i oblikovanje produkta točno određenih veličina pora omogućile su upotrebu PCL-a u svrhu nosača lijekova koji su ostajali aktivni duže od godinu dana. No, zbog dolaska novih materijala na tržište takva upotreba PCL ubrzo je izašla iz primjene, a naširoko se počeo koristiti u novoj grani inženjerstva – inženjerstvu tkiva. Takva upotreba podrazumijeva popravak ili zamjenu kosti, hrskavice, krvnih žila i mjehura. [18] Osim u medicini koristi se i u tekstilnoj industriji, industriji obuće kao potplata za cipele, transportnoj i automobilskoj industriji za automobilske dijelove te boje i lakove. [22]

Općenito, polimeri su smatrani jako kvalitetnom matricom za kompozitne materijale, a razlozi za to su njihova niska gustoća (lagani su), dobra čvrstoća i tvrdoća, a dodatkom nanočestica svojstva konačnog produkta nanokompozita se samo poboljšavaju, npr. dolazi do pojačane čvrstoće, elastičnosti, toplinske stabilnosti, smanjuje se propusnost na vodenu paru, kisik i ugljikov dioksid, a uz to djeluju i kao UV blokatori i stabilizatori te kao usporivači gorenja. [23]

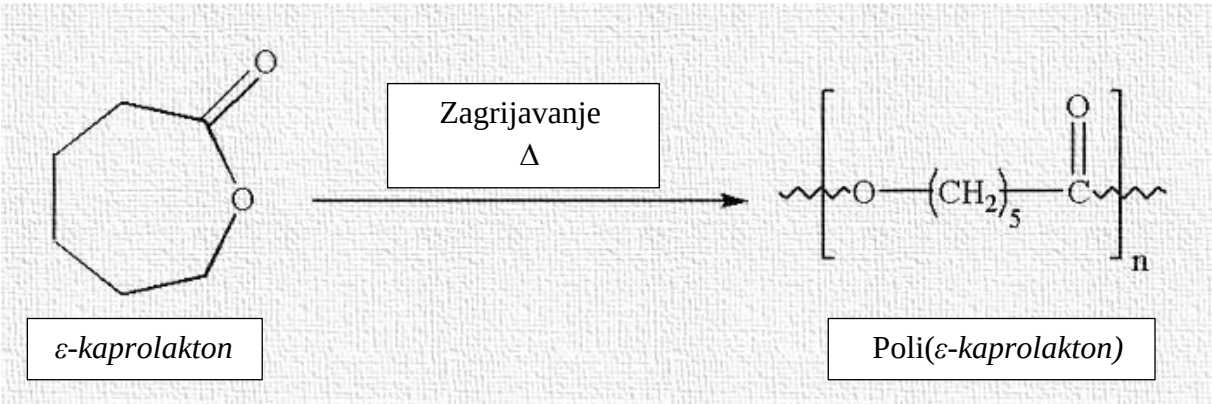
U ovom radu istražena su svojstva prevlaka na osnovi poli(ε-karolaktona) i nano-ZnO punila. PCL matrica i PCL/ZnO nanokompoziti pripravljeni su zamiješavanjem u otopini uz otapalo kloroform.

Ispitivanja su provedena na metalnim pločicama: čelika, bakra i aluminija neobrađene i stearatom obrađene površine prije nanašanja prevlake.

2. TEORIJSKI DIO

2.1. Poli (ε-kaprolakton) (PCL)

Poli (ε-kaprolakton) (PCL) je sintetski biorazgradivi alifatski poliester i dobiva se polimerizacijom monomera kaprolaktona, **Slika 1**. Hidrofoban je, semikristaliničan, temperature staklastog prijelaza -60°C i temperature taljenja između 59°C i 64 °C.[17] [18]



Slika 1. Polimerizacija poli(ε-kaprolakton)

Koristi se: kao matrica za mikrokapsuliranje, mijenjanje svojstava materijala kemijskom modifikacijom, kopolimerizacijom ili miješanjem, a također su u planu i daljna istraživanja za PCL u svrhu izrade prevlake za lijekove kako bi se antibiotik postepeno otpuštao i time onemogućio razvoj infekcije kroz duže vrijeme.[15]

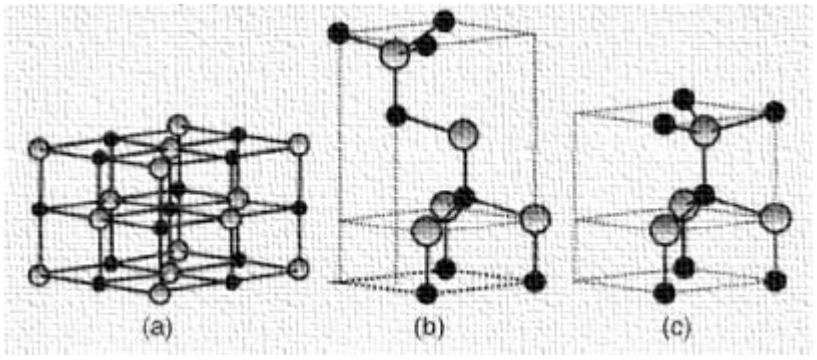
Budući da se sve veća važnost pridaje bio-materijalima mnoga se istraživanja baziraju na njima, a upravo takav materijal je i PCL. Ima svojstva biorazgradivosti, a u ulozi premaza može služiti kao barijera između okoline i metala. U radu „Polycaprolactone coating with varying thicknesses for controlled corrosion of magnesium“ otkriveno je da ukoliko se PCL koristi sam kao premaz sadrži mnogo pora i iz tog razloga voda ili bilo koja druga tekućina ili plin mogu brže prodrijeti kroz premaz do metala i uzrokovati njegovu koroziju. Da bi se to sprječilo potrebno je staviti što deblji premaz na metal jer se tako smanjuje mogućnost prodora agensa do metala.[2] Kako bi se poboljšale karakteristike PCL premaza potrebno je otkriti sustav koji mu omogućuje začepljenje pora. Budući da rad „Effect of Interface Structure on Mechanical Properties of advanced Composite Materials“ govori o povećanju

žilavosti i jakosti veze dodatkom nanokompozita i smanjenja nastajanja deformacija i pucanja, jedan od takvih sustava mogao bi biti prevlaka: poli (ε-kaprolaktona) i nanočestica ZnO.[3] Ne samo da bi prevlaka mogla štititi materijale od deformacija ili metal od korozije, već bi uz to mogla imati i antimikrobno djelovanje budući da je već od ranije poznato kako cink posjeduje toksični efekt na mikroorganizme.[15]

2.2. Cinkov (II) oksid (ZnO)

Anorganske nano-čestice omogućuju mehaničku i termičku stabilnost, promjenu gustoće i indeksa refrakcije. U usporedbi s mikro-česticama imaju 1000 puta manju veličinu pa je postotak nano-čestica prisutnih na površini puno veći. Posljedica toga su puno jača magnetska privlačenja, kao i jače elektrostatske i van der Waalsove sile. Iz tog razloga vrlo su česta nastajanja aglomerata i klastera pa se određenim kemijskim tretmanima takve nakupine moraju dispergirati.[14]

Cinkov(II)oksid je molekula heksagonske strukture, **Slika 2**[15] definiran kao punilo odnosno praškasta tvar netopiva u mediju u kojem se primjenjuje, a koristi se u svrhu modificiranja volumena, poboljšanja mehaničkih karakteristika i optičkih svojstava.[20]



Slika 2. Tri kristalne formacije ZnO od kojih je energetski najpovoljnija formacija (c) Rochelle sol (a), Zn „blende1“(b) i Zn „wurtzite“ (c) [21]

Nanočestice cinkovog(II)oksida imaju širok raspon primjene zbog: velike specifične površine, niske toksičnosti, antibakterijskih svojstava, mogućnosti korištenja kao fotokatalizotor ili kemijski senzor osjetljiv na kemikalije poput alkohola ili benzena te ekonomske prihvatljivosti. Koristi se kao aditiv u brojnim materijalima poput: adheziva, boje, ulja, cementa, stakla i plastike.[13]

Istraživanjem u radu „Antibacterial Agents in Textile Industry" dokazano je da cinkov(II)oksid djeluje kao: učinkovit medij protiv bakterija (istraživanjem je potvrđeno da ZnO uzrokuje raspad stanične membrane Escherichie coli), nosač lijekova te ima citotoksično djelovanje na stanice raka. Još jedno zanimljivo opažanje jest da je veličina nanočestica ZnO obrnuto proporcionalna antibakterijskom djelovanju na što značajniju ulogu nemaju ni površinski defekti ni morfološke promjene.[16]

2.3. Nanokompozitni materijali

Materijali poput nanokompozita su višefazni, a jedna faza ima dodatak u nano veličini čestica. Postoji mnogo načina tj. reakcija za sintezu nanokompozita, a najpoznatije su: *in situ* polimerizacija, ekstrudiranje i direktno miješanje polimera i punila u otopini. S obzirom na matricu koju posjeduju nanokompoziti mogu biti keramički, metalni i polimerni, a polimeri su smatrani jako kvalitetnom matricom. Tu se posebno ističu organski polimeri koje karakteriziraju svojstva dugoročne stabilnosti, jednostavne izrade, izdržljivosti i relativno niske cijene. Iako posjeduju mnoga tražena svojstva i njihova je upotreba i primjena veoma široka, često se teži za još boljim i kvalitetnijim materijalima pa se stoga organski polimeri miješaju s nanočesticama. Dobiveni kompozitni materijali odlikuju se kombinacijom dobrih svojstava obaju materijala: svojstvima organskih polimera i izrazitim optičkim, katalitičkim, elektroničkim i magnetskim svojstvima nanočestica.[14]

Veoma su zanimljivi polimerni nanokompoziti dobiveni kombinacijom organskog polimera i anorganskih nanočestica jer uključuju svojstva organske i anorganske prirode. Primjena takvih materijala je nadasve široka, a konstantno pristižu i novi zahtjevi za proširenjem i poboljšanjem mogućnosti mehaničkih svojstava (vlačna čvrstoća, krutost), kemijske i UV otpornosti, električne provodnosti, sposobnosti usporavanja plamena, hidrofobnosti, stabilnosti i dr. [14] Upravo takve prirode je i prevlaka korištena u ovom radu – poli(ε-kaprolakton) PCL-a, polimera organskog sastava te nanočestica ZnO anorganske strukture.

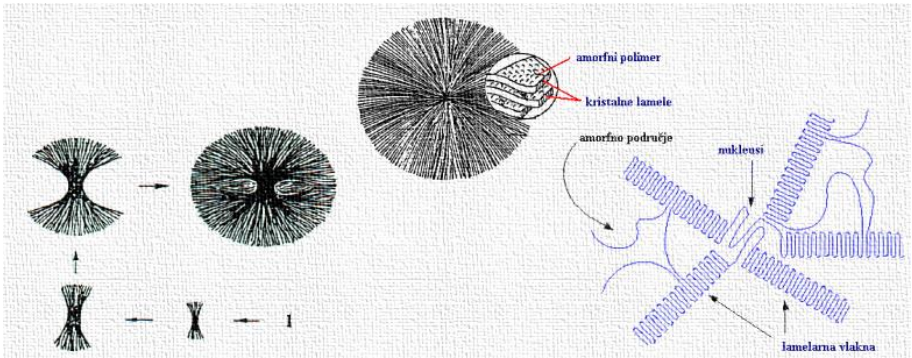
Interesantna je zbog kombinacije visoke hidrofobnosti PCL-a s jedne strane i antibakterijskih svojstava ZnO punila s druge strane koja omogućavaju kombinaciju svojstava pa izuzev zaštite metala od korozije doprinose i antimikrobnoj zaštiti površine metala što omogućuje primjenu prevlaka u područjima medicine, prehrane i tekstilne industrije gdje je takva zaštita neophodna.

2.4. Polimerne mješavine i kristalizacija

Polimerne mješavine dobivaju se miješanjem više komponenata u cilju priprave novih materijala boljih fizikalnih i kemijskih karakteristika od polaznih polimera. Tipovi polimernih mješavina su: mješljive, djelomično mješljive i nemješljive te djelomično kristalni tip.

Djelomično kristalni tip je kristalno/amorfni mješljivi sustav iz kojeg mogu nastati tri tipa kristalne morfologije ovisno o položaju molekulnog lanca amorfne komponente: interlamelarna struktura gdje se molekulni lanci amorfne komponente nalaze unutar lamelarnog dijela kristalne komponente, zatim interfibrilna struktura, u kojoj su molekulni lanci amorfne komponente smješteni u dio između lamelarnih snopova u sferolitima i intersferolitna struktura u kojoj je amorfna komponenta smještena izvan sferolitnog dijela.[24]

Proces kristalizacije odvija se u nekoliko koraka, a prvi od njih je primarna nukleacija - proces u kojem nastaju centri kristalizacije (nukleusi) nakon čega slijedi rast kristala pri čemu nastaju lamelarne kristalne strukture da bi na kraju došlo do sekundarne nukleacije uslijed koje se odvija porast kristalnosti i debljine već postojećih lamelarnih struktura, **Slika 3**. Najčešće nastaje sferolitna struktura - morfologija dobivena pravilnim slaganjem lamela hlađenjem taljevine.[24]



Slika 3. Rast kristala iz nukleusa, potom lamela do sferolita

Budući da se rast sferolita zaustavlja prilikom dodira s drugim sferolitima veličina sferolita ovisit će o rasporedu klica kristalizacije. S obzirom na vrijeme početka nukleacije razlikujemo homogenu i heterogenu nukleaciju. Kod homogene nukleacije rast počinje u različitim trenucima što rezultira zakrivljenim granicama između sferolita dok kod homogene rast počinje u istom trenutku i uzrokuje formiranje ravnih granica između sferolita.[25]

2.5. Prevlake

Prevlaka je suhi površinski sloj odnosno film nastao nakon nanošenje premaznog sredstva na površinu, tj. nakon isparavanja otapala. Ovisno o sastavu, služi kao zaštitni sloj od penetracije vlage, degradacije supstrata pod utjecajem atmosferskih uvjeta ili kemikalija te štiti od mehaničkih oštećenja poput abrazije i habanja. Uz zaštitnu, namjena može biti i dekorativna ili posrijedi može biti posebna namjena poput biocida ili fotoosjetljivih senzora, ali najčešće je to kombinacija. Premazno sredstvo može biti tekuće, pastozno ili praškasto, a nastajanje filma odvija se fizikalnim procesom sušenja za pastozna i tekuća premazna sredstva, taljenja za praškasta premazna sredstva te kemijskim procesom odnosno reakcijom, npr. polimerizacije. Komponente su: pigmenti, punila, veziva, nehlapljivi ili hlapljivi aditivi i otapalo, a često se koristi po nekoliko komponenti iz svake kategorije da bi se ostvarila kvalitetna formulacija prevlake. Glavna uloga veziva je stvaranje filma na podlozi, uloga otapala je otapanje veziva i podešavanje viskoznosti, uloga aditiva je poboljšanje raznih svojstava i oni se dodaju u vrlo maloj količini, od 0.01% do 1%, dok je uloga pigmenata i punila dosta slična – poboljšanje optičkih i mehaničkih svojstava s naglaskom da su punila najčešće jeftinija.[20]

Bitno je napomenuti da sastav varira prema zahtjevima tržišta i karakteristikama konačnog proizvoda, dakle odabir prevlake ovisi o mnogim čimbenicima, a nekako su najbitniji cijena i uvjeti primjene. Kao primjer, za upotrebu pri visokim temperaturama prevlake su silikonskog sastava, za ponavljajuće korištenje tu su poliuretanske prevlake, a za dobru adheziju i otpornost vlage preferiraju se epoksidne prevlake. [19]

2.6. Zaštita materijala prevlakama

Budući da o površini konstrukcijskih materijala ovisi kvaliteta proizvoda, a ona određuje trajnost u eksploataciji i utječe na ekonomičnost, sve veća pažnja posvećuje se inženjerstvu površina i tehnologijama modifikacije površina.

Zaštita metala prevlakama nužna je iz razloga što su metali podložni koroziji - nenamjernom razaranju konstrukcijskih materijala uzrokovanom: fizikalnim, kemijskim i biološkim agensima. Korozija se ne može se spriječiti, ali se može usporiti i to upravo korištenjem prevlaka. Zaštita metala prevlakama podijeljena je na postupke modificiranja i postupke presvlačenja. Za postupke modificiranja površinski sloj nastaje od polazne površine i širi se prema unutrašnjosti metala, a za postupke presvlačenja karakteristično je da se na polaznoj površini stvara površinski sloj. Mogućnosti prevlaka su: metalne prevlake, anorganske nemetalne i organske prevlake. Priprema površine metala sastoji se od 4 postupka uklanjanja nečistoća kao produkta korozije, masnoće i dr. To su: mehanički, kemijski, elektrokemijski postupci i odmašćivanje. Metalne prevlake na metal se nanose zbog zaštite od korozije, ali i u svrhu promjene, najčešće poboljšanja, nekih fizikalno-kemijskih svojstava npr. tvrdoće, električne vodljivosti, dekorativnosti i dr. Prednosti su što omogućuje visoke električne i toplinske vodljivosti, spajanje metala lemljenjem, a nedostatak je teško zamjenjivanje u slučaju oštećenja. Anorganske nemetalne prevlake su nastali filmovi ili slojevi, određenog spoja na površini metala, mehaničkim ili kemijskim putem. Mehanički put uključuje prevlake od emajla i betonske prevlake, a kemijskim putem nastaje umjetno izazvana korozija čiji produkti stvaraju prevlaku i štite metal. Čak je ¾ površina metala zaštićena organskim prevlakama pa je ta vrsta prevlaka i najzastupljenija. [1]

Najveći izazovi vezani uz polimer-metal strukturu su: izdržljivost, dizajn materijala, stres analize strukture i optimizacija uvjeta procesa nanošenja premaza. Obavljanje funkcija hibridnih kompozita ovisi o jakosti veze polimer-metal, što je jača veza to je struktura otpornija na vanjske utjecaje i time dugotrajnija. U radu „Effect of Interface Structure on Mechanical Properties of advanced Composite Materials“ govori se o povećanju žilavosti i jakosti veze dodatkom nanokompozita koji također utječu i na smanjenje nastajanja deformacija i pucanja.[3]

2.7. Čelik, bakar i aluminij

Čelik je metastabilna kristalizirana legura željeza i ugljika uz druge prisutne elemente poput: Si, Mn, P, S i dr. Uz pomoć kalupa oblikuju se postupcima deformiranja (prešanjem, kovanjem, valjanjem i sl.) u željeni oblik (limova, cijevi, šipki i sl.). [9]

Osnovna svojstva čelika određena su:

- kemijskim sastavom, a na svojstva utječu:

a) maseni udio ugljika (ugljik – osnovni i najutjecajniji element, o njemu ovise svojstva i mikrostruktura čelika, porastom njegovog udjela smanjuje se sposobnost čelika za plastičnu deformaciju)

b) maseni udio pratilaca i nečistoća (npr. Mn, Si, P, Al, N, O, H itd)

c) maseni udio i vrsta legirnih elemenata

- mikrostrukturom i stanjem (određeni sastavom i prethodnim postupcima oblikovanja i toplinske obrade)
- oblikom i dimenzijama poluproizvoda [9]

Bakar je element simbola Cu, atomskog broja 29 i atomske mase 63,55. Ima svojstva vrlo dobre električne i toplinske vodljivosti, sposobnost slijevanja s nizom metala, vrlo dobre korozijske postojanosti te nemagnetičnosti. [11] To je metal svijetle crvenosmeđe boje, kubične plošno centrirane kristalne rešetke, u čistom stanju relativno mekan, žilav i rastezljiv, može se lemiti i zavarivati, izvlačiti u čvrste žice i izvrsno provodi električnu struju. [12] Dobiva se iz ruda u kojima ga ima 2-5% pa se prethodno koncentrira uklanjanjem jalovine što uključuje postupak flotacije (lat. fluo - plivati) tako da se sitno samljevena ruda pomiješa s puno vode u koju je dodano sredstvo za pjenjenje (posebna vrsta ulja). Tada jalovina tone na dno, a ruda zaostaje na površini jer se ne kvasi nakon čega slijede još neki postupci obrade.[12]

Aluminij je element simbola Al, atomski broj 13, a atomska masa iznosi 26,98. Aluminij je srebrnasto - bijela krutina, paramagnetičan metal, kristalizira u obliku plošno centrirane kubične strukture. Izrazito je električki i toplinski vodljiv, a zbog visokog afiniteta prema kisiku, aluminij se u prirodi nikad ne pojavljuje u elementarnom obliku, nego u obliku spojeva sa: sumporom, silicijem i kisikom. Budući da ispunjava kompleksne ekološke i tehnološke zahtjeve može se nazvati „zelenim metalom“. Proces dobivanja aluminija kreće od aluminijeve rude, najčešće boksita, a dobiva se čista glinica. Da bi se došlo do čiste glinice,

boksit se najprije miješa s otopinom NaOH pri visokim temperaturama i tlakovima pri čemu aluminij prelazi u otopinu u obliku aluminata ($NaAlO_2$), a zatim se iz aluminatne otopine taloži čisti $Al(OH)_3$.

Budući da postoje mnoge podjele aluminija, a najvažnija je prema čistoći, jedan primjer neslužbene podjele aluminija je:

- < 99,5 % Al - slabo čist aluminij,

- 99,5 - 99,9 % Al - komercijalno čist aluminij (dobiva se taljevinskom elektrolizom),

- 99,9 - 99,95 % Al - jako čist aluminij,

- 99,99 % Al - „rafinal“,

- 99,95 - 99,999 % Al - aluminij visoke čistoće

- > 99,999 % Al - aluminij jako visoke čistoće.[10]

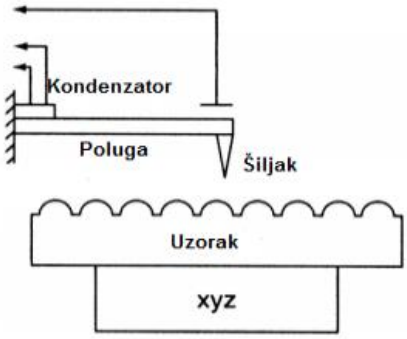
2.8. Tehnike karakterizacije

2.8.1. Pretražni elektronski mikroskop (SEM)

Pretražni elektronski mikroskop (SEM) je mikroskop koji služi za istraživanje, analizu i karakterizaciju morfologije površina. Nezamjenjivi je aparat u širokom opsegu znanstvenih i tehnoloških operacija. Primjenjuje se u području tekstilne znanosti, forenzike, strojarstva, biologije, medicine, stomatologije, kemije, fizike te raznih geoloških disciplina (mineralogija, kristalografija).[12] Načelo rada je vrlo precizno skeniranje površine uzorka fokusiranim snopom elektrona. Detektori prepoznaju određene signale iz svakog emitiranja na temelju kojih nastaje slika SEM analize.[7] Za dobivanje slike koriste se efekti koji nastaju prilikom sudara elektrona o površinu uzorka, a to su: sudar elektrona s atomskom jezgrom koja gradi uzorak te izbijanje elektrona iz elektronskog omotača atoma iz uzorka. [12]

2.8.2. Mikroskopija atomskih sila (AFM)

Mikroskopija atomskih sila (AFM) je metoda koja se koristi za istraživanje termičkih i mehaničkih svojstava, morfologije i sastava polimera, za analizu i karakterizaciju materijala u kemijskoj, farmaceutskoj i prehrambenoj industriji, u proizvodnji boja i lakova te industriji plastike i poluvodiča. Služi za određivanje topografije i hrapavosti te kvalitete površine premaza. Metoda je nerazarajuća, primjenjiva kod veoma različitih spojeva i uvjeta, a prethodna priprema uzorka nije potrebna što su njezine velike prednosti.[6] Nedostatak je taj što je uređaj osjetljiv na promjenu frekvencije. Princip rada bazira se na utvrđivanju interakcija atomskih sila na maloj udaljenosti (0,1 do 10 nm) između šiljaka senzora mikroskopa i površine uzorka koji je smješten na podlogu. Proučavanje topografije površine uzorka omogućena je gibanjem uzoraka u sva tri smjera tako što se ovisno o promjeni razmaka između šiljka i uzorka mijenja i razmak između "ploča" kondenzatora.[12]



Slika 4. Prikaz dijelova AFM-a[12]

2.8.3. Diferencijalna pretražna kalorimetrija (DSC)

Diferencijalna pretražna kalorimetrija je mjerna tehnika koja omogućuje dobru karakterizaciju ispitivanog materijala, a primjena je široka, od kontrolnih mjerenja kvalitete do istraživačkih mjerenja. Upotrebljava se u industriji plastike i adheziva, elektroničkoj, automobilskoj, zrakoplovnoj industriji te kemijskoj, farmaceutskoj i prehrambenoj industriji.[4] Posebnu primjenu pronalazi u određivanju stupnja čistoće izrazito čistih kemikalija kao što je to u farmaceutskoj industriji gdje se sniženje tališta povezuje s prisutnošću nečistoća.[5]

Pomoću ove tehnike proučavaju se toplinski prijelazi polimera, a to su: taljenje polimera, staklasti prijelaz, kristalizacija, oksidativna stabilnost, kinetika, čistoća, specifična toplina q i entalpija, a kao rezultat može se odrediti toplinski kapacitet C_p koji se dobije iz dijagrama ovisnosti toplinskog toka o temperaturi.

$$c_{\mathrm{p}} = \frac{q}{\Delta T} \qquad (1)$$

Na početku mjerenja odvija se zagrijavanje i kod određene temperature vidljiv je nagli porast toka topline s promjenom temperature i ta temperatura je temperatura staklastog prijelaza. Nakon toga slijedi hlađenje odnosno polimeri dostižu temperaturu najpogodniju da se poslože u sređene strukture, kristalite, a ta temperatura naziva se temperatura kristalizacije. Na kraju slijedi ponovno zagrijavanje gdje na temperaturi taljenja kristaliti apsorbiraju toplinu i počnu se taliti. [4]

2.8.4. Termogravimetrijska analiza (TGA)

Termogravimetrijska analiza je analitička metoda kojom se prati promjena mase uzorka u ovisnosti o temperaturi ili vremenu. Koristi se za utvrđivanje pojedinih analita u uzorku, ali i temperaturnih područja na kojima je određeni spoj stabilan. Analizator na kojem se mjerenja provode zove se termogravimetar, a sastoji se od peći, nosača uzorka tj.elektrovage i senzora koji bilježi promjenu mase uzorka. Princip rada je kontrolirano zagrijavanje uzorka u struji zraka ili dušika i mjerenje promjene njegove mase što se može vidjeti iz grafičkog prikaza odnosno termograma. Budući da se uzorak postupno zagrijava, iz krutog stanja prelazi u plinovito pa je promjena mase posljedica promjene sastava tvari.[8]

2.8.5. Elektrokemijska impedancijska spektroskopija

Elektrokemijska impedancijska spektroskopija je tehnika određivanja intenziteta korozije s izmjeničnom strujom kod koje ne dolazi do narušavanja sustava tj. promjene površine elektroda pa je EIS ključna metoda u proučavanju korozije, poluvodiča, baterija, elektrodepozicija i elektroorganskih sinteza, a zasniva se na odzivu strujnog kruga na: struju (kao funkciji frekvencije) ili izmjenični napon. U teoriji istosmjernih struja otpor je definiran Ohmovim zakonom:

$$E = I * R \tag{2}$$

E – potencijal

I – struja

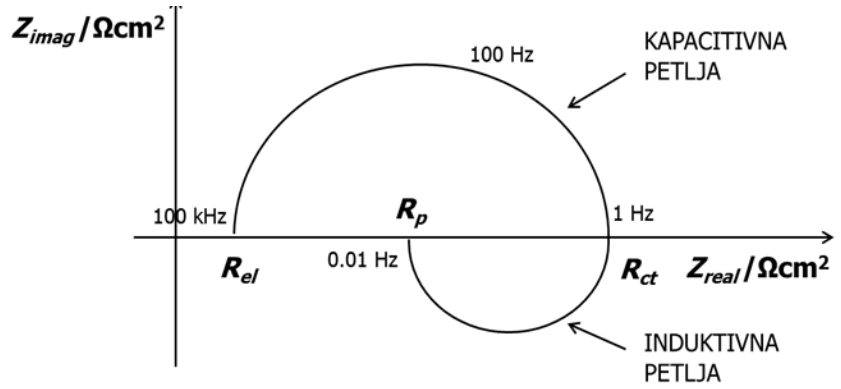
R – otpor

Za razliku od istosmjernih struja gdje je frekvencija jednaka nuli, kod izmjeničnih struja je frekvencija različita od nule pa analogna jednadžba glasi:

$$E = I * Z \tag{3}$$

gdje je Z Faradayska impedancija koja je ekvivalent otporu kod istosmjerne struje.

Nakon završenog eksperimenta, dobiveni podaci mogu se prikazati u različitim oblicima, a neki od njih su Nyquistov prikaz i Bodeov dijagram. Na **Slici 5** je prikazan Nyquistov dijagram za jednostavan elektrokemijski sustav.



Slika 5. Nyquistov dijagram za jednostavan elektrokemijski sustav

Iz dobivenog otpora prijenosu naboja (Rct) može se odrediti korozijska struja, j_{kor}.[9]

$$j_{kor} = \frac{B}{R_{ct}} \tag{4}$$

R_{ct} – otpor prijenosa naboja

B – konstanta određena jednadžbom 4.

$$B = \frac{b_a\, b_k}{2{,}303(b_a + b_k)} \tag{5}$$

b_a i b_k – nagibi anodnog i katodnog Tafelovog pravca

3. EKSPERIMENTALNI DIO

3.1. Materijali

Za zamiješavanje kompozita PCL/ZnO korišteni su sljedeći materijali:

Matrica

Poli (ε-kaprolaktona) PCL (Capa6800 Perstorp, Švedska) u obliku bijelih granula, komercijalnog naziva Polycaprolactone, Capa 6800^{TM}, Perstorp, UK. U **Tablici 1** prikazana su tipična fizikalna svojstva PCL polimera.

Tablica 1. Fizikalna svojstva PCL polimera, Polycaprolactone, Capa 6800

gustoća (ρ, g cm^{-3})	**talište (T_m, °C)**	**staklište (T_g, °C)**	***MFR*, g/10 min (160 °C, 5 kg)**	
1,145	58 - 60	- 60	35	

Punilo

Cikov oksid (ZnO) – nanočestice, prah bijele boje, proizvođača NanoTek® Alfa Aesar, Germany. U **Tablici 2** prikazana su tipična fizikalna svojstva nano-ZnO punila.

Tablica 2. Karakteristike ZnO NanoTek® nanopunila

veličina čestica (nm)	**Specifična površina (m^2/g)**	
40 - 100	10 - 25	

Ostali materijali korišteni u radu su: propilni alkohol, sol stearinska kiseline, etanol, aceton, karbamid, NaCl, destilirana voda te tri tipa uzoraka: čelik, bakar i aluminij, 8 pločica svakog tipa.

3.2. Priprema prevlaka

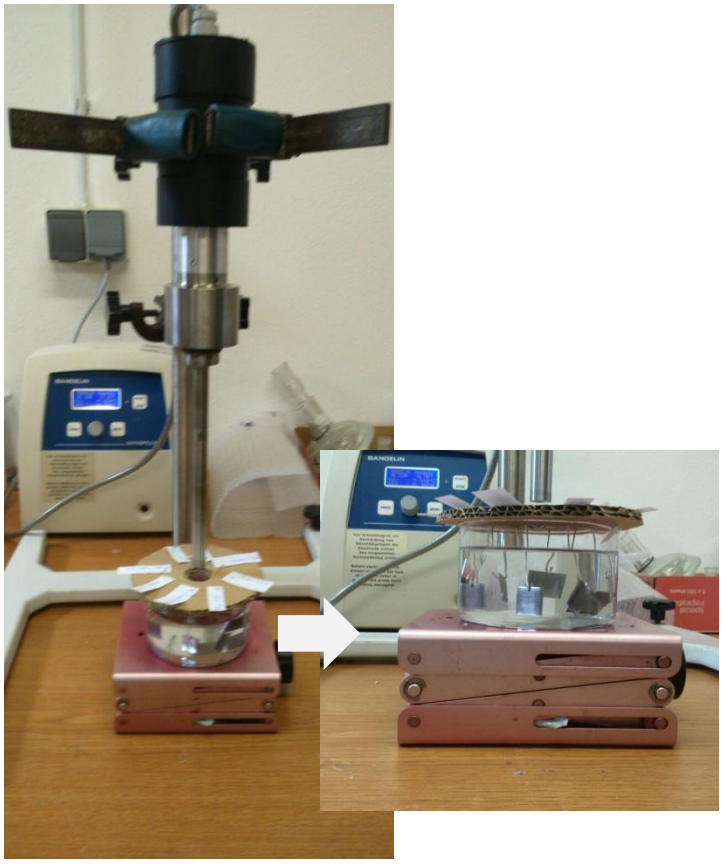
Pripremljeno je četiri nanokompozitne prevlake:

Otopina PCL matrice bez punila, te PCL/ZnO nanokompoziti s 0,003%, 0,005% i 0,01% nano ZnO punila. Kao otapalo korišten je kloroform.

Priprema:

1. U čaše su stavljene odvagane komponentne (PCL, ZnO i kloroform) i magneti, a čaše smještene na magnetsku miješalicu (RuVe, Kika-WERKE__RO 10 Power)(**Slika 6**). Otopine su miješane više od 24h.
2. Nakon miješanja 24 sata na magnetskoj miješalici uzorci su homogenizirani na ultrazvučnom homogenizatoru Sonoplus HD 2200, Bandelin, Germany kako bi se razrušili agregati nanočestica ZnO. Homogenizacija je provedena pri 15 kHz a amplituda je podešena na 100% - 200 W izlaz struje. Ultrazvučna sonda je postavljena okomito u sredinu čaše s otopinom / kompozitom a homogenizacija je trajala 2 minute.
3. Prije, poslije i između mjerenja sonda je očišćena acetonom (**Slika 7**).
4. Nakon ultrazvučne sonde otopine su ponovno stavljene na magnetsku miješalicu da se uklone nastali zarobljeni mjehurići zraka.

Slika 6. Zamiješavanje kompozita PCL/ZnO u kloroformu na magnetskoj miješalici (RuVe, Kika-WERKE__RO 10 Power)



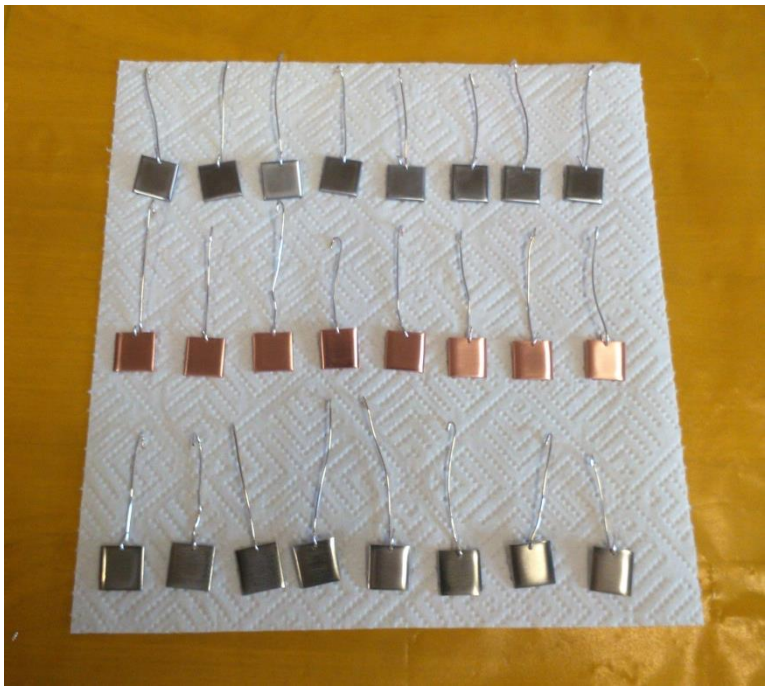
Slika 7. Ultrazvučni homogenizator Sonoplus HD 2200

3.3. Priprema metalnih pločica

U radu su korištene tri vrste metala: čelik, bakar i aluminij, 8 pločica od svake vrste. Po 4 pločice svake vrste, sveukupno 12 pločica u prvoj seriji i 12 u drugoj seriji.

Prva serija uključuje neobrađene metalne pločice s prevlakom *poli(ε-kaprolaktona)* (PCL) i cinkovog(II)oksida (ZnO).

Druga serija odnosi se na metalne pločice s prevlakom *poli(ε-kaprolaktona)* (PCL) i cinkovog(II)oksida (ZnO) koje su prethodno obrađene uranjanjem u otopinu izopropil alkohola i stearinske kiseline.



Slika 8. Pločice čelika, bakra i aluminija nakon brušenja i poliranja

Pločice dimenzija: duljine 1,4 cm, širine 1,5 cm i 2 mm debljine.

1. Pločice su brušene i polirane ručno brusnim papirom granulacije: 240, 320, 360, 400, 800, 1200 i 2000.
2. Nakon brušenja i poliranja pločice su očišćene etanolom.
3. Kroz metalnu pločicu provučena je žica kako bi se prilikom nanošenja prevlake lakše s njima rukovalo (*dip coating* tehnika).

4. Da bi se uklonile zaostale nečistoće od poliranja, metalna prašina i kako bi se uzorci odmastili svi su stavljeni u otopinu etanola i korištena je ultrazvučna sonda 4 minute.
5. Prva serija uzoraka (4 pločice čelika, 4 pločice bakra i 4 pločice aluminija) ostavljena je oko 16 h na zraku da se suši, dok je druga serija (4 pločice čelika, 4 pločice bakra i 4 pločice aluminija) tretirana 16 h u otopini stearinske kiseline koncentracije $1*10^{-3}$ mol/dm^3 (0,0711 g soli stearinske kiseline izvagano je i stavljeno u 250 mL izopropilnog alkohola).
6. Po jedan uzorak: čelika, bakra i aluminija prve serije uronjen je 3 sekunde u svaku od otopina (nultu, 1., 2. i 3. otopinu). Uzorci druge serije izvađeni su iz otopine stearinske kiseline, ostavljeni oko 16 sati na zraku da se suše i potom je ponovljen isti postupak uranjanja uzorka u svaku od otopina.
7. Prije početka mjerenja uzorci su ostavljeni na zraku da se suše oko 72 h.

Oznake uzoraka i opis uzoraka pripravljenih uranjanjem u otopine kompozita PCL/ZnO s različitim zdjelom nano-ZnO na pločicama metala prikazane su u **Tablicama 3-5**.

Tablica 3. Oznake i opis uzoraka pripravljenih uranjanjem u otopine kompozita PCL/ZnO s različitim udjelom nano-ZnO, na pločicama čelika

bez tretmana površine metala		**tretman površine metala stearinskom kiselinom**	
Oznaka pločice	**Opis uzorka**	**Oznaka pločice**	**Opis uzorka**
0C	*čelik + prevlaka* ***PCL-0***	**0SC**	*čelik + tretman stearinskom + prevlaka* ***PCL-0***
1C	*čelik + prevlaka* ***PCL/ZnO - 0,003%***	**1SC**	*čelik + tretman stearinskom + prevlaka* ***PCL/ZnO - 0,003%***
2C	*čelik + prevlaka* ***PCL/ZnO - 0,005%***	**2SC**	*čelik + tretman stearinskom + prevlaka* ***PCL/ZnO - 0,005%***
3C	*čelik + prevlaka* ***PCL/ZnO - 0,01%***	**3SC**	*čelik + tretman stearinskom + prevlaka* ***PCL/ZnO - 0,01%***

Tablica 4. Oznake i opis uzoraka pripravljenih uranjanjem u otopine kompozita PCL/ZnO s različitim udjelom nano-ZnO, na pločicama bakra

bez tretmana površine metala		tretman površine metala stearinskom kiselinom	
Oznaka pločice	**Opis uzorka**	**Oznaka pločice**	**Opis uzorka**
0Cu	*bakar + prevlaka* ***PCL-0***	**0SCu**	*bakar + tretman stearinskom + prevlaka* ***PCL-0***
1Cu	*bakar + prevlaka* ***PCL/ZnO - 0,003%***	**1SCu**	*bakar + tretman stearinskom + prevlaka* ***PCL/ZnO - 0,003%***
2Cu	*bakar + prevlaka* ***PCL/ZnO - 0,005%***	**2SCu**	*bakar + tretman stearinskom + prevlaka* ***PCL/ZnO - 0,005%***
3Cu	*bakar + prevlaka* ***PCL/ZnO - 0,01%***	**3SCu**	*bakar + tretman stearinskom + prevlaka* ***PCL/ZnO - 0,01%***

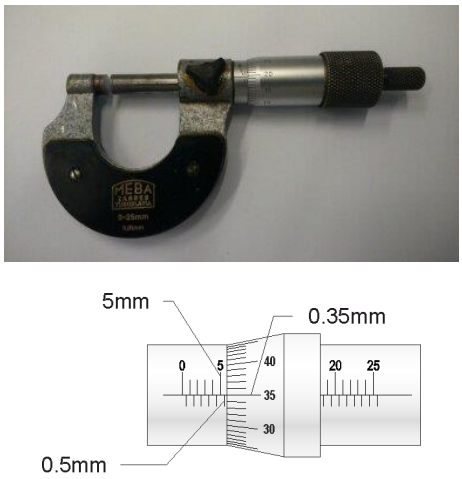
Tablica 5. Oznake i opis uzoraka pripravljenih uranjanjem u otopine kompozita PCL/ZnO s različitim udjelom nano-ZnO, na pločicama aluminija

bez tretmana površine metala		tretman površine metala stearinskom kiselinom	
Oznaka pločice	**Opis uzorka**	**Oznaka pločice**	**Opis uzorka**
0Al	*aluminij + prevlaka* ***PCL-0***	**0SAl**	*aluminij + tretman stearinskom + prevlaka* ***PCL-0***
1Al	*aluminij + prevlaka* ***PCL/ZnO - 0,003%***	**1SAl**	*aluminij + tretman stearinskom + prevlaka* ***PCL/ZnO - 0,003%***
2Al	*aluminij + prevlaka* ***PCL/ZnO - 0,005%***	**2SAl**	*aluminij + tretman stearinskom + prevlaka* ***PCL/ZnO - 0,005%***
3Al	*aluminij + prevlaka* ***PCL/ZnO - 0,01%***	**3SAl**	*aluminij + tretman stearinskom + prevlaka* ***PCL/ZnO - 0,01%***

3.4. Tehnike karakterizacije

3.4.1. Mjerenje debljine prevlake

Debljina prevlake mjerena je mikrometrom točnosti mjerenja 0,01 mm na način da je debljina pojedine pločice izmjerena prije i nakon nanošenja prevlake.



Slika 9. Mikrometar, uređaj za mjerenje debljine

Određivanje mehaničkih svojstava filmova PCL matrice i PCL/ZnO komponenata provedeno je na univerzalnoj mehaničkoj kidalici Zwick 1445 (slika). Mjerenja su provedena pri brzini rastezanja uzoraka od 50 mm/min, razmaku čeljusti kidalice od 50 mm i temperaturi od 23 °C. Epruvete za mjerenja pripremljene su rezanjem prethodno pripremljenih pločica.

Priprema filma

Iz otopine su izvučeni filmovi na staklu pomoću električnog uređaja za izvlačenje filmova i izvlekivača koji omogućava dobivanje određene debljine filma. Prije rada uređaj se očisti etanolom, kao i staklo na koje se stavlja otopina premaza željene koncentracije i sastava. Staklo se stavi na uređaj, a na mjesto predviđeno za otopinu (metalni pravokutnik sa **Slika 10**) stavi se otopine dovoljno da pokrije dno, a uređaj se uključi. Nakon što pokretni metalni dio (na koji je prislonjen metalni pravokutnik) pređe s lijeve strane na desnu i natrag pričeka se do nekoliko minuta kako bi se novonastali film osušio isparavanje otapala.

Slika 10. Uređaj za izvlačenje filmova

3.4.2. Morfologija površine

3.4.2.1. Optički mikroskop

Morfologija površine prevlaka PCL matrice i PCL/ZnO nanokompozita na metalima praćena je primjenom optičkog mikroskopa - MMT 800 BT metallographic microscope, Mikrolab, Poland, **Slika 11**.

Slika 11. Optički mikroskop - MMT 800 BT metallographic microscope, Mikrolab, Poland

3.4.2.2. Pretražni elektronski mikroskop (SEM)

Morfologija površine PCL matrice i PCL/ZnO praćena je pretražnom elektronskom mikroskopijom (SEM). Mikrografije su rađene na pretražnom elektronskom mikroskopu visoke rezolucije, tipa SEM Phenom (FEI). Uzorci su snimljeni u visokom vakuumu. U komori za uzorke tlak je bio 10-5 Pa, a uzorci su snimljeni pri naponu od 10 kV i različitim povećanjima. Pri korištenju pretražnog elektronskog mikroskopa fotografija se mora brzo izoštriti, fokusirati i namjestiti kontrast jer snop elektrona pobuđuje elektrone iz uzorka i fotografija nakon kratkog vremena postaje svjetla i mutna. Podloga na koju se stavlja uzorak je pokretna i pomiče se putem računala te se na taj način uzorak analizira na točno željenom mjestu. Neposredno prije stavljanja na podlogu unutar SEM-a uzorak se propuše komprimiranim zrakom. Putem računala snop svjetlosti se namjesti na točno željeno mjesto tako da se analizira samo jedan mali dio uzorka, a računski se može namjestiti: fokus, kontrast, svjetlina i uvećanje.

3.4.2.3. Mikroskop atomskih sila (AFM)

Topografija površine prevlaka PCL matrice i PCL/ZnO nanokompozita praćena je na AFM mikroskopu. Podloga AFM uređaja na koju se stavlja uzorak je pokretna i pomiče se putem računala te se na taj način uzorak analizira na točno željenom mjestu.

Uređaj obasjava snopom svjetlosti samo jedan mali dio uzorka, a računski se može namjestiti: fokus, kontrast, svjetlina i uvećanje. Korišteni modeli je AFM NanoScope Analysis programme 1.40 BRUKER, **Slika 12**. Pojedini uzorak propuhan je plinom argonom neposredno prije stavljanja na podlogu unutar AFM-a kako bi se uklonile eventualne čestice prašine. Putem računala snop svjetlosti se namjesti na točno željeno mjesto. Program je namješten na „tapping mode“, a „šiljak“ - „cantilever“ je TESPA V2.

Slika 12. AFM uređaj NanoScope Analysis programme 1.40 BRUKER

3.4.3. Toplinska svojstva

3.4.3.1. Diferencijalni pretražni kalorimetar (DSC)

Toplinska svojstva PCL matrice i PCL/ZnO nanokompozita ispitana su tehnikom diferencijalne pretražne kalorimetrije (DSC), na uređaju Mettler Toledo DSC 823e. Ispitivanja su provedena u inertnoj struji dušika uz hlađenje hladnjakom (Intracooler), u dva ciklusa zagrijavanja – hlađenja u temperaturnom području od -90 do 120 °C pri brzini 10 °C/min, u struji dušika 60 cm^3/min. Masa uzorka iznosila je oko 10 mg.

Prvi ciklus zagrijavanja proveden je kako bi se poništila toplinska povijest priprave uzorka. Iz termograma dobivenih u prvom i drugom ciklusu zagrijavanja određene su vrijednosti tališta (T_m) i entalpija taljenja (ΔH_m) PCL. Iz termograma dobivenih u ciklusu hlađenja određene su temperature kristalizacije (T_c) i pripadajuće entalpije (ΔH_c) PCL.

3.4.3.2. Termogravimetrijska analiza (TGA)

Toplinska postojanost PCL matrice i PCL/ZnO Određena je termogravimetrijskom analizom (TGA) na instrumentu TA Instruments Q500.

Mjerenja su provedena u temperaturnom području od 25 do 600 °C pri brzini zagrijavanja od 10 °C/min u inertnoj atmosferi dušika uz protok od 60 cm^3/min. Masa uzorka iznosila je oko 10 mg. Kao rezultat dobivene su TG krivulje koje prikazuju promjenu mase (gubitak mase) uzorka u ovisnosti o temperaturi, i derivirane DTG krivulje koje prikazuju ovisnost brzine promjene mase o temperaturi.

3.4.4. Mehanička svojstva

3.4.4.1. Mjerenje čvrstoće kompozitnih filmova

Mehanička svojstva PCL i PCL/ZnO nanokompozitnih filmova određena su na univerzalnom stroju za mehanička ispitivanja Zwick 1445, spojenim s PC računalom s programom za vođenje postupka mjerenja. Slika uređaja prikazana je na **Slici 13**.

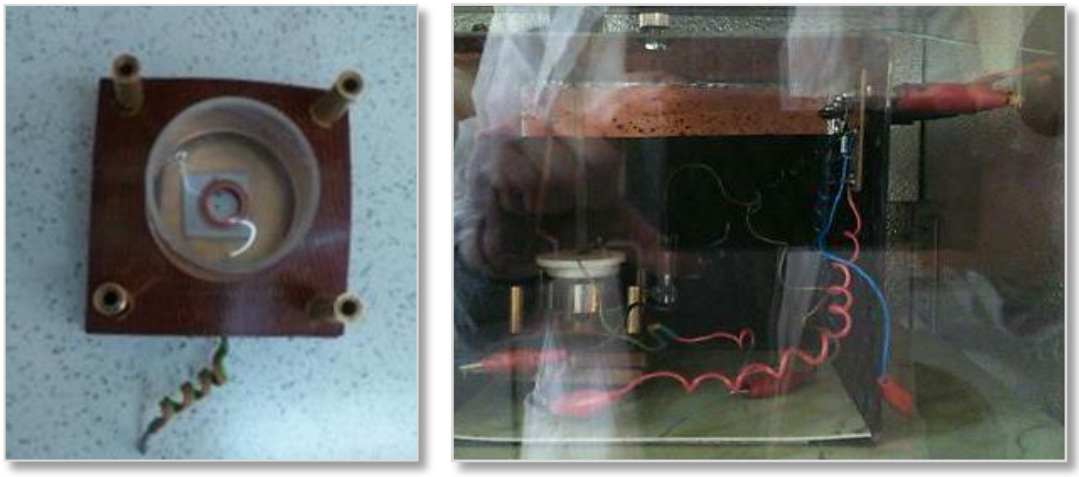
Rastezna ispitivanja provedena su na 5 ispitnih tijela u kondicioniranim uvjetima pri 23 °C i 65 % relativne vlage, brzini istezanja 50 mm/min i razmaku čeljusti 50 mm. Kao rezultat prikazane su dobivene prosječne vrijednosti mjerenja. Karakteristične vrijednosti, dobivene ovim testom su: rastezni modul, E / MPa, rastezna čvrstoća, σ_R / MPa, te istezanje, ε_R / %.

Slika 13. Uređaj za mjerenje čvrstoće, Zwick 1445

3.4.5. Elektrokemijska impedancijska spektroskopija

Neposredno prije mjerenja korozijskog potencijala napravljena je otopina 3% NaCl. Na analitičkoj vagi izvagano je 15 g NaCl koja je potom stavljena u tikvicu od 500 mL i nadopunjena do oznake destiliranom vodom.

Potrebna aparatura za elektrokemijska mjerenja su: uređaj za elektrokemijska mjerenja PGSTAT 30 FRA2 potentiostat-galvanostat Eco Chemie Autolab, kalomel elektroda, platinska i radna elektroda koje zajedno čine troelektrodni sustav. Površina mjerenog područja radne elektrode iznosi 64 cm^2, a površina platinske folije iznosi 60 cm^2. Korištena kalomel elektroda (SCE E°=0,241 V vs. SHE) prije svakog korištenja isprana je destiliranom vodom, a nakon korištenja stavljena u otopinu kloridnih iona.



Slika 14. Elektrokemijska ćelija za mjerenje EIS

Prije korištenja svaki uzorak se propuhuje argonom, stavlja na vodljivu podlogu nakon čega se na uzorak stavlja komadić gume (crvena) koji definira radnu površinu. Na sredinu gume stavlja se stakleni nastavak okruglih dimenzija (**Slika 14**) koji se pričvrsti za vodljivu podlogu pomoću četiri vijaka. U njega se ulije prethodno pripremljena otopina 3% NaCl-a, na stakleni nastavak okruglih dimenzija stavlja se poklopac sa nastavkom za kalomel elektrodu i platinskom folijom kako bi se omogućilo mjerenje elektrokemijske impedancijske spektroskopije i korozijskog potencijala. U kućište se stavlja pripremljeni troelektrodni sustav i spaja sa PGSTAT 30 FRA2 potentiostat-galvanostat uređajem. Prvo se 1800 s mjeri korozijski potencijal, a kada je postane stabilan pokrene se mjerenje elektrokemijske impedancijske spektroskopije. Ovisno o tipu uzorka mijenjaju se i postavke SOFTWARE-a pa je tako za ispitivanje čelika mjereno u rangu frekvencija od 10^5 do 10 Hz, 56 točaka i E_{AC} = 10 mV zatim za ispitivanje bakra mjereno je u rangu frekvencija od 10^5 do 10^{-3} Hz, 56 točaka i E_{AC} = 10 mV i naposlijetku za aluminij od 10 do 10^{-3} Hz, 56 točaka i E_{AC} = 50 mV.

4. REZULTATI I RASPRAVA

4.1. Rezultati mjerenja debljine prevlake

Debljina prevlake mjerena je mikrometrom na način da je izmjerena debljina pojedine pločice prije i nakon nanošenja prevlake. U **Tablicama 6 - 8** prikazane su vrijednosti debljina prevlaka na pločicama metala.

Tablica 6. Vrijednosti debljina prevlaka mjereni mikrometrom na pločicama čelika

bez tretmana površine metala		tretman površine metala stearinskom kiselinom	
Uzorak	**Debljina prevlake /μm**	**Uzorak**	**Debljina prevlake / μm**
0C	15,0	**0SC**	15,0
1C	16,0	**1SC**	18,0
2C	**8,0**	**2SC**	**4,0**
3C	15,0	**3SC**	29,0

Tablica 7. Vrijednosti debljina prevlaka mjereni mikrometrom na pločicama bakra

bez tretmana površine metala		tretman površine metala stearinskom kiselinom	
Uzorak	**Debljina prevlake / μm**	**Uzorak**	**Debljina prevlake / μm**
0Cu	16,0	**0SCu**	7,0
1Cu	7,0	**1SCu**	21,0
2Cu	10,0	**2SCu**	**6,0**
3Cu	15,0	**3SCu**	20,0

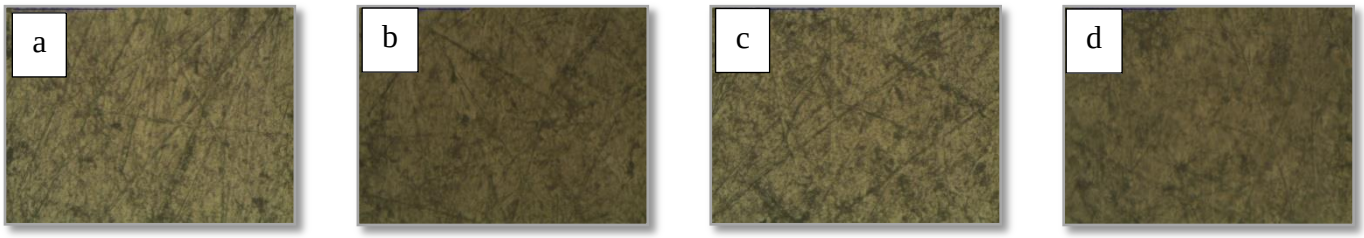
Tablica 8. Vrijednosti debljina prevlaka mjereni mikrometrom na pločicama aluminija

bez tretmana površine metala		tretman površine metala stearinskom kiselinom	
Uzorak	**Debljina prevlake / μm**	**Uzorak**	**Debljina prevlake / μm**
0Al	20,0	**0SAl**	12,0
1Al	15,0	**1SAl**	27,0
2Al	**9,0**	**2SAl**	**9,0**
3Al	22,0	**3SAl**	20,0

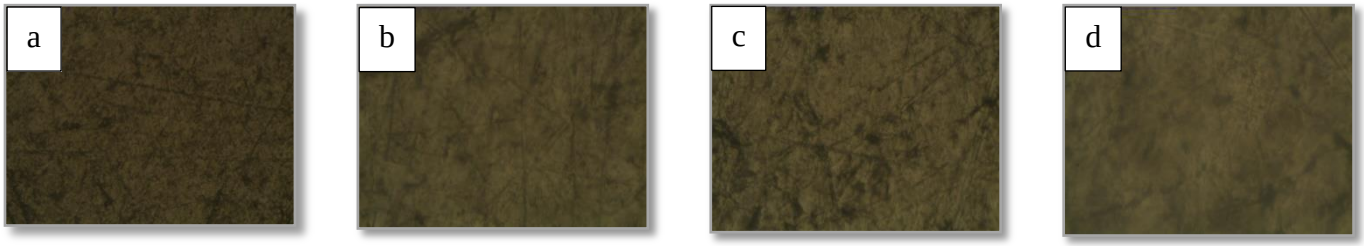
Vrijednosti debljina prevlaka PCL/ZnO na površini čeličnih pločica kreću se od 4,0 μm do 29,0 μm, na površini bakrenih pločica od 6,0 μm do 20,0 μm, a na pločicama aluminija od 9,0 μm do 27,0 μm. Evidentno je da nanašanjem prevlaka na površinu metala nisu dobivene jednolike debljine prevlaka.

4.2. Rezultrati optičke mikroskopije

Morfologija površine prevlaka PCL polimera i PCL/ZnO nanokompozita različitog sastava na površini neobrađenog i stearinskom kiselinom obrađenog metala (čelik, bakar, aluminij) praćene su primjenom optičke mikroskopije uz povećanje 100x. Dobivene mikrografije prikazane su na **Slikama 15 – 20**.



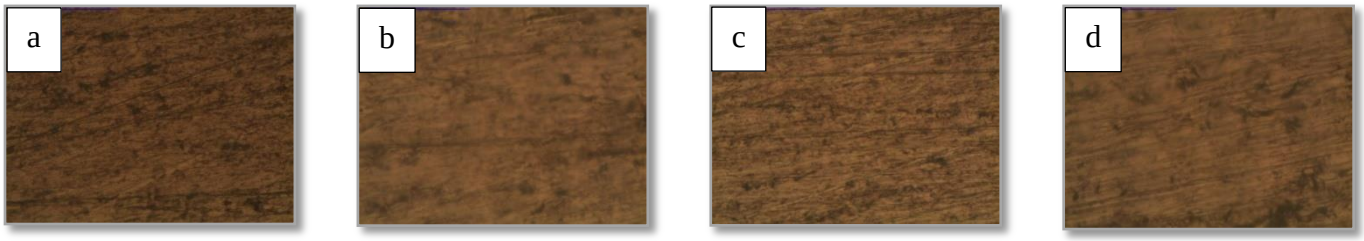
Slika 15. Mikrografije površine čeličnih pločica s prevlakama PCL/ZnO različitog udjela ZnO, dobivene optičkim mikroskopom a) PCL/ZnO - 0 b) PCL/ZnO - 0,003% c) PCL/ZnO - 0,005% i d) PCL/ZnO - 0,01%, povećanje 100x



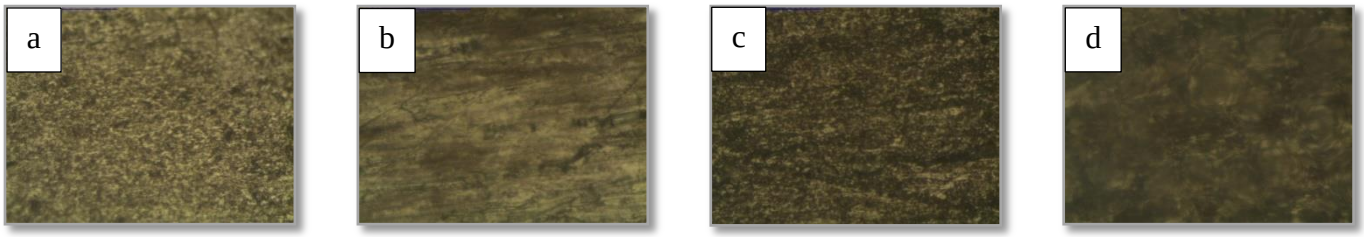
Slika 16. Mikrografije površine čeličnih pločica tretirane stearinskom kiselinom s prevlakama PCL/ZnO različitog udjela ZnO, dobivene optičkim mikroskopom a) PCL/ZnO - 0 b) PCL/ZnO - 0,003% c) PCL/ZnO - 0,005% i d) PCL/ZnO - 0,01%, povećanje 100x

Grube neujednačene linije vidljive na površini čelika, **Slika 15** posljedica su ručnog brušenja metalnih pločica. Na OM nisu vidljive razlike prevlaka ovisno o sastavu. Izvjesne razlike koje se očituju zamućenjem površine vidljive su kod uzoraka prevlaka nanesenih na stearatom obrađenu površinu metala, **Slika 16**.

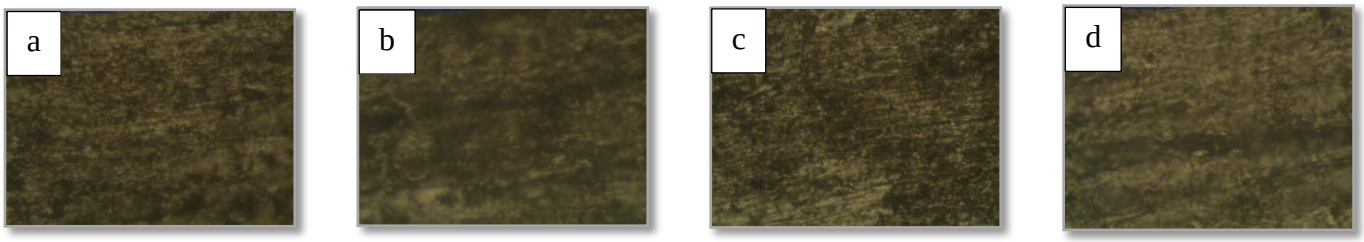
Slika 17. Mikrografije površine bakrenih pločica s prevlakama PCL/ZnO različitog udjela ZnO, dobivene optičkim mikroskopom a) PCL/ZnO - 0 b) PCL/ZnO - 0,003% c) PCL/ZnO - 0,005% i d) PCL/ZnO - 0,01%, povećanje 100x



Slika 18. Mikrografije površine aluminijskih pločica tretirane stearinskom kiselinom s prevlakama PCL/ZnO različitog udjela ZnO, dobivene optičkim mikroskopom a) PCL/ZnO - 0 b) PCL/ZnO - 0,003% c) PCL/ZnO - 0,005% i d) PCL/ZnO - 0,01%, povećanje 100x



Slika 19. Mikrografije površine aluminijskih pločica s prevlakama PCL/ZnO različitog udjela ZnO, dobivene optičkim mikroskopom a) PCL/ZnO - 0 b) PCL/ZnO - 0,003% c) PCL/ZnO - 0,005% i d) PCL/ZnO - 0,01%, povećanje 100x



Slika 20. Mikrografije površine aluminijskih pločica tretirane stearinskom kiselinom s prevlakama PCL/ZnO različitog udjela ZnO, dobivene optičkim mikroskopom a) PCL/ZnO - 0 b) PCL/ZnO - 0,003% c) PCL/ZnO - 0,005% i d) PCL/ZnO - 0,01%, povećanje 100x

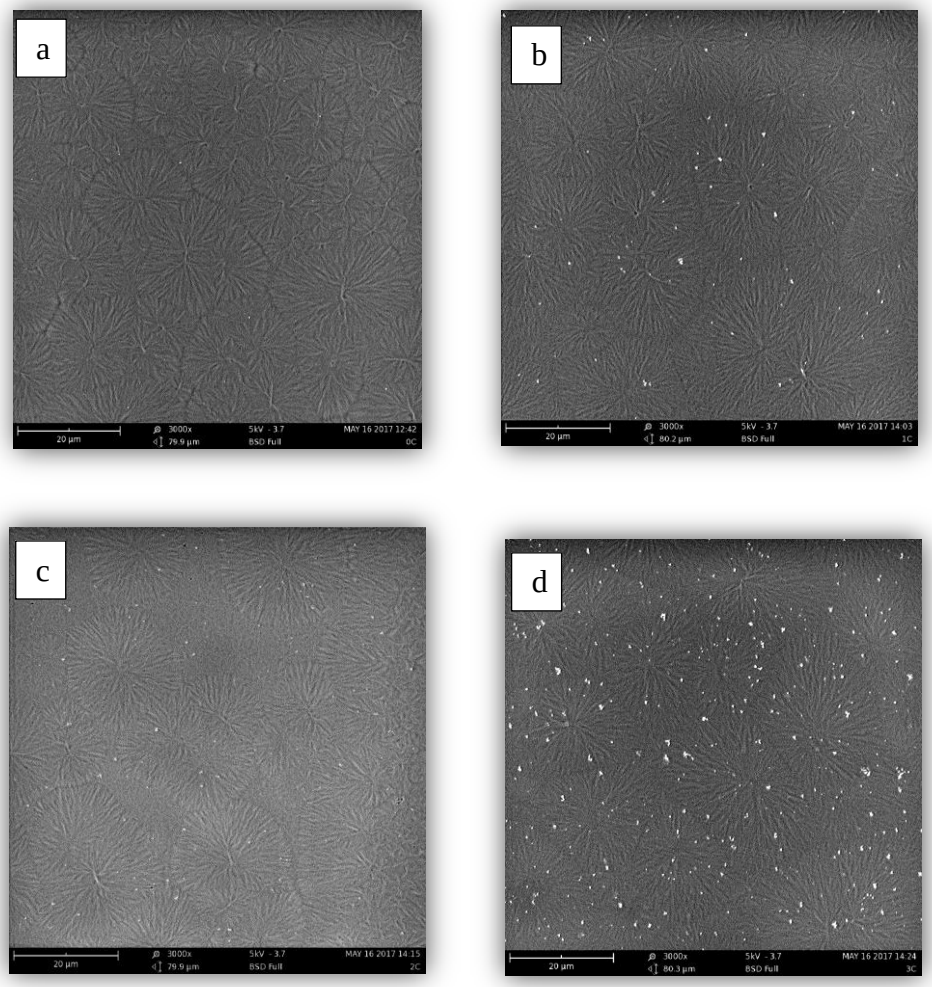
Na pločicama bakra i aluminija, **Slika 17 i 19** također su vidljive linije nastale tijekom brušenja i poliranja metala. Nakon obrade površine bakra i aluminija površine prevlaka postaju zamućene što može biti pokazatelj veće kristalnosti prevlaka na površinama metala obrađenim stearatom, Slika 18 i 20.
Za uzorke aluminija i aluminija tretiranih stearinskom kiselinom (**Slika 19 i Slika 20**) vidljiv je karakterističan oblik malih grubih zrnaca za sustav PCL (a) te nepravilnih kružnica za sustav PCL/ 0.01 % ZnO (d).

4.3. Rezultati pretražne elektronske mikroskopije (SEM)

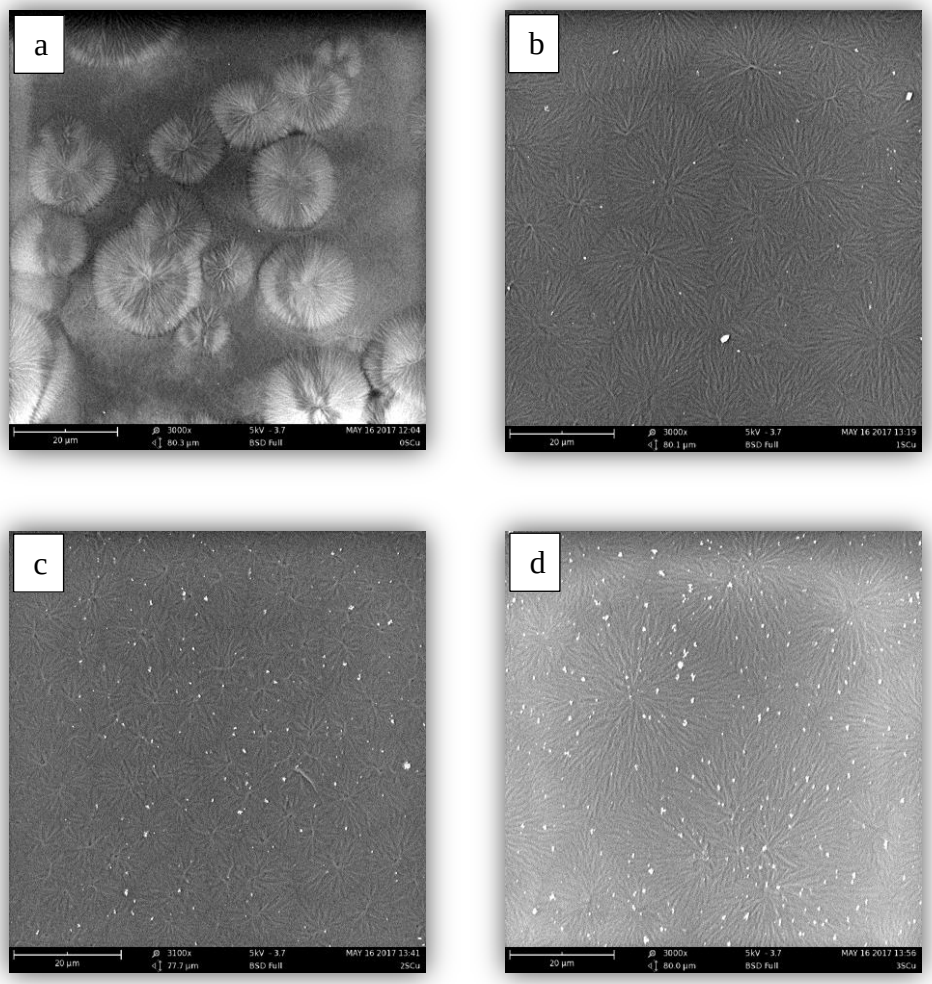
Pretražna elektronska mikroskopija korištena je za istraživanje mikrostrukture PCL matrice i PCL/ZnO nanokompozita nanesene na pločice čelika bez tretmana površine i nakon tretmana stearinskom kiselinom. Na **Slikama 21 i 22** prikazane su SEM mikrografije PCL/ZnO nanokompozita s različitim udjelom ZnO punila na površini netretiranog i stearatom tretiranog čelika.

Na SEM mikrografiji PCL prevlake na površini čelika, **Slika 21a,** vidljiva je krupna sferolitna struktura s jasnim rubovima međusobno povezanih sferolita. Dodatak 0,003% nanoZnO rezultira nastajanjem jednolikih sferolita manje izraženih rubova, **Slika 21b**. Daljnjim povećanjem količine nanočestica rezultira nešto drugačijom morfologijom, prstenastih povezanih sferolita. Daljnjim povećanjem količine punila, 0,01% sferoliti se povećavaju a na površini postaju vidljivi prisutni agregati nanočestica.

Obradom površine čelika stearinskom kiselinom značajno se mijenja morfologija površine prevlaka, **Slika 22**. Na površini prevlake PCL polimera na stearinskom kiselinom obrađenom čeliku vidljiv je veći udio jasno izraženih sferolita što je posljedica jačih interakcija PCL-a i površine metala.

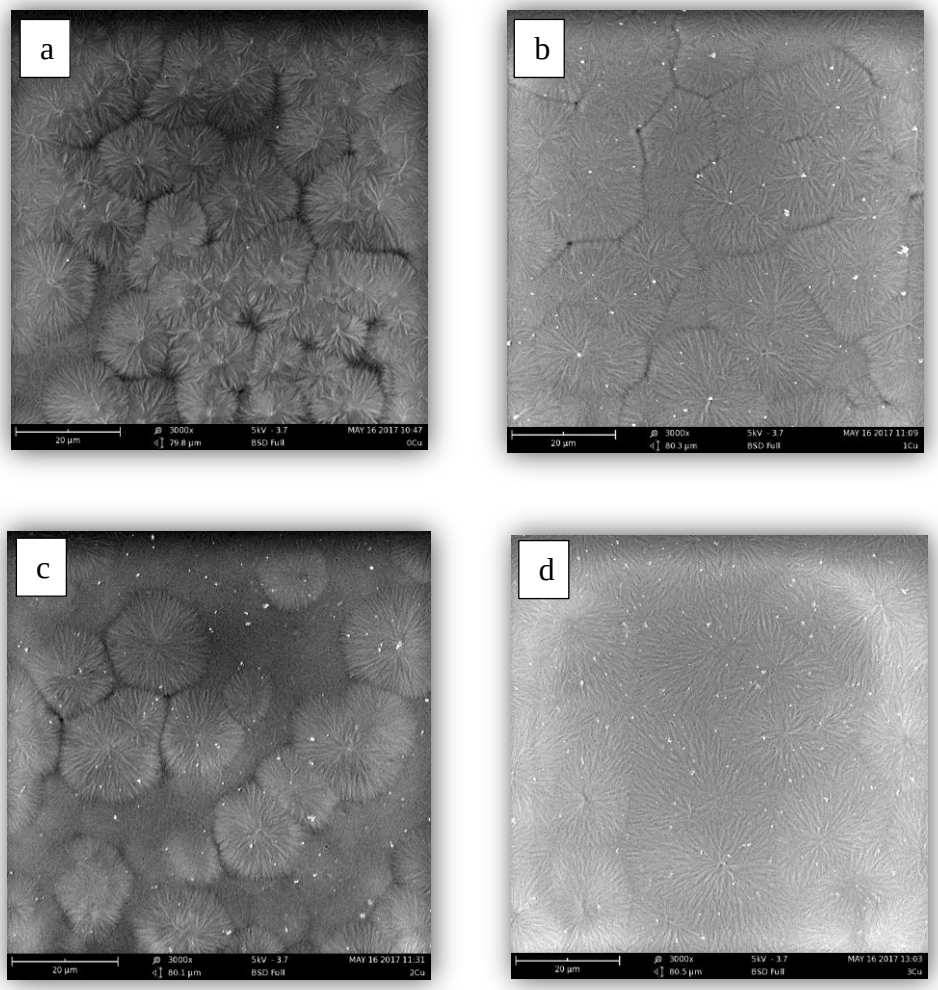


Slika 21. SEM mikrografije površine čeličnih pločica s prevlakama PCL/ZnO različitog udjela ZnO a) PCL/ZnO - 0 b) PCL/ZnO - 0,003% c) PCL/ZnO - 0,005% i d) PCL/ZnO - 0,01%, povećanje 3000x



Slika 22. SEM mikrografije površine čeličnih pločica tretiranih stearinskom kiselinom s prevlakama PCL/ZnO različitog udjela ZnO a) PCL/ZnO - 0 b) PCL/ZnO - 0,003% c) PCL/ZnO - 0,005% i d) PCL/ZnO - 0,01%, povećanje 3000x

Na mikrografijama površine PCL i PCL/nano ZnO prevlaka na površini neobrađenog bakra vidljive su velike sferolitne strukture koje upućuju na značajne interakcije s neobrađenim metalom, bakrom. Porastom količine nanočestica rezultira povećanjem veličine sferolita**,** **Slika 23 b-d**.



Slika 23. SEM mikrografije površine bakrenih pločica s prevlakama PCL/ZnO različitog udjela ZnO a) PCL/ZnO - 0 b) PCL/ZnO - 0,003% c) PCL/ZnO - 0,005% i d) PCL/ZnO - 0,01%, povećanje 3000x

Iz prikaza na **Slici 23** gledajući oblik nukleusa vidi se da sferoliti nemaju oblik savršene kružnice već se preklapaju s drugim sferolitima, a razlog tome je nasumični položaj nukleusa na površini metala jer se rast sferolita zaustavlja udaranjem jednog rastućeg sferolita o drugi.

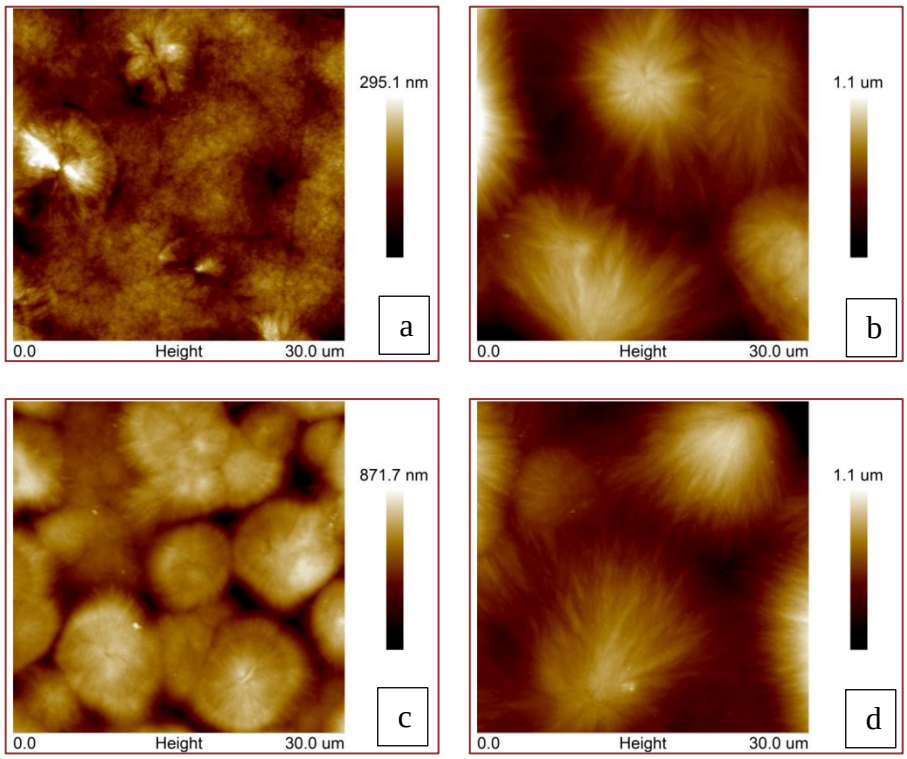
Na prikazima (c) čelika i bakra (**Slika 21** i **Slika 23**) vidljivo je da postoje praznine između sferolita te da imaju malo pravilniji oblik u odnosu na ostale sferolite iz (a), (b) i (d) prikaza. Upravo suprotan efekt uočen je kod (c) prikaza čelika tretiranog stearinskom kiselinom gdje su sferoliti gotovo dvostruko manji i izrazito ih je puno što ukazuje na puno veći broj nukleusa.

Sa svih SEM slika prikaza (a), (b) i (c) uočeno je da su veličine sferolita promjera od otprilike 10 μm do 20 μm dok su za prikaz (d) veće, od otprilike 15 μm i veće, iznimka je samo prikaz (c) čelika tretiranog stearinskom kiselinom kod kojeg su veličine sferolita manje 10 μm.

4.4. Rezultati mikroskopije atomskih sila (AFM)

Površina prevlaka PCL/ZnO nanesenih na pločice različitih metala istražena je primjenom mikroskopa atomskih sila (AFM). Princip metode sastoji se u pretraživanju površine uzorka pomoću oštre sonde (šiljka) pričvršćene za savitljivu podlogu pri čemu se mjere interakcije s površinom.

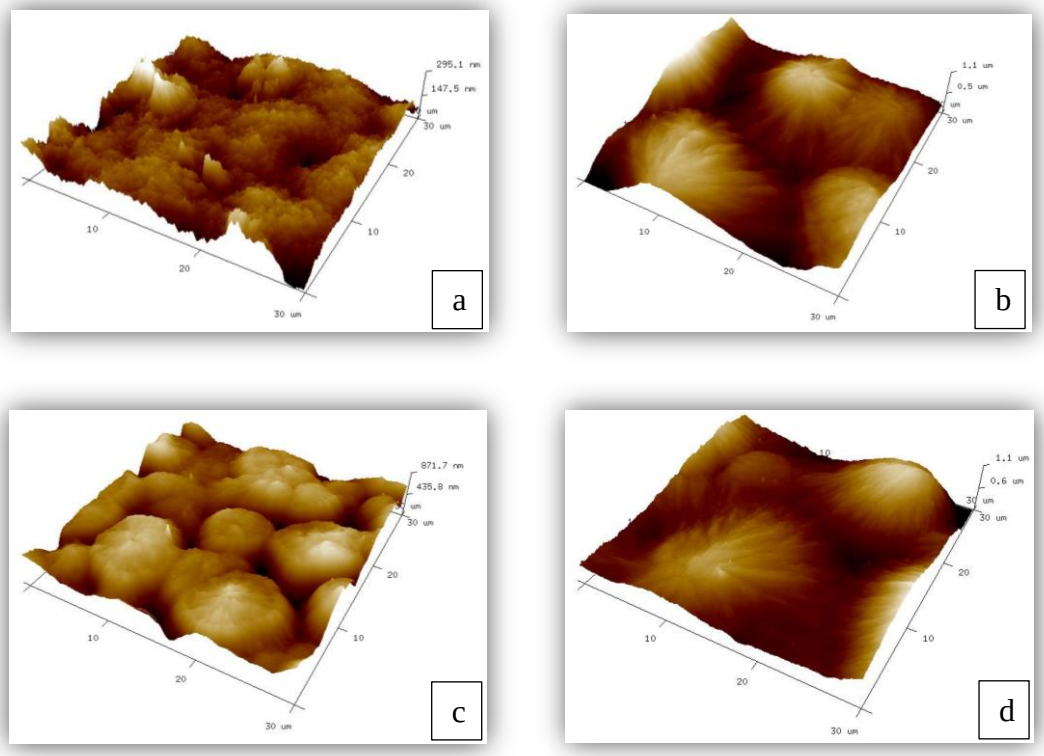
Tamnija mjesta na prikazu su „udubljenja“, a svjetlija mjesta su „izbočenja“. Na **slikama 24 i 25** prikazane su 2D slike i 3D topografske slike površine 30x30 μm^2 prevlake PCL/ZnO na površini čelika s različitim udjelom ZnO.



Slika 24. 2D AFM snimke visine kristalne morfologije na površini čelika s prevlakama PCL/ZnO različitog udjela ZnO a) PCL/ZnO - 0 b) PCL/ZnO - 0,003% c) PCL/ZnO - 0,005% i d) PCL/ZnO - 0,01%

Na **Slici 24**, 2D AFM prikaza za PCL matricu mjestimično su vidljivi okrugli kristalni sferoliti, veličine oko 9 μm sa velikim razmakom između dva sferolita. PCL matrica na površini čelika pokazuje mali broj sferolita što ukazuje na manju kristalnost matrice na površini čelika. PCL/ZnO prevlaka s 0,003% nano-ZnO na čeliku pokazuje velike sferolite veličine oko 20 μm. Dodatak 0,005% nano-ZnO rezultira većim brojem odvojenih sferolita, prstenastog oblika savijenih lamela. Dodatak veće količine nano-ZnO, 0,01% ponovo rezultira krupnim povezanim lamelarnim sfeolitima veličine oko 24 μm.

Na 3D AFM prikazu PCL matrice, **Slika 25a** vidljivi su pojedinačni grebeni koji odgovaraju sferolitima. Topografija ostatka površine predstavlja niz malih ispupčenja koji bi se mogli pripisati amorfnoj fazi matrice. PCL/ZnO prevlaka s 0,003% nanočestica ima jasno izražene lamele sferolita koji pokazuju periodičku promjenu visine, **Slika 25b**. 0,005% nanočestica rezultira znatno drugačijom topografijom površine, vidljivi su prstenasti sferoliti valjakastog oblika, **Slika 25c** a s 0,01% nastaju centralno ispupčeni grebeni većih sferolita.

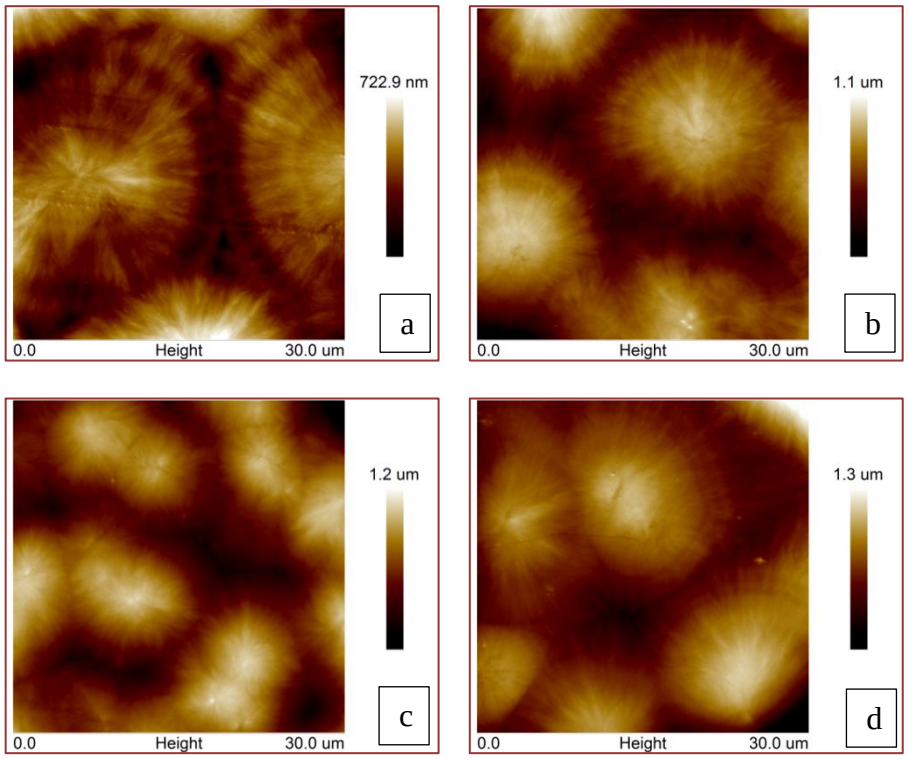


Slika 25. 3D AFM snimak površine čelika s prevlakama PCL/ZnO različitog udjela ZnO a) PCL/ZnO - 0 b) PCL/ZnO - 0,003% c) PCL/ZnO - 0,005% i d) PCL/ZnO - 0,01%

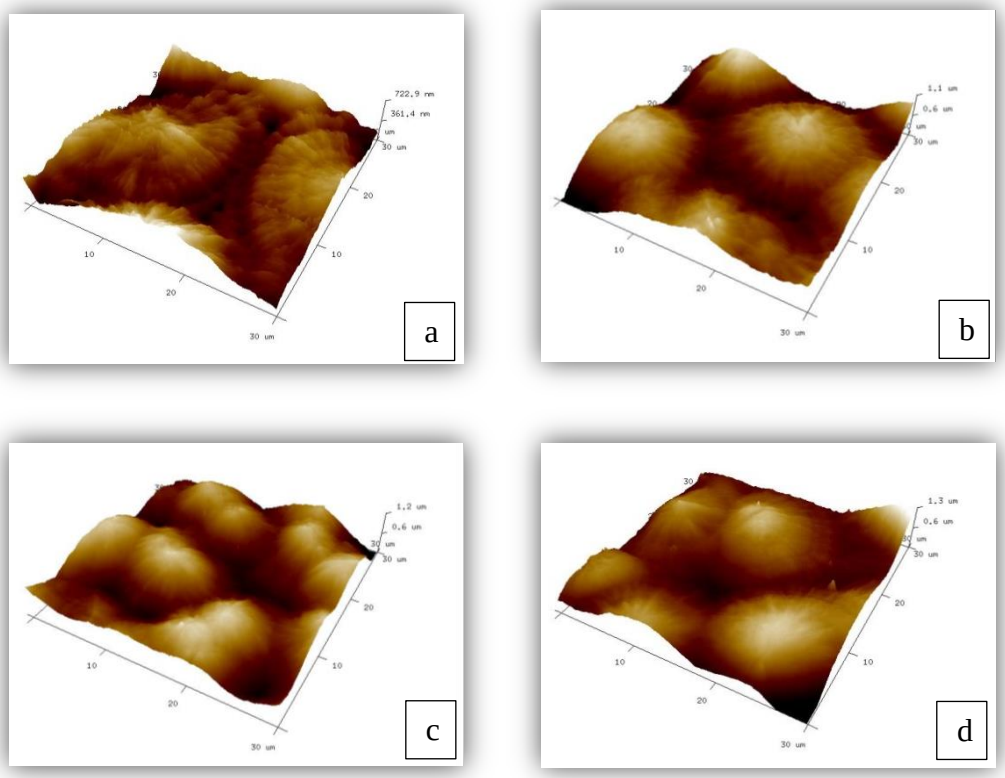
Na **Slikama 26 i 27** prikazane su 2D i 3D AFM snimke PCL/ZnO prevlaka s različitim udjelom nanočestica, na površini čelika prethodno tretiranoj sa stearinskom kiselinom. Morfologija PCL matrice se značajno mijenja u odnosu na prevlaku nanesenu na netretirani čelik, **Slika 26a**.

Sferoliti su oblika koncentričnih krugova koji se međusobno dodiruju a veličine su 30μm. 0,003% nanočestica u PCL matricu daje manje sferolite, veličine oko 22 μm dok 0,005% i 0,01% nanočestica rezultira manjim sferolitima također oblika koncentričnih krugova. 3D prikaz jasno pokazuje potpuno drugačiju topografiju površine PCL matrice, velike sferolite neujednačeno uvijenih lamela, **Slika 27a**. S porastom količine nanočestica nepravilna morfologija površine postupno postaje oblijih kontura, **Slika 27b-c** a sferoliti postaju brojniji i manji.

Ovi rezultati jasno upućuju na različitu adheziju prevlake PCL i PCL/ZnO na površinu netretiranog i stearinskom kiselinom tretiranog čelika. Evidentno je da obrada površine poboljšava interakcije s prevlakom što ima za posljedicu veći broj sferolita odnosno značajniju kristalnost PCL-a.



Slika 26. 2D AFM snimke visine kristalne morfologije na površini čelika tretiranog stearinskom kiselinom s prevlakama PCL/ZnO različitog udjela ZnO a) PCL/ZnO - 0 b) PCL/ZnO - 0,003% c) PCL/ZnO - 0,005% i d) PCL/ZnO - 0,01%



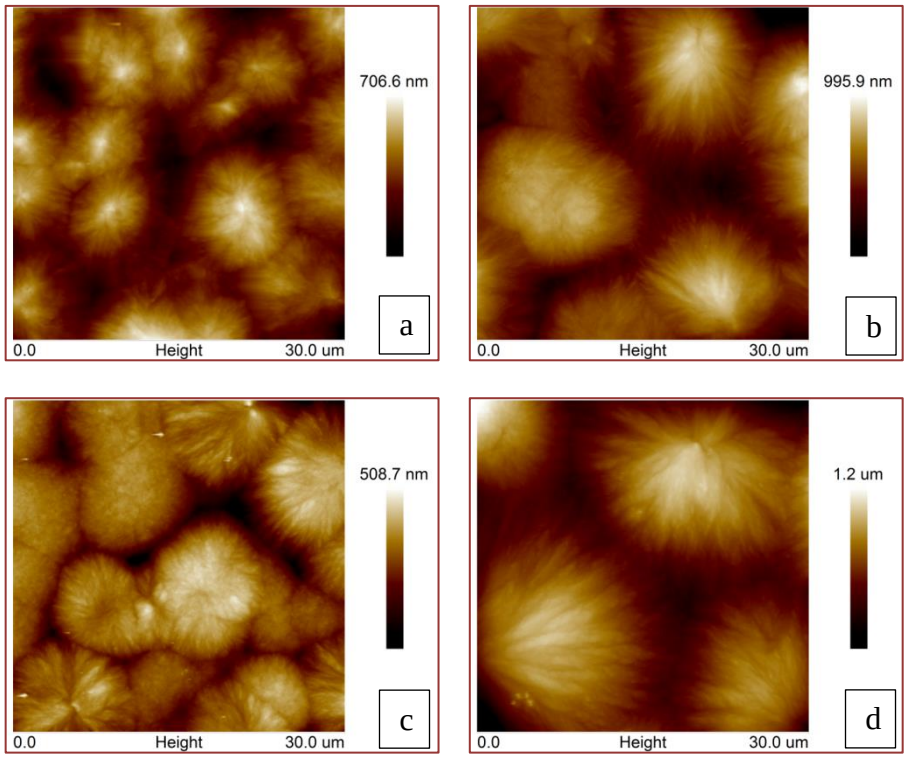
Slika 27. 3D AFM snimak površine čelika tretiranog stearinskom kiselinom s prevlakama PCL/ZnO različitog udjela ZnO a) PCL/ZnO - 0 b) PCL/ZnO - 0,003% c) PCL/ZnO - 0,005% i d) PCL/ZnO - 0,01%

Na **Slici 28 i 29** dan je 2 D i 3D AFM prikaz PCL i PCL/ZnO prevlaka s različitim udjelom nanočestica ZnO na površini bakra.

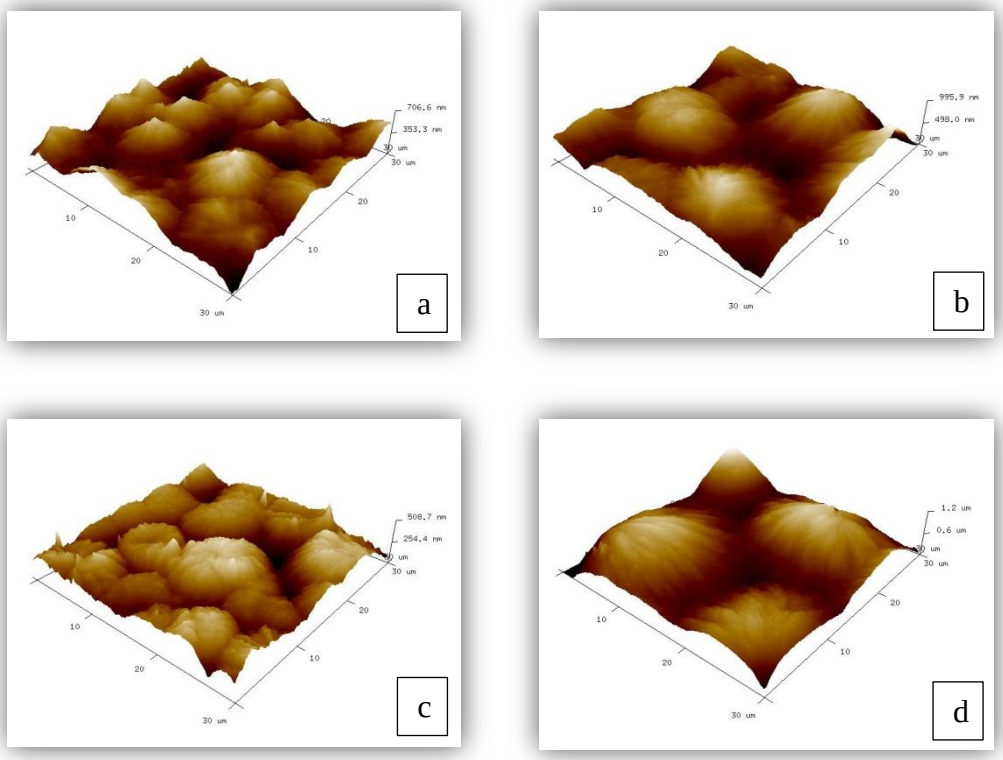
Morfologija PCL/ZnO prevlaka na bakru znatno se razlikuje u odnosu na čelik. PCL matrica ima veliki broj međusobno odvojenih manjih sferolita različitih veličina od oko 6 μm do 20 μm, **Slika 28b.** Dodatak 0,003% nano-ZnO, **Slika 28b** rezultira većim sferolitima lamelarne strukture različitih veličina od oko 10 do 12μm.

Porast količine nano-ZnO, 0,005%, rezultira manjim sferolitima drugačije strukture koji se međusobno odvajaju **Slika 28c**. Daljnjim porastom količine nanočestica sferoliti se povećavaju, **Slika 28d**. 3D topografija površine mijenja se od šiljastih grebena sferolita kod PCL matrice, **Slika 29a**, do ujednačenih grebena lamelarne strukture **Slika 29b i c** te ponovo kod 0,005% nano-ZnO nastajanja prstenastih sferolita valjkastog oblika.

Obrada bakrene pločice stearinskom kiselinom također značajno mijenja morfologiju PCL i PCL/ZnO prevlaka, **Slika 29**. Kod PCL prevlake vidljiv je veći broj lamelarnih sferolita.



Slika 28. 2D AFM snimke visine kristalne morfologije na površini bakra s prevlakama PCL/ZnO različitog udjela ZnO a) PCL/ZnO - 0 b) PCL/ZnO - 0,003% c) PCL/ZnO - 0,005% i d) PCL/ZnO - 0,01%

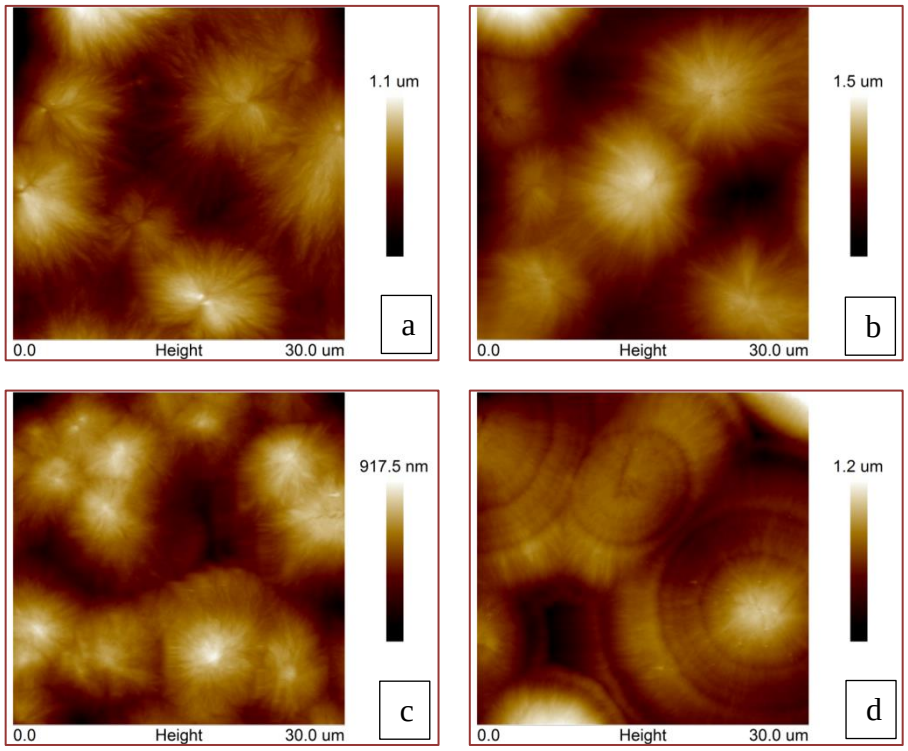


Slika 29. 3D AFM snimak površine bakra s prevlakama PCL/ZnO različitog udjela ZnO a) PCL/ZnO - 0 b) PCL/ZnO - 0,003% c) PCL/ZnO - 0,005% i d) PCL/ZnO - 0,01%

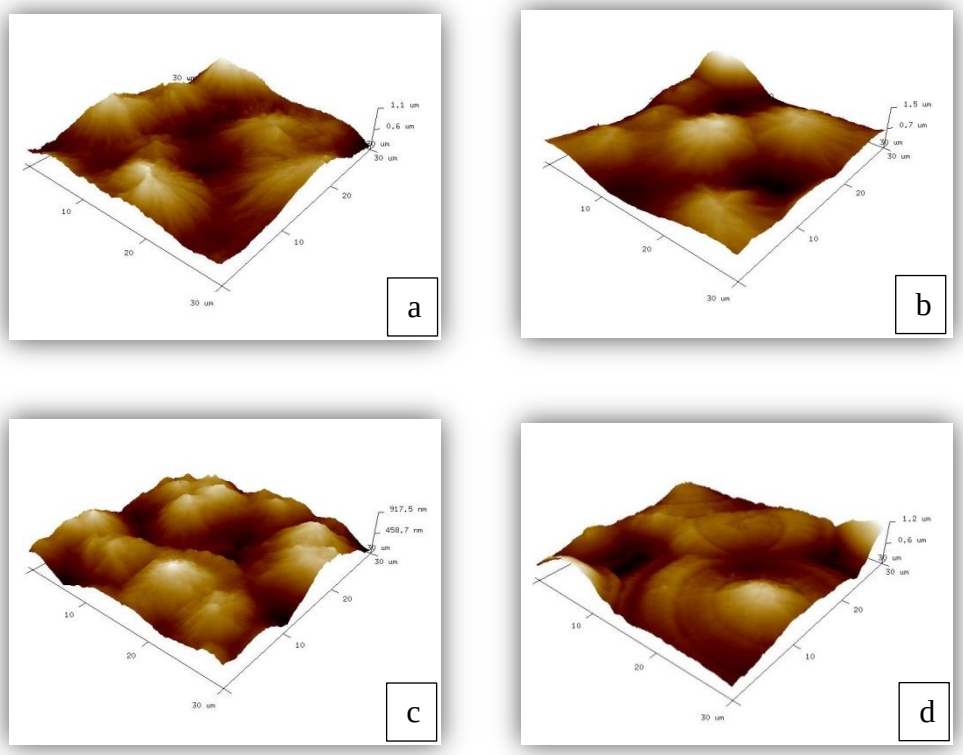
Dodatak manje količine nanočestica; 0,003% **Slika 29b,** ne mijenja značajno veličinu sferolita koje su nešto jednoličnije strukture.

Dodatkom 0,005% nano-ZnO, **Slika 29c**, nastaje veliki broj nakupina sitnih sferolita veličine 4-6 μm. Veća količina nano-ZnO **Slika 29d**, rezultira velikim čvrsto spojenim sferolitima koncentričnih lamela veličine oko 21μm.

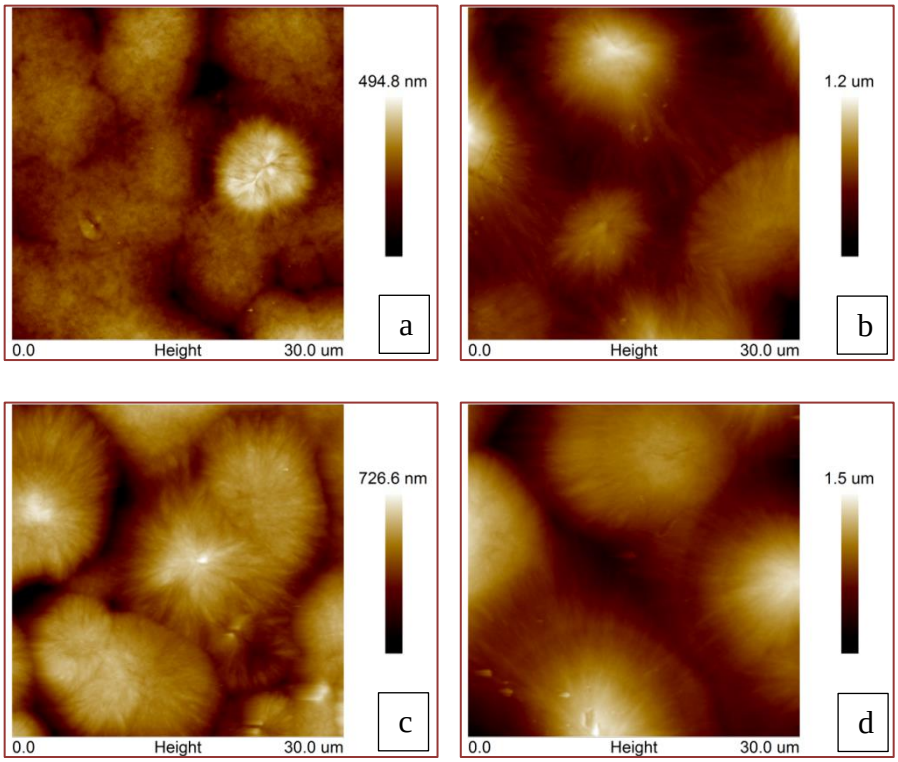
3D AFM prikaz PCL-a, **Slika 30a** pokazuje topografiju šiljastih oštrih grebena. Manja količina nano-ZnO daje ujednačene lamelarne grebene, **Slika30b**. Ponovo, 0,005% nanočestica rezultira nastajanjem velikog broja prstenastih sferolita valjkastog oblika. Veći udio punila, 0,01% rezultira velikim sferolitima čvrsto spojenih koncentričnih lamela, **Slika 30d**.



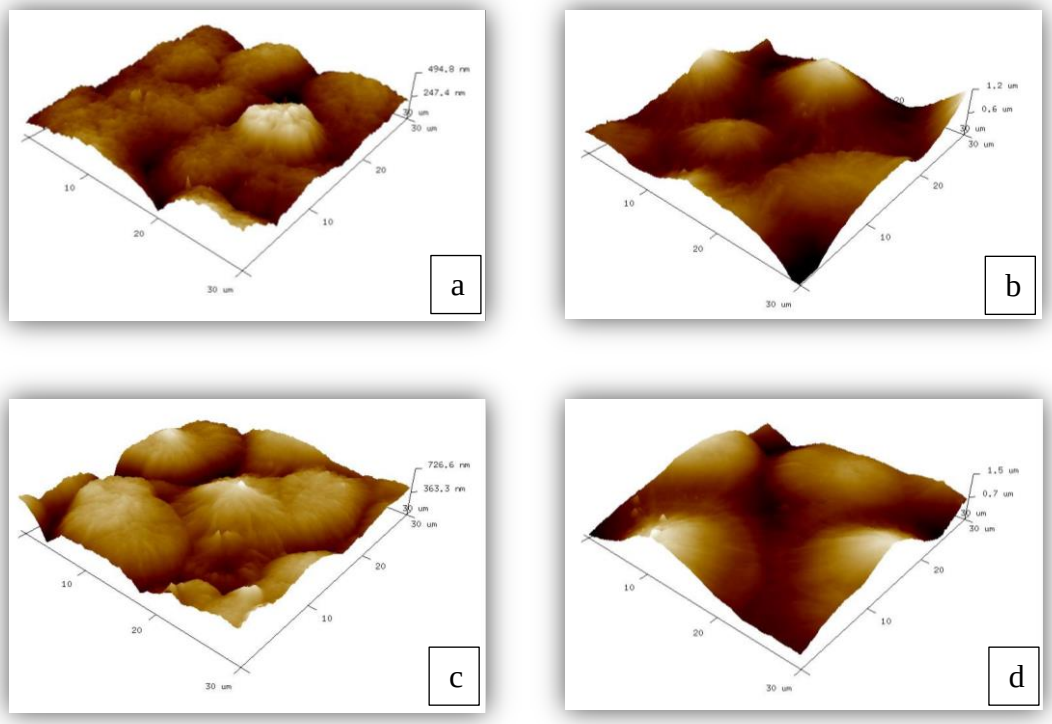
Slika 30. 2D AFM snimke visine kristalne morfologije na površini bakra tretiranog stearinskom kiselinom s prevlakama PCL/ZnO različitog udjela ZnO a) PCL/ZnO - 0 b) PCL/ZnO - 0,003% c) PCL/ZnO - 0,005% i d) PCL/ZnO - 0,01%



Slika 31. 3D AFM snimak površine bakra tretiranog stearinskom kiselinom s prevlakama PCL/ZnO različitog udjela ZnO a) PCL/ZnO - 0 b) PCL/ZnO - 0,003% c) PCL/ZnO - 0,005% i d) PCL/ZnO - 0,01%



Slika 32. 2D AFM snimke visine kristalne morfologije na površini aluminija s prevlakama PCL/ZnO različitog udjela ZnO a) PCL/ZnO - 0 b) PCL/ZnO - 0,003% c) PCL/ZnO - 0,005% i d) PCL/ZnO - 0,01%

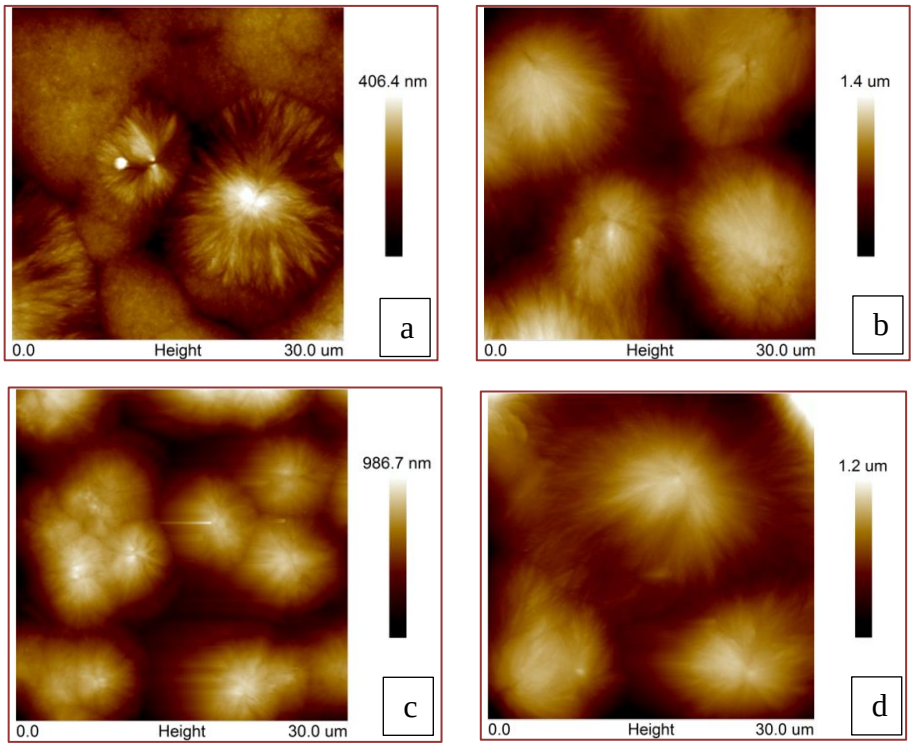


Slika 33. 3D AFM snimak površine aluminija s prevlakama PCL/ZnO različitog udjela ZnO a) PCL/ZnO - 0 b) PCL/ZnO - 0,003% c) PCL/ZnO - 0,005% i d) PCL/ZnO - 0,01%

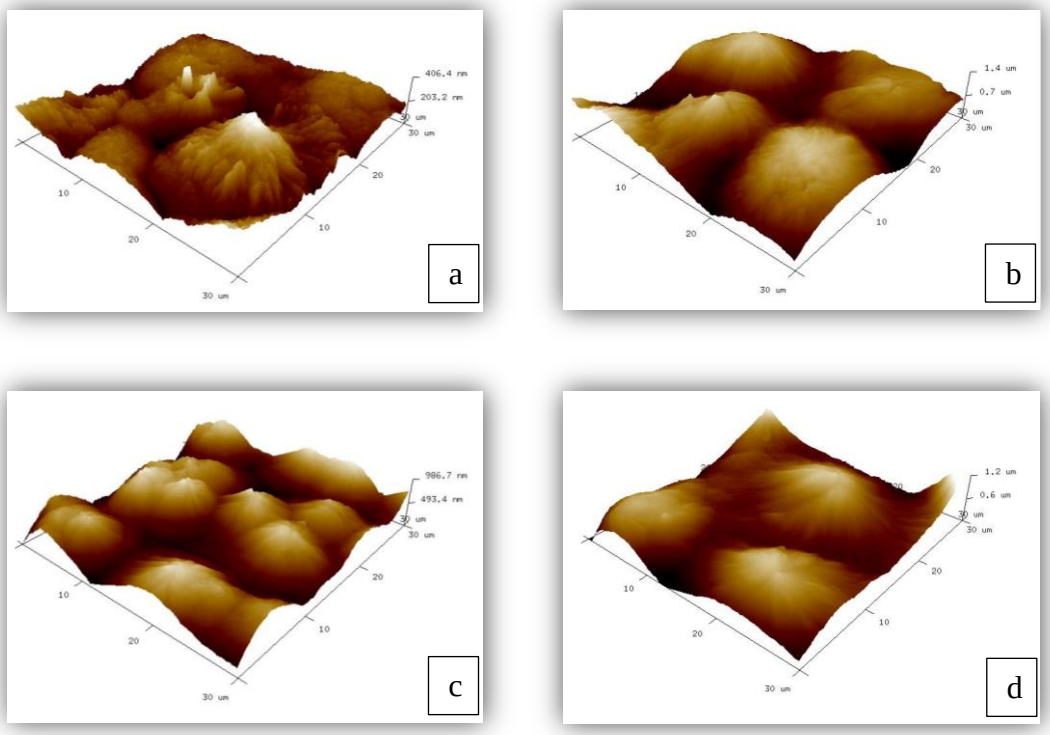
Na **Slici 32 i 33** prikazane su 2D i 3D AFM snimke površine PCL i PCL/ZnO prevlaka na površini aluminija. PCL matrica na površini aluminija pobnaša se slično kao i na površini čelika, na površini su vidljivi pojedinačni sferoliti veličine oko 8 μm. Dodatak manje količine nano-ZnO rezultiraju razdvojenim manjim šiljastim lamelarnim sferolitima veličine od 8μ do 15μm. 0,005% nano-ZnO stvara veći broj lamelarnih sferolita veličine od 8μ do 15μ dok 0,01% nanočestica daje jednolike lamelarne sferolite veličine oko 15μm.

Stearatom obrađeni aluminij daje ponovo drugačiju morfologiju površine. Kod PCL matrice uočava se veći broj šiljastih sferolita ali manji broj nego kod obrađenog čelika, **Slika 34a**. 0,003% nano-ZnO u PCL matrici rezultira razdvojenim sferolitima jednolike izmjene lamela, veličine 8 do 10μm **Slika 34b**. 0,005% inicira nastajanje velikog broja nakupina manjih sferolita **Slika 34c** dok veći udio nanočestica rezultira većim sferolitima veličine oko 20μm **Slika 34d**.

Na 3D AFM prikazima vidljiv je veći udio većih sferolita u PCL matrici **Slika 35a**, te jednolika sferolitna struktura kompozitne prevlake s 0,003% nanočestica **Slika 35b**. 0,005%



Slika 34. 2D AFM snimke visine kristalne morfologije na površini aluminija tretiranog stearinskom kiselinom s prevlakama PCL/ZnO različitog udjela ZnO a) PCL/ZnO - 0 b) PCL/ZnO - 0,003% c) PCL/ZnO - 0,005% i d) PCL/ZnO - 0,01%



Slika 35. 3D AFM snimak površine aluminija tretiranog stearinskom kiselinom s prevlakama PCL/ZnO različitog udjela ZnO a) PCL/ZnO - 0 b) PCL/ZnO - 0,003% c) PCL/ZnO - 0,005% i d) PCL/ZnO - 0,01%

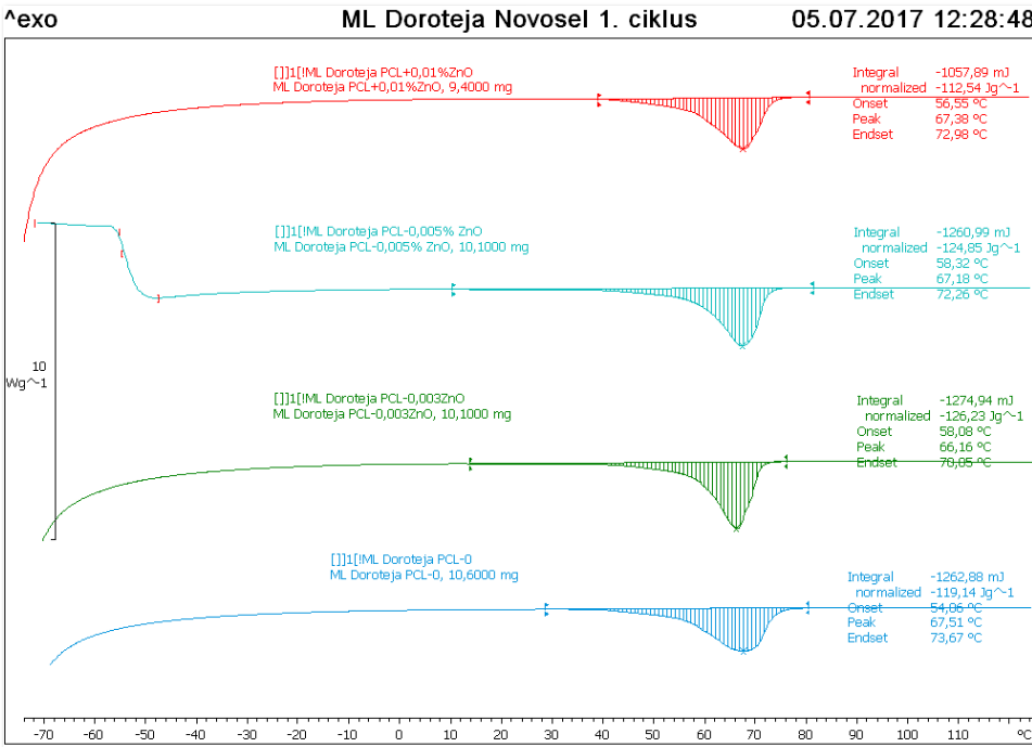
punila rezultira kristalnom strukturom većeg broja nakupina malih sferolita, **Slika 35c**, dok s 0,01% nastaju veliki lamelarni sferoliti, **Slika 35d**.

Vidljivo je da obrada površine metala stearinskom kiselinom utječe na morfologiju i topografiju površine odnosno doprinosi porastu interakcija između prevlake i metala. Dobiveni rezultati ukazuju na nukleacijski učinak nano čestica ZnO u PCL matrici i optimalnoj količini punila od 0,005%.

4.5. Rezultati diferencijalne pretražne kalorimetrije (DSC)

U nastavku rada provedena su ispitivanja toplinskih svojstava primjenom diferencijalne pretražne kalorimetrije i termogravimetrijske analize filmova PCL matrice i PCL/ZnO nanokompozita s različitim udjelom punila.

Usporedne krivulje dobivene u 1. i 2. ciklusu zagrijavanja i u ciklusu hlađenja prikazane su na **Slikama 36 – 38** a vrijednosti značajki očitane iz termograma dane su u **Tablicama 9 - 11**.



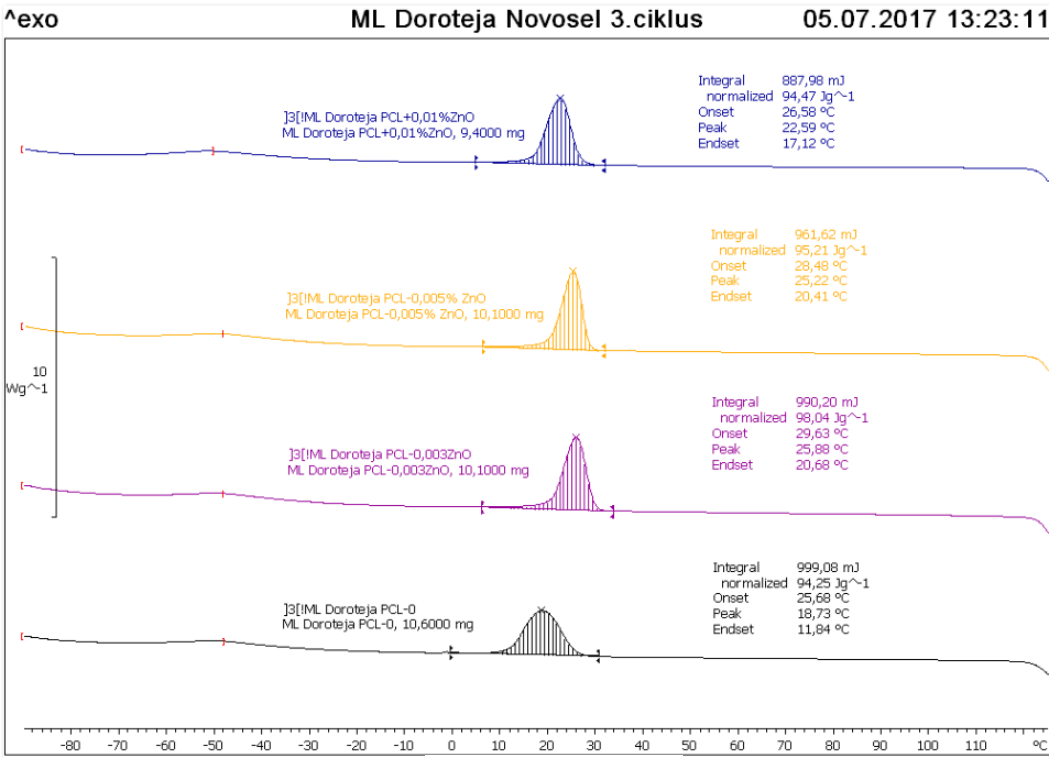
Temperatura, °C

Slika 36. Usporedne DSC krivulje 1. ciklusa zagrijavanja PCL/ZnO nanokompozita s različitim udjelom nano-ZnO

Tablica 9. Vrijednosti značajki očitane iz DSC krivulja, Slika 36

Kompozit	T_m /°C	ΔH_{norm} /Jg^{-1}
PCL-0	67,51	119,14
PCL+ZnO -0,003%	66,16	126,23
PCL+ZnO-0,005%	67,18	124,85
PCL+ZnO-0,010%	67,38	112,54

U 1. ciklusu zagrijavanja nisu vidljive značajne promjene temperature taljenja PCL-a s porastom količine nano-ZnO čestica, **Tablica 9**. Dodatak manje količine nanočestica rezultira porastom entalpije taljenja što ukazuje na veći udio kristalne strukture koja je posljedica nukleacijskog učinka punila. Dodatak 0,01% nanočestica rezultira sniženjem Tm vrijednosti što upućuje na agregiranje čestica i na taj način smanjenog nukleacijskog djelovanja punila.



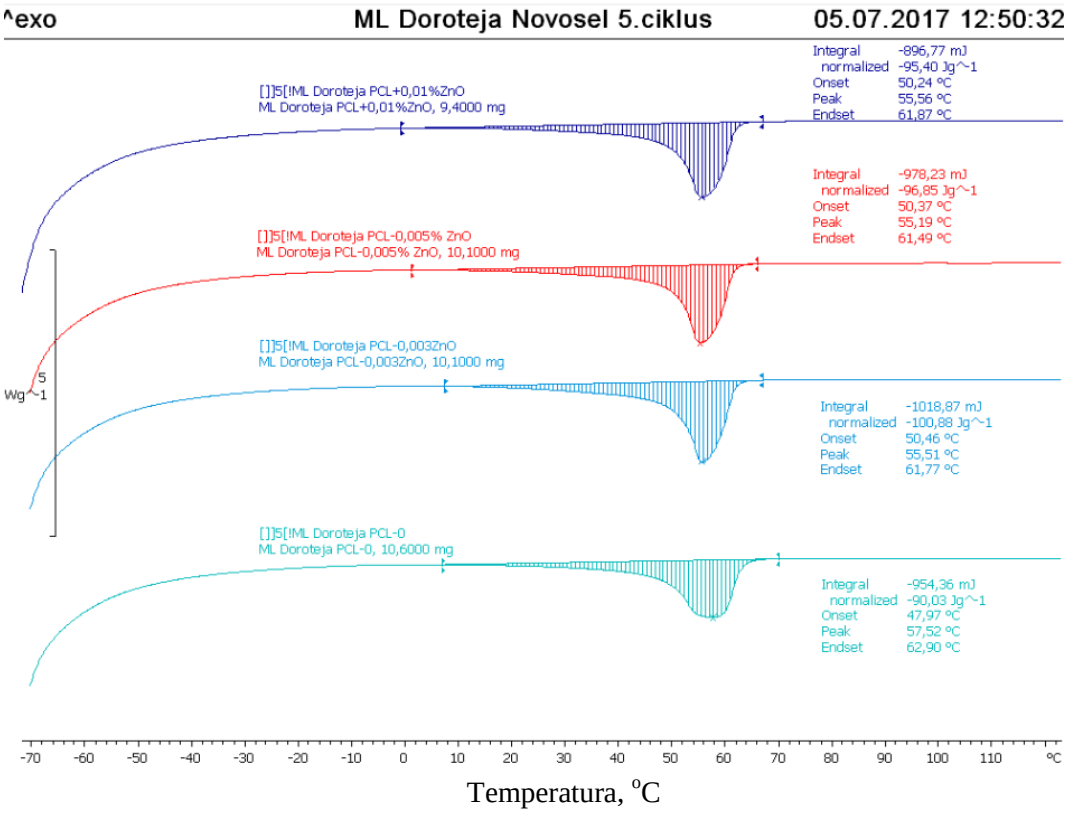
Temperatura, °C

Slika 37. Usporedne DSC krivulje ciklusa hlađenja PCL/ZnO nanokompozita s različitim udjelom nano-ZnO

Tablica 10. Vrijednosti značajki očitane iz DSC krivulja, Slika 37

Kompozit	T_c /°C	ΔH_{norm} /Jg^{-1}
PCL-0	18,73	94,25
PCL+ZnO -0,003%	25,88	98,04
PCL+ZnO-0,005%	25,22	95,21
PCL+ZnO-0,010%	22,59	94,47

Tijekom ciklusa hlađenja vidljiv je značajan porast temperature kristalizacije dodatkom punila što ukazuje na bržu kristalizaciju i nukleacijsko djelovanje nanoZnO čestica. Vrijednosti entalpija kristalizacije ne mijenjaju se značajno.



Slika 38. Usporedne DSC krivulje 2. ciklusa zagrijavanja PCL/ZnO nanokompozita s različitim udjelom nano-ZnO

Tablica 11. Vrijednosti značajki očitane iz DSC krivulja, Slika 38

Kompozit	T_m / ^oC	$\Delta H_m/Jg^{-1}$
PCL-0	57,52	90,03
PCL+ZnO -0,003%	55,51	100,88
PCL+ZnO-0,005%	55,19	96,85
PCL+ZnO-0,010%	55,56	95,40

T_c – temperatura kristalizacije
T_m – temperatura taljenja

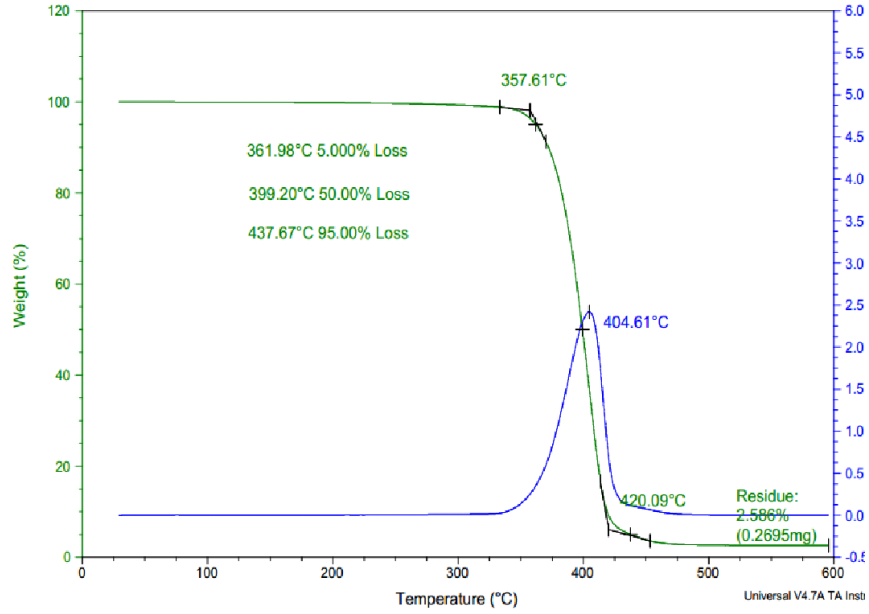
U 2. ciklusu zagrijavanja nakon što su se prevlake rekristalizirale dolazi do pomaka tališta prema nižim temperaturama što upućuje na nastajnje manje stabilnih kristalnih struktura i ubrzavanje kristalizacije dodatkom punila. Značajan porast entalpije taljenja ukazuje na veći udio kristalne strukture dodatkom punila i nukleacijski učinak.

4.6. Rezultati termogravimetrijske analize (TGA)

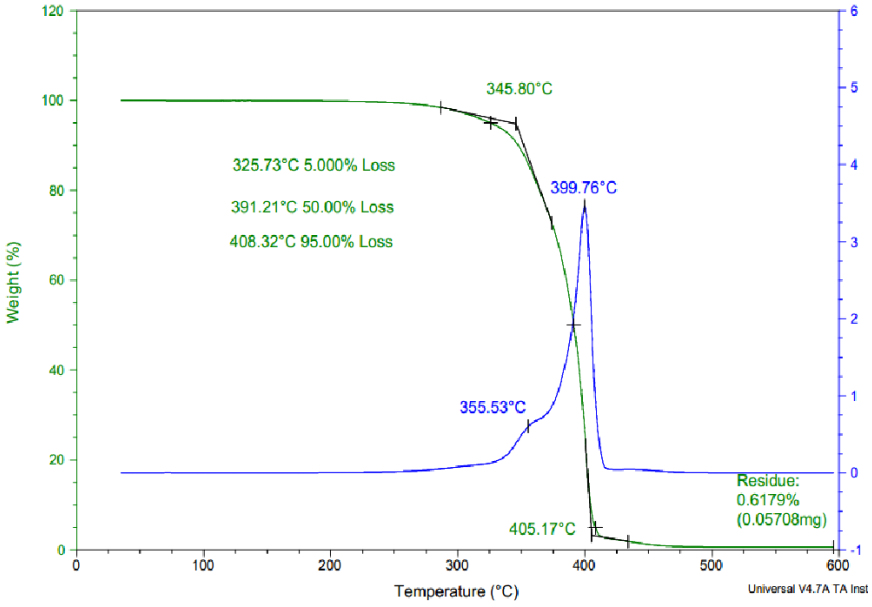
Termogravimetrijska analiza PCL matrice i PCL/ZnO nanokompozita provedena je kako bi se ispitala toplinska postojnost materijala te utvrdio mogući utjecaj dodatka nanoZnO na toplinsku postojanost.

Ispitivanja termogravimetrijskom analizom provedena su u struji dušika. Kada se polimeri zagrijavaju u struji dušika oni mogu depolimerizirati ili karbonizirati.[27]Vrijednosti očitane iz TG i DTG krivulja za PCL i PCL/ZnO prikazane su u **Tablici 12**.

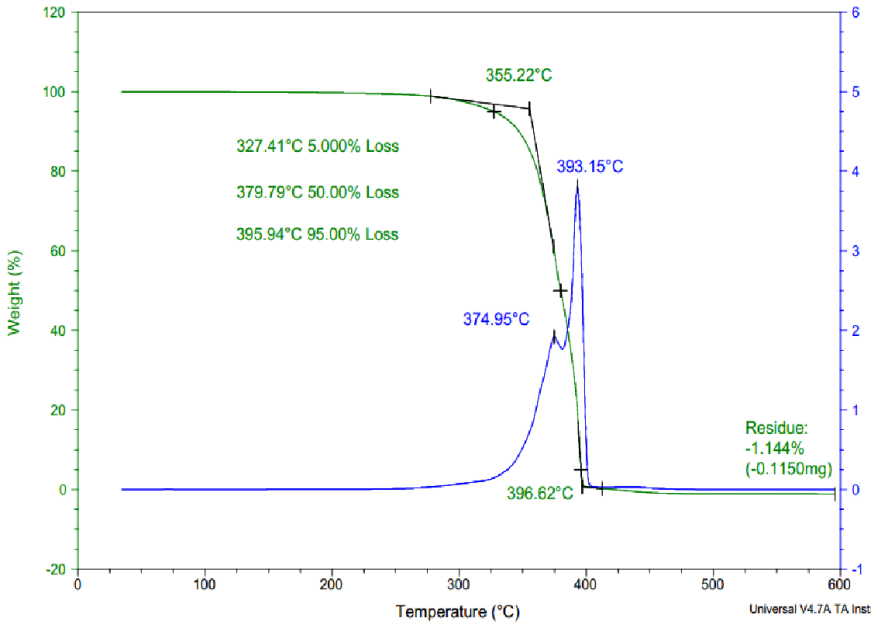
Iz rezultata je vidljivo da se PCL razgrađuje u jednom stupnju u uskom području temperatura (**Slika 39**) dok razgradnja nanokompozita s manjim udjelom nanočestica postupno prelazi u dvostupnjevitu razgradnju, **Slika 40 i 41**. Daljnjim porastom količine punila u nanokompozitu s 0,01% nano-ZnO razgradnja se odvija u jednom stupnju, **Slika 42**. Dobiveni rezultati ukazuju na značajne interakcije nanoZnO punila i PCL matrice. Kad je prisutna mala količina nanočestica punilo se jednoliko raspodjeljuje u matrici i interakcije su značajne. Međutim, porastom količine nanopunila postupno dolazi do agregacije čestica što rezultira slabijim interakcijama između faza i u konačnici nastajanju slabih mjesta u strukturi.



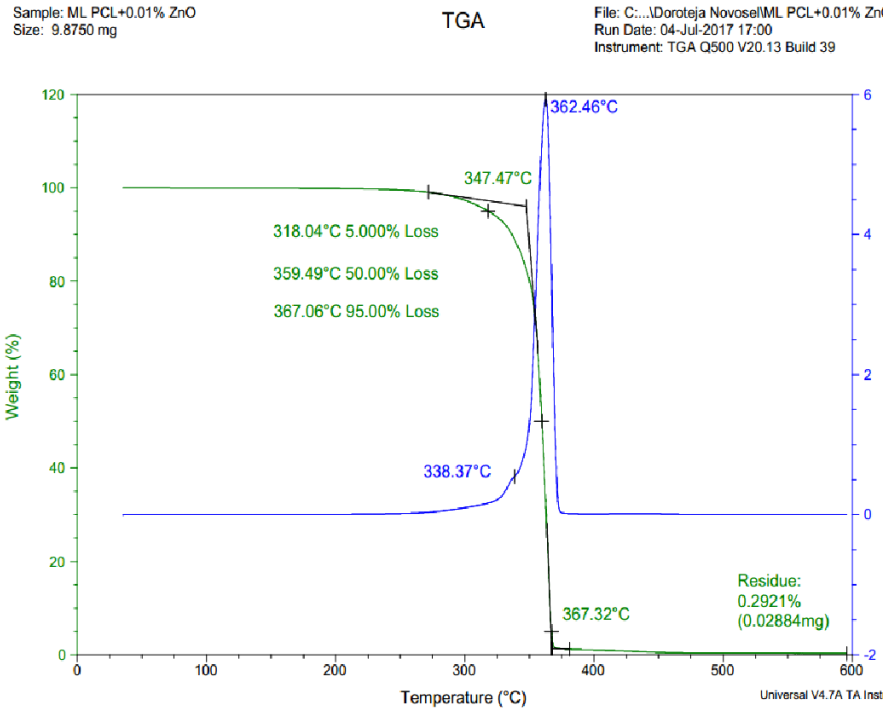
Slika 39. TG i DTG krivulja PCL matrice



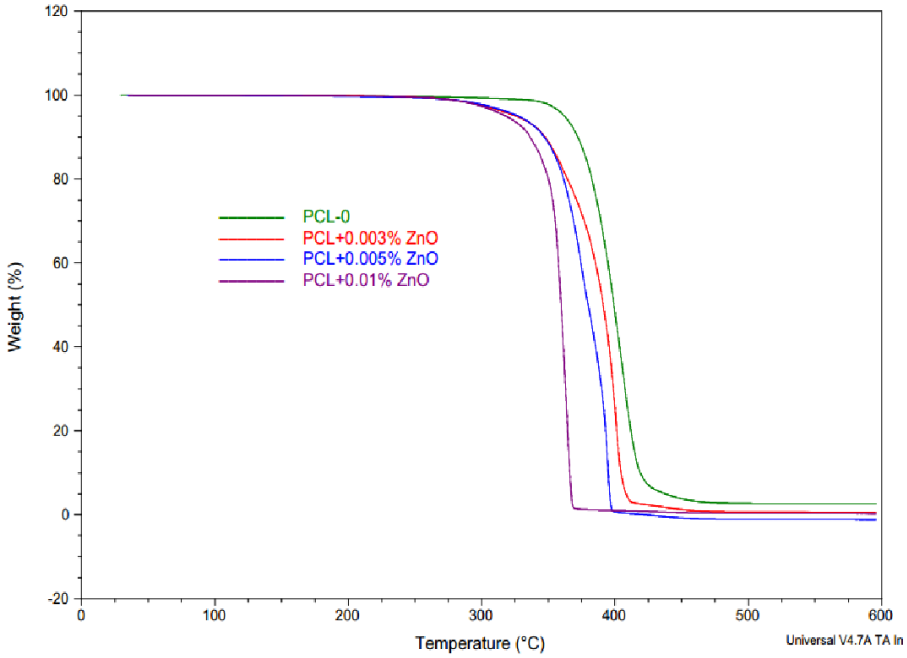
Slika 40. TG i DTG krivulja PCL/ZnO s 0,003% nano-ZnO



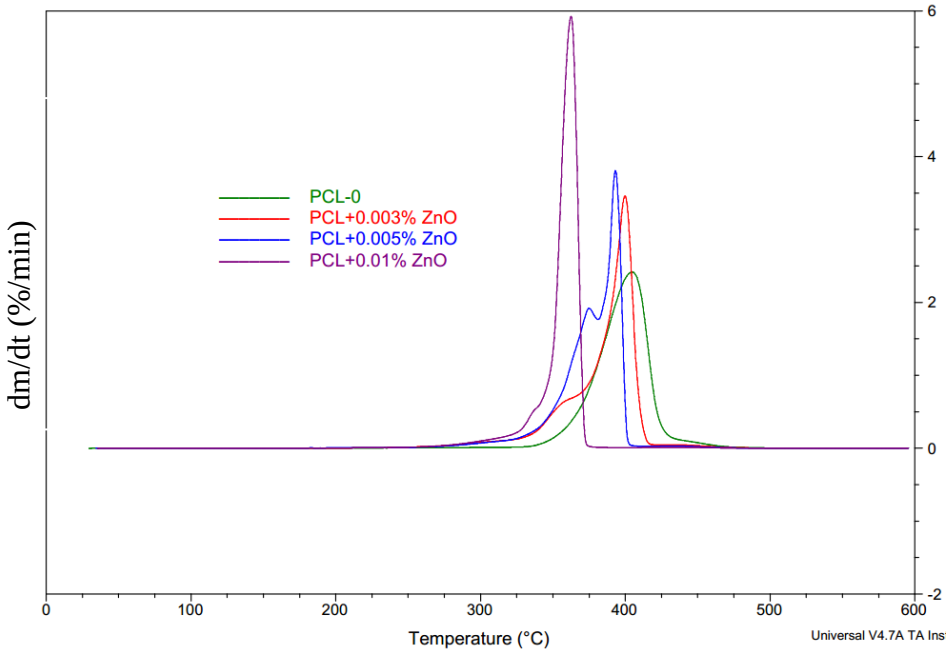
Slika 41. TG i DTG krivulja PCL/ZnO s 0,005% nano-ZnO



Slika 42. TG i DTG krivulja PCL/ZnO s 0,01% nano-ZnO



Slika 43. Usporedne TG krivulje PCL/ZnO nanokompozita s različitim udjelom nano-ZnO



Slika 44. Usporedne DTG krivulje PCL/ZnO nanokompozita s različitim udjelom nano-ZnO

Tablica 12. Vrijednosti značajki očitane iz TG i DTG krivulja PCL/ZnO nanokompozita

	TG				DTG	
Kompozit	**T_5/°C**	**T_{50}/°C**	**T_{95}/°C**	**ostatak/%**	**T_{max1}/°C**	**T_{max2}/°C**
PCL-0	361,9	399,2	437,7	2,5860	/	404,6
PCL+ZnO-0,003%	325,7	391,2	408,3	0,6179	355,5	399,7
PCL+ZnO-0,005%	327,4	379,8	395,9	0	374,9	393,1
PCL+ZnO-0,010%	318,0	359,5	367,1	0,2921	338,4	362,5

T_5 – temperatura na kojoj se razgradi 5% ukupnog uzorka

T_{50} – temperatura na kojoj se razgradi 50% ukupnog uzorka

T_{95} – temperatura na kojoj se razgradi 95% ukupnog uzorka

T_{max1} – temperatura maksimuma prvog pika (ZnO)

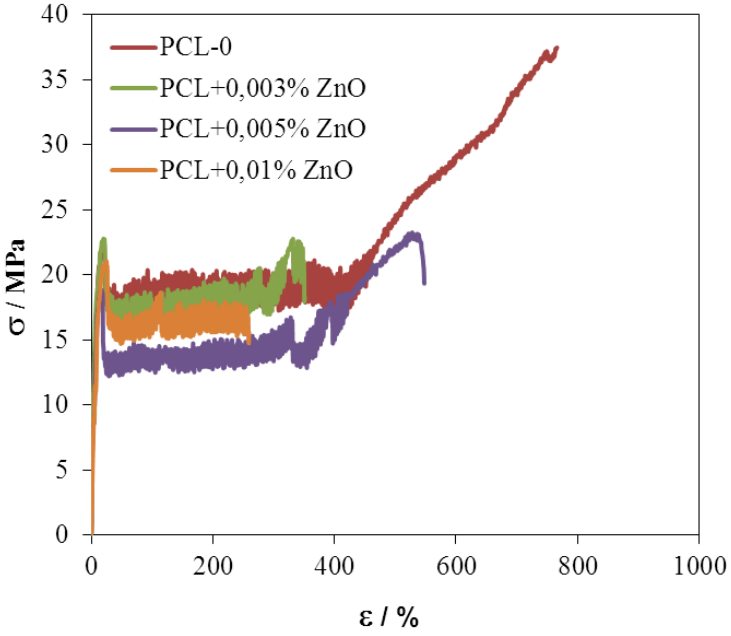
T_{max2} – temperatura maksimuma drugog pika (PCL)

Ostatak – količina uzorka koja se nije razgradila

Pomak vrijednosti početne temperature razgradnje izražene kao T_5 (temperatura kod koje se razgradi 5% materijala), temperature kod koje se razgradi 50% i 95 % materijala, T_{50} i T_{95} prema nižim temperaturama u odnosu na PCL matricu, **Tablica 12** jasno ukazuje na sniženje toplinske postojanosti. Zanimljivo je da su količine punila vrlo male a utjecaj je izrazit. Na **Slici 43 i 44** dane su usporedne TG i DTG krivulje PCL matrice i nanokompozita PCL/ZnO i jasno je vidljivo značajno sniženje toplinske postojanosti dodatkom male količine punila.

4.7. Rezultati mehaničkih svojstava

U nastavku su provedena ispitivanja mehaničkih svojstava kako bi se dobio bolji uvid utjecaja nanočestica na svojstva PCL-a. Općenito su mehanička svojstva kompozita uvjetovana stupnjem kristalnosti polimera, njegovom morfologijom i svojstvima međupovršine. Na **Slici 45** prikazane su usporedne krivulje PCL i PCL/ZnO nanokompozita U **Tablici 13** su dane vrijednosti značajki (rasteznog modula, prekidne čvrstoće, prekidnog istezanja i rada) očitane iz krivulja.



Slika 45. Usporedne krivulje naprezanje-istezanje PCL/ZnO nanokompozita s različitim udjelom nano-ZnO

Tablica 13. Vrijednosti značajki očitane iz krivulja naprezanje istezanje PCL/ZnO nanokompozita s različitim udjelom nano-ZnO

Kompozit	σ_b **, MPa**	ε_b **, %**	***E*, MPa**	***W*, Nm**
PCL-0	32,1 ± 7,3	805,15 ± 59,2	332,08 ± 44,8	48,9 ± 6,8
PCL+ZnO-0,003%	21,7 ± 9,3	454,6 ± 17,4	343,3 ± 27,5	1,16 ± 0,3
PCL+ZnO-0,005%	19,3 ± 4,7	362,7 ± 18,7	664,6 ± 31,4	0,74 ± 0,1
PCL+ZnO-0,010%	15,6 ± 8,3	259,4 ± 13,2	122,4 ± 18,7	0,55 ± 0,2

PCL ima nisku vrijednost prekidne čvrstoće, ali visoku vrijednost prekidnog istezanja, što znači da je to slab, ali rastezljiv materijal. Visoka vrijednost rada potrebnog da dođe do kidanja epruvete ukazuje na njegovu žilavost, dok niska vrijednost modula elastičnosti znači da je PCL mekan materijal. Također, PCL ima jasno izraženu granicu razvlačenja (područje u kojem materijal prelazi iz područja elastične u područje plastične deformacije).

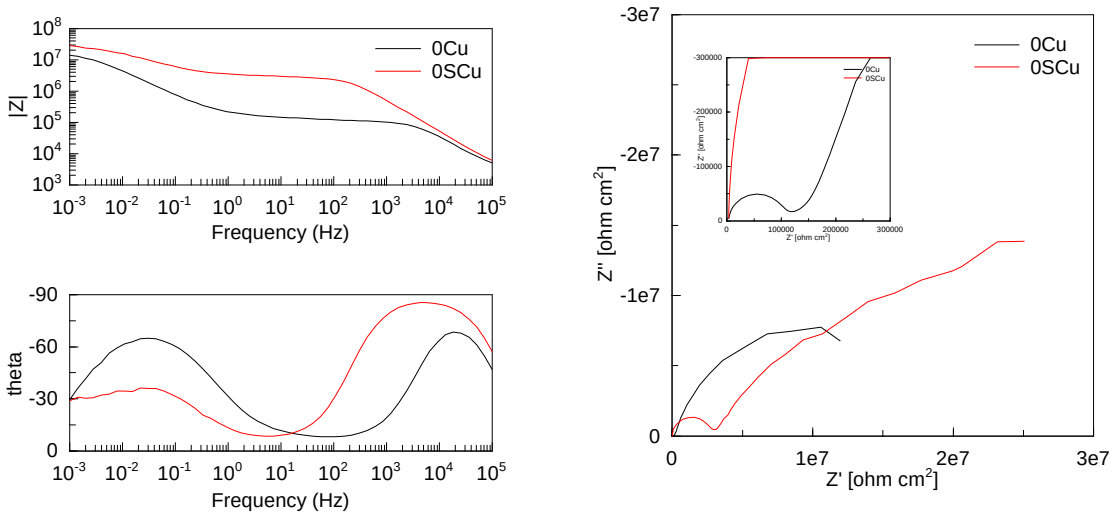
Dodatkom nanoZnO punila u PCL matricu dolazi do sniženja vrijednosti prekidne čvrstoće i isteznja uz sniženje žilavosti materijala odnosno sniženje vrijednosti rada.

4.8. Rezultati elektrokemijske impedancijske spektroskopije

U ovom radu provedena su elektrokemijska mjerenja elektrokemijske impedancijske spektroskopije, a dobiveni rezultati prikazani su na **Slikama 45 – 54**.

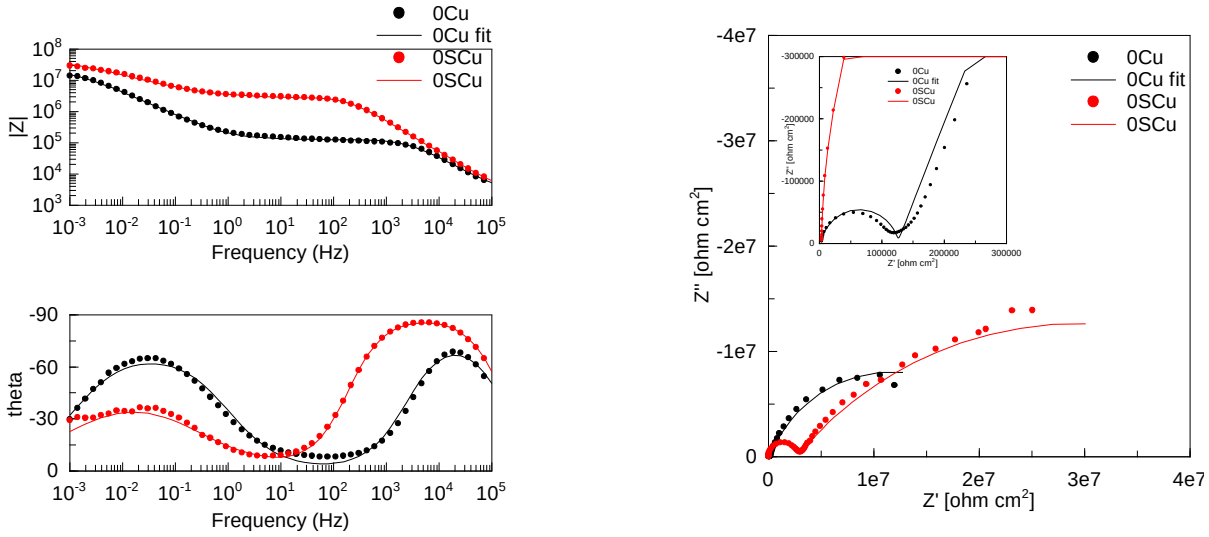
Ispitivanje elektrokemijske impedancijske spektroskopije napravljena su za sva tri tipa metala: čelik, bakar i aluminij, no kako rezultati za pojedine uzorke čelika i aluminija nisu nikako bili usporedivi, dani su samo grafovi za bakar.

EIS – utjecaj stearinske kiseline

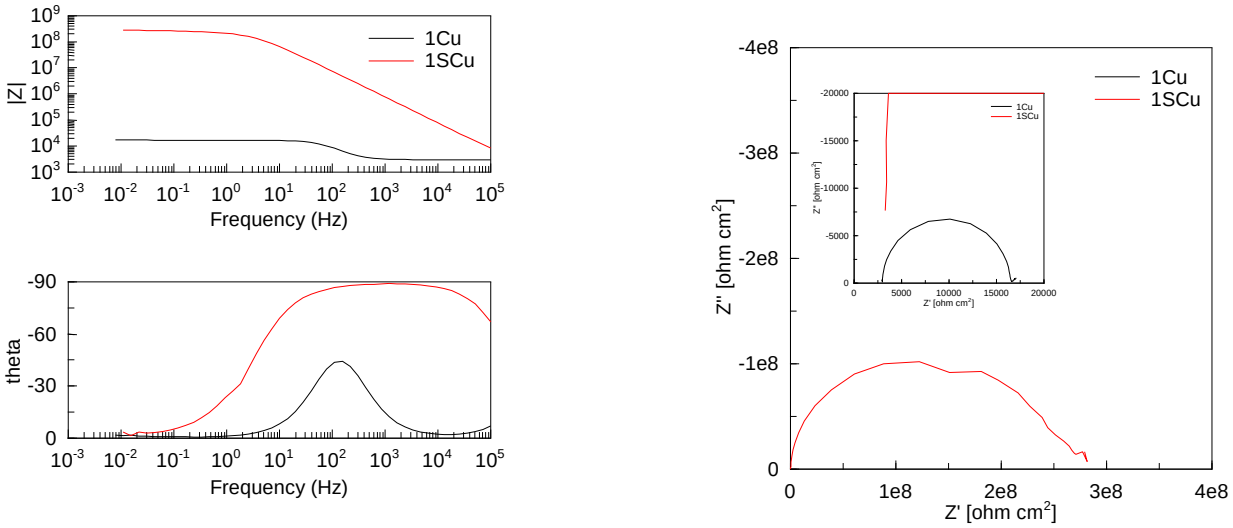


Slika 45. Nyquist i Bode eksperimentalni dijagram za pločice bakra i bakra tretiranog stearinskom kiselinom s prevlakom PCL-0

Iz rezultata elektrokemijskih ispitivanja (**Tablica 14**) može se zaključiti da je obradom površine metala stearinskom kiselinom uzorak postao otporniji na koroziju odnosno oksidaciju budući da tada sadrži manji broj pora što je vidljivo po porastu vrijednosti R_{po} za bakar u odnosu na R_{po} za bakar tretiran stearinskom kiselinom s tim da 2Cu ima najveći maksimum na Bode dijagramu (**Slika 54**) i vrijednost R_{po} = 4.88E+07 Ω cm^2 što je karakteristično za dobre pasivne filmove otporne na koroziju (**Tablica 14)**.

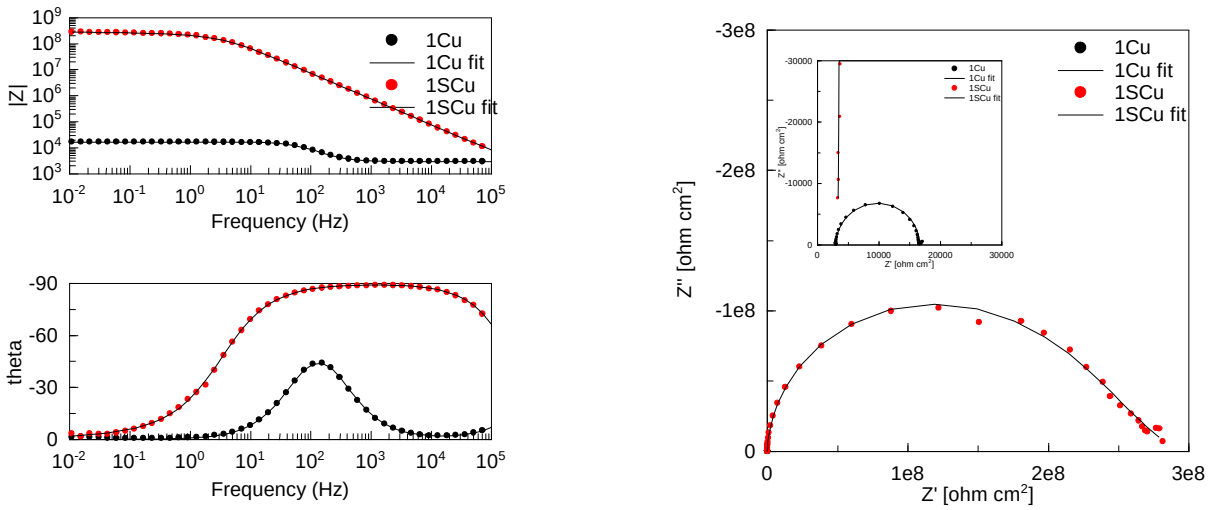


Slika 46. Nyquist i Bode dijagram s teorijskim krivuljama (točke) uzorka bakra i bakra tretiranog stearinskom kiselinom

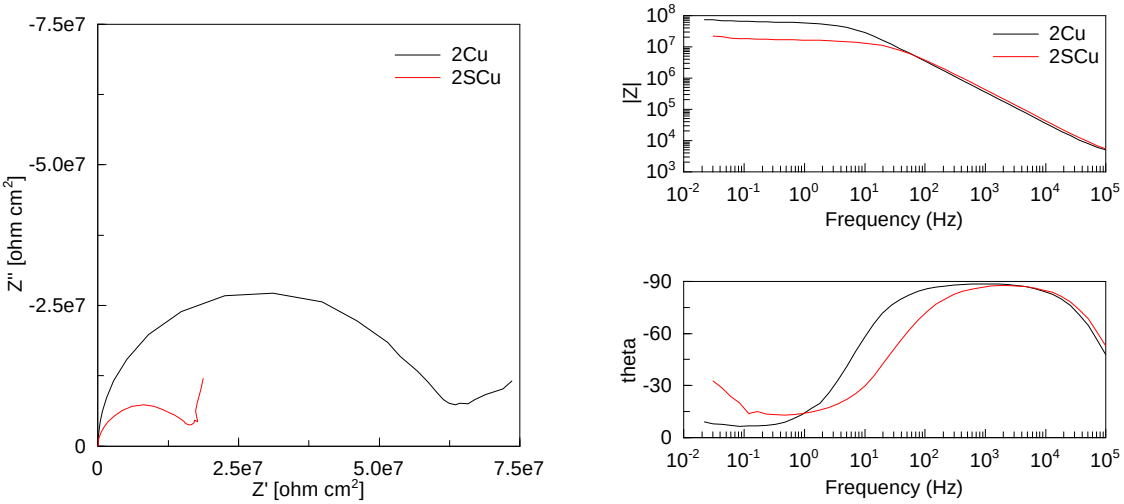


Slika 47. Nyquist i Bode eksperimentalni dijagram uzorka bakra i bakra tretiranog stearinskom kiselinom s prevlakom PCL-0 i PCL/ZnO-0,003%

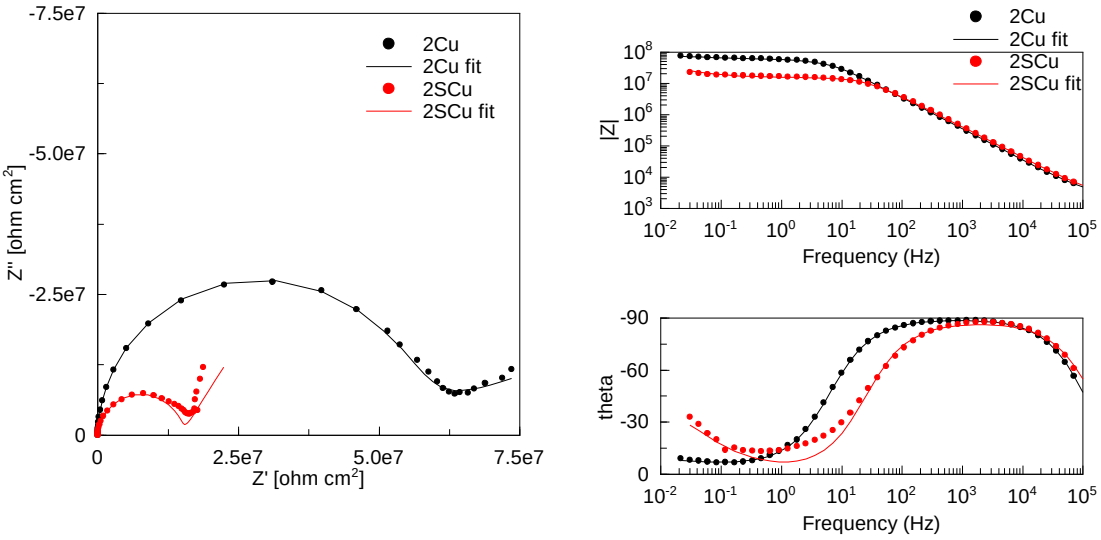
Rezultati upućuju na jake interakcije između prevlake i metala bakra, nakon obrade površine metala stearinskom kiselinom koja se veže na površinu metala. Jedan od razloga je bolja kompatibilnost nepolarne PCL prevlake s metalnom površinom nakon obrade nepolarnom stearinskom kiselinom.



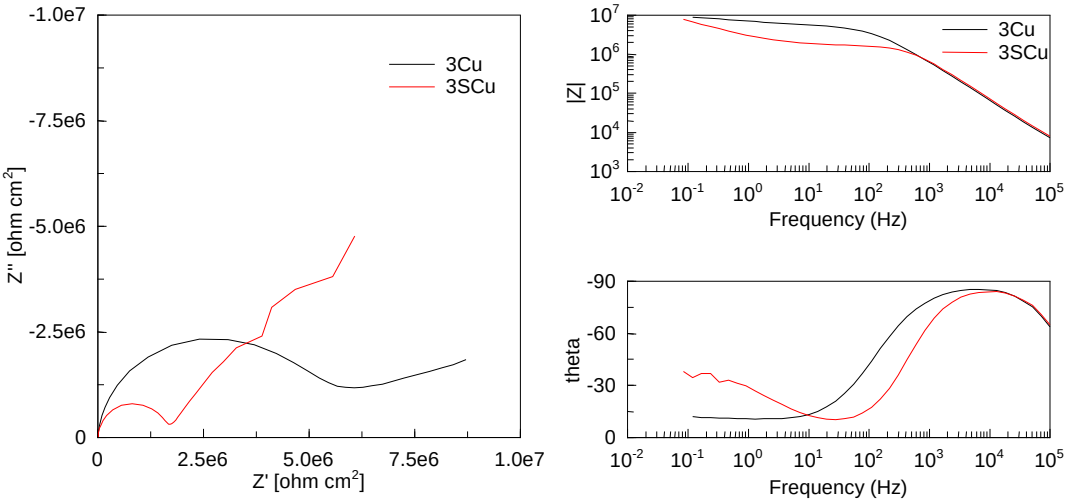
Slika 48. Nyquist i Bode dijagrami s teorijskim krivuljama (točke) uzorka bakra i bakra tretiranog stearinskom kiselinom s prevlakom PCL-0 i PCL/ZnO-0,003%



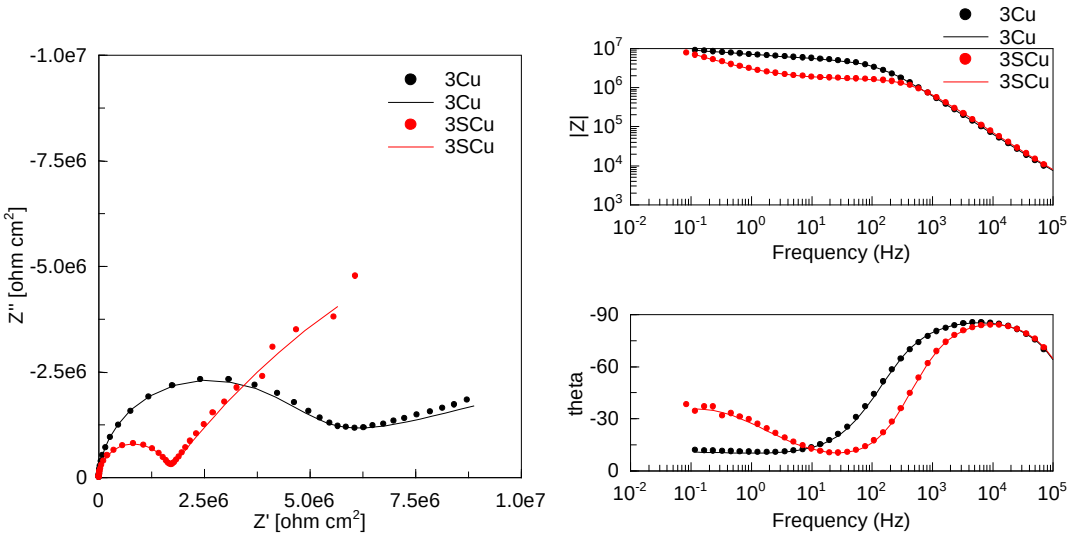
Slika 49. Nyquist i Bode eksperimentalni dijagram bakra i bakra tretiranog stearinskom kiselinom s prevlakom PCL-0 i PCL/ZnO-0,005%



Slika 50. Nyquist i Bode dijagrami s teorijskim krivuljama (točke) uzorka bakra i bakra tretiranog stearinskom kiselinom s prevlakom PCL-0 i PCL/ZnO-0,01%

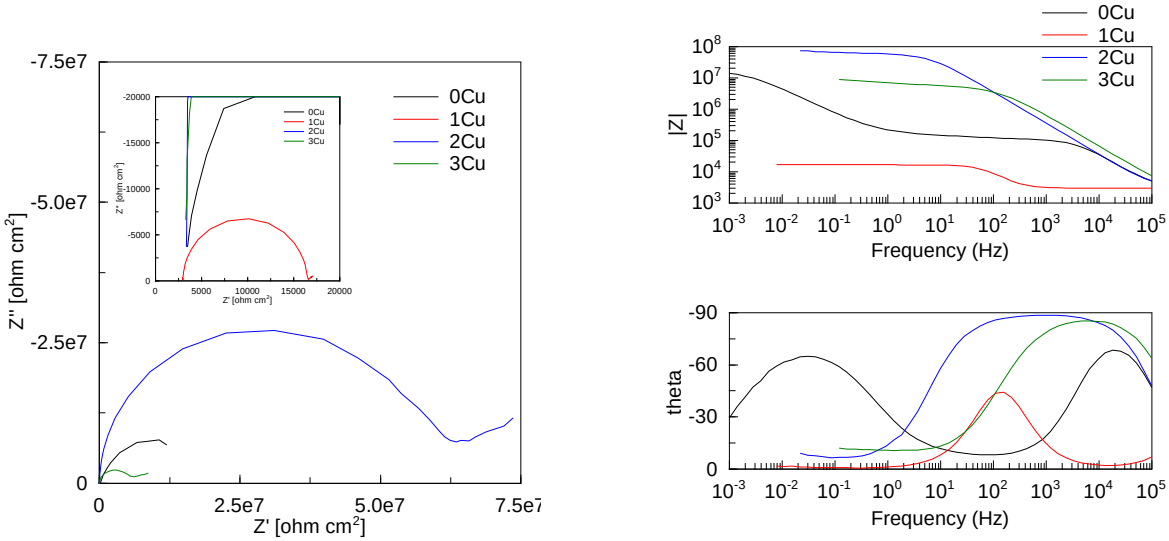


Slika 51. Nyquist i Bode eksperimentalni dijagram uzorka bakra i bakra tretiranog stearinskom kiselinom s prevlakom PCL-0 i PCL/ZnO-0,01%

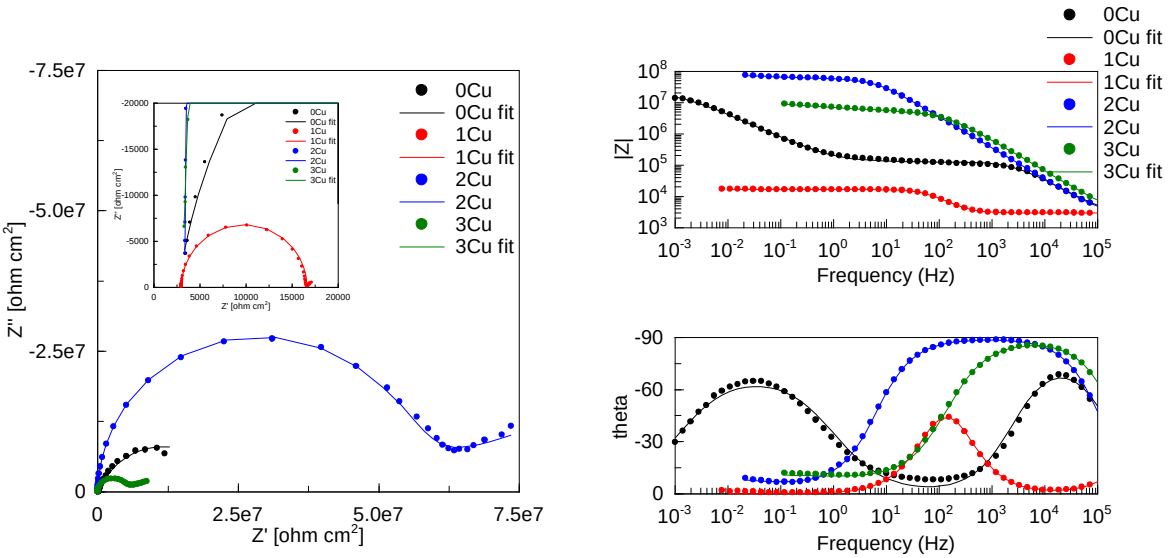


Slika 52. Nyquist i Bode dijagrami s teorijskim krivuljama (točke) uzorka bakra i bakra tretiranog stearinskom kiselinom s prevlakom PCL-0 i PCL/ZnO-0,01%

EIS - utjecaj ZnO



Slika 53. Nyquist i Bode eksperimentalni dijagram bakra



Slika 54. Nyquist i Bode eksperimentalni dijagrami s teorijskim krivuljama (točke) za bakar

Tablica 14. Rezultati elektrokemijske impedancijske spektroskopije dobiveni programom Zview 2.9 software, producer-Schribner Associates Inc.

Prevlaka	Rs/Ω cm^2	CPEc	nc	Rpo/Ω cm^2	CPEdl	ndl	Rp/Ω cm^2	chi sqr
0Cu	2679	1,13E-09	0,920	1,23E+05	1,91E-06	0,772	2,32E+07	0,00912
1Cu	1640	2,70E-10	1,014	1,33E+03	2,05E-07	0,999	1,36E+04	0,00172
2Cu	3319	4,76E-10	0,995	4,88E+07	5,83E-08	0,240	4,21E+08	0,00035
3Cu	3090	2,92E-10	0,984	2,86E+06	1,60E-07	0,184	1,08E+08	0,00056
0SCu	3257	3,37E-10	0,994	2,70E+06	3,15E-07	0,566	5,30E+07	0,00430
1SCu	3296	2,20E-10	0,996	1,12E+08	1,60E-09	0,410	1,80E+08	0,00097
2SCu	2993	4,93E-10	0,975	1,50E+07	2,11E-07	0,676	2,05E+08	0,01884
3SCu	3324	2,36E-10	0,995	1,59E+06	1,81E-07	0,607	2,77E+07	0,00048

Tablica 15. Izračunati podaci za utvrđivanje brzine korozije

Prevlaka	j_{cor}/ mV Ω^{-1} cm^{-2}	CR/ mm god^{-1}
0Cu	8,57449E-07	9,98796E-06
1Cu	0,001339585	0,015604097
2Cu	4,25713E-08	4,9589E-07
3Cu	1,80408E-07	2,10147E-06
0SCu	3,59066E-07	4,18257E-06
1SCu	6,84932E-08	7,9784E-07
2SCu	9,09091E-08	1,05895E-06
3SCu	6,82827E-07	7,95388E-06

Izračun brzine korozije [26]:

$$j_{cor}\ (0Cu) = \frac{B}{Rpo+Rp} = \frac{20\ mV}{(123000+23200000)\Omega\ cm2} = 8{,}57449E\text{-}07\ mV\ \Omega^{-1}\ cm^{-2}$$

$$EW(0Cu) = \frac{Ar(Cu)}{n(e-)} = \frac{63{,}55}{2} = 31{,}775$$

$$CR\ (0Cu) = K_1 * \frac{jcor}{\rho} * EW$$

$$= 3{,}27*10^{-3}\ mm\ g/\mu A\ cm\ god\ *1000\ *\frac{0{,}0857449 mV\ /\Omega\ cm2}{8{,}92\ g/cm3}\ *\ 31{,}775$$

$$= 9{,}98796E\text{-}06\ mm\ /god$$

j_{cor} – gustoća korozijske struje

CR – brzina korozije

B – Stern-Geary konstanta, ≈ 20 mV

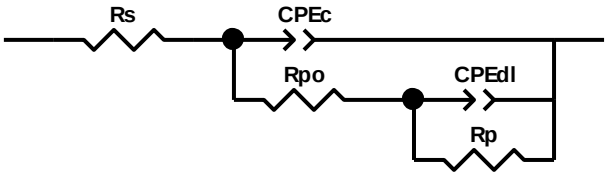
EW – ekvivalentna masa

Ar(Cu) – relativna atomska masa bakra

n(e-) – broj elektrona pri oksidaciji bakra

K_1 – konstanta za izračun brzine korozije, $3{,}27*10^{-3}$ mm g/μA cm god

ρ (Cu)– gustoća bakra



Slika 55. Elektrokemijski model korišten za podešavanje ekperimentalnih podataka

Rs – otpor otopine

CPEc – kapacitet prevlake

Rpo – otpor pora

CPEdl– kapacitet dvostrukog sloja

Rp – polarizacijski otpor

n_c – eksponent, vezan uz prevlaku

n_{dl} – eksponent, vezan uz dvostruki sloj

Svi uzorci čelika, bakra i aluminija su korozijski otporni, eksponent je 7 ili 8 odnosno u desetcima MΩ cm^2 dok je prosječna vrijednost R_{po} u kΩ cm^2 . 1 Cu je najporozniji (R_{po} je najmanja vrijednost, 1,33E+03 Ω cm^2), a razlog tome mogu biti slabe interakcije između prevlake PCL matrice i metalne površine ili zarobljeni mjehurić zraka prilikom nanošenja prevlake kao i ručno poliranje radnih elektroda. Taj podatak daje informaciju da u filmu PCL/ZnO-0,003% ili na površini uzorka postoje defekti jer transport kisika do površine metala nije usporen već ubrzan (**Tablica 14**).

Što se tiče same prevlake faktor CPEc ukazuje na njenu značajnu debljinu jer je CPEc jako mali broj (red veličine 10 nm), a kapacitet i debljina su obrnuto proporcionalne veličine.

Zaključno, vrijednost n_c ukazuje na visoku homogenost prevlake budući da je blizak vrijednost 1, a što je n_c vrijednost bliža jedinici to je prevlaka homogenija (**Tablica 14**).
Najmanju brzinu korozije ima uzorak 1SCu (7,9784E-07 mm god^{-1}) što ga čini najboljim odnosno najpasivnijim filmom jer će njegova reakcija oksidacije biti najsporija (**Tablica 15**).

Dobiveni rezultati su u dobrom slaganju s AFM i SEM rezultatima gdje je utvrđena značajna kristalizacija PCL-a nakon tretmana površine bakrene pločice stearatom, što ukazuje na prisutnost jakih interakcija na međupovršini metal/polimer.

5. ZAKLJUČCI

- ✓ PCL/ZnO nanokompozitne prevlake pripravljene su zamiješavanjem komponenata u otopini uz otapalo kloroform
- ✓ Prevlake su nanesene na neobrađene i stearinskom kiselinom obrađene metalne pločice čelika, bakra i aluminija uranjanjem u otopinu, a debljine tako dobivenih prevlaka nisu bile ujednačene
- ✓ Morfologija površine nanokompozitnih PCL/ZnO prevlaka istražena OM, SEM i AFM mikroskopijom ukazuje na značajne razlike u strukturi uvjetovane količinom punila i obradom površine metala
- ✓ Utvrđene su značajne razlike adhezije prevlaka ovisno o vrsti metala i obradi površine
- ✓ DSC analizom utvrđen je značajan utjecaj dodatka nanoZnO na kristalnost PCL-a
- ✓ TGA analizom utvrđeno je značajno sniženje toplinske postojanosti nanokompozitnih prevlaka
- ✓ Mehanička svojstva nanokompozita snižavaju se s porastom količine punila, što je rezultat stvaranja nakupina koje u konačnici predstavljaju slaba mjesta u strukturi
- ✓ Elektrokemijska ispitivanja su pokazala najbolju pasivizaciju metala bakra obrađenog stearatom što je posljedica jakih interakcija između prevlake i metalne površine
- ✓ Dobiveni rezultati su u dobrom slaganju s AFM i SEM rezultatima gdje je utvrđena značajna kristalizacija PCL-a nakon tretmana površine bakrene pločice stearatom, što ukazuje na prisutnost jakih interakcija na međupovršini metal/polimer

6. POPIS SIMBOLA

C_p – toplinski kapacitet

q – specifična toplina

ΔT – promjena temperature

T_5 – temperatura na kojoj se razgradi 5% ukupnog uzorka

T_{50} – temperatura na kojoj se razgradi 50% ukupnog uzorka

T_{95} – temperatura na kojoj se razgradi 95% ukupnog uzorka

T_{max1} – temperatura maksimuma prvog pika (ZnO)

T_{max2} – temperatura maksimuma drugog pika (PCL)

T_g – temperatura staklastog prijelaza

T_c – temperatura kristalizacije

T_m – temperatura taljenja

R_s – otpor otopine

CPE_c – kapacitet prevlake

R_{po} – otpor pora

CPEdl– kapacitet dvostrukog sloja

R_p – polarizacijski otpor

n_c – eksponent, vezan uz prevlaku

n_{dl} – eksponent, vezan uz dvostruki sloj

j_{cor} – gustoća korozijske struje

CR – brzina korozije

7. LITERATURA

1. Stupnišek – Lisac E., Korozija i zaštita konstrukcijskih materijala, FKIT, Zagreb, 2007.
2. Polycaprolactone coating with varying thicknesses for controlled corrosion of magnesium, Min Park, Ji Eun Lee, Chun Gwon Park, Seung Ho Lee, Hyun Kwang Seok, Young Bin Choy Ó American Coatings Association & Oil and Colour Chemists' Association 2013
3. Effect of Interface Structure on Mechanical Properties of advanced Composite Materials
4. Dodaci polimernim materijalima i proizvodima, Vježba 2: oksidacijska stabilnost polimernih materijala
5. Dodaci polimernim materijalima i proizvodima, Vježba 3. Plastifikacija (omekšavanje) polimera
6. http://www.r-i.hr/index.php?option=com_content&task=view&id=44&Itemid=64 9.7.2017.
7. Analiza GSR čestica upotrebom elektronskog mikroskopa (SEM/EDX), G. Mršić, S. Žugaj, Stručni članak, 2007, Str. 182., 183.
8. Uvod u analitičku kemiju, prof. emeritus dr. sc. Marija Kaštelan-Macan, prof. dr. sc. Tomislav Bolanča, prof. dr. sc. Zoran Grubač; Školska knjiga, d. d., Zagreb, str 493.,494.
9. Korozijska zaštita ugljičnog čelika fosfonskim kiselinama, Doroteja Novosel https://repozitorij.fkit.unizg.hr/islandora/object/fkit%3A134/datastream/PDF/view
10. https://www.simet.unizg.hr/hr/nastava/predavanja/diplomski-sveucilisni-studij-metalurgija/2-godina-diplomskog-studija/metalurgija-aluminija 12.7.2017.
11. https://www.fsb.unizg.hr/usb_frontend/files/1331628801-0-nezeljlegure.pdf 12.7.2017.
12. http://repozitorij.fsb.hr/2891/1/16_09_2014_ZAVRSNI_RAD_-_Simeg_%28konacna_verzija%29.pdf 12.7.2017.
13. SYNTHESIS,CHARACTERIZATION AND ANTIBACTERIAL PROPERTIES OF ZINC OXIDE NANOPARTICLES
14. Nanocomposites derived from polymers and inorganic nanoparticles, In-Yup Jeon and Jong-Beom Baek, Interdisciplinary school of green engineering, Ulsan, 2010. Korea, 3654,3655
15. Biomaterials, A. Binnaz Hazar Yoruç1 and B. Cem Şener2 1Yıldız Technical University, Science and Technology Application and Research Center, 2Marmara University, Faculty of Dentistry, Department of Oral and Maxillofacial Surgery, Turkey, str. 74., 80., 101.
16. Antibacterial Agents in Textile Industry, Sheila Shahidi and Jakub Wiener, 394.

17. CRYSTALLIZATION CONTROL OF POLYCAPROLACTONE (PCL) WITH INORGANIC AND ORGANIC ADDITIVES B. ALPa , S. CESURb , D. BALKOSEa a Izmir Institute of Technology, Chemical Engineering Department, Izmir, Turkey
18. The return of a forgotten polymer : Polycaprolactone in the 21st century. Woodruff, Maria A. and Hutmacher, Dietmar W. (2010)
19. HANDBOOK OF POLYMER COATINGS FOR ELECTRONICS Chemistry, Technology and Applications, James J. Licari, Laura A. Hughes, NOYES PUBLICATIONS Park Ridge, New Jersey, USA.
20. Tehnologije bojila i premaza, izv.prof. Ana Lončarević Božić, FKIT
21. Zinc Oxide: Fundamentals, Materials and Device Technology, Prof. Dr. Hadis Morkoç, Ümit Özgür, 2009
22. Capa™ One molecule. Millions of opportunities, Perstorp file:///C:/Users/Student/Desktop/CAPA_eng%20(1).pdf
23. Degradacija i modifikacija polimera, polimerna mješavine i polimerni kompoziti doc. dr. sc. Lj. Kratofil Krehula
24. https://www.fkit.unizg.hr/_download/repository/Polimerne_mjesavine%5B1%5D.pdf 8.9.2017.
25. http://repozitorij.fsb.hr/638/1/29_06_2009_Rakvin_Marko.pdf 8.9.2017.
26. Standard Practice for Calculation of Corrosion Rates and Related Information from Electrochemical Measurements, Designation: G 102 – 89 (Reapproved 1999) American Society for Testing and Materials
27. *Thermal Methods of Analysis Principles, Applications and Problems*, Chapman & Hall (1995) Haines P. J.

8. ŽIVOTOPIS

Doroteja Novosel, [redacted] pohađala osnovnu školu Markuševec (2000.-2008.), potom srednju školu Ženska opća gimnazija u Zagreb (2008.-2012.) i Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije (2012.- 2017.). Praksu od mjesec dana odradila je u INA – Industrija nafte.

Na diplomskom studiju sudjelovala je s još dvije kolegice s kemijskog inženjerstva, na natjecanju inženjera **EBEC Zagreb-Dani inženjera,** pod pokroviteljstvom **INA Industrija nafte**, natjecanje pod nazivom **Team design** gdje su ekipno osvojile **1. mjesto.**

Na fakultetu kemijskog inženjerstva i tehnologije radila je kao demonstrator na zavodu za mehaničko i toplinsko procesno inženjerstvo (2016.).

Od osobnih kompetencija izdvaja vrsno znanje engleskog jezika te osnovno znanje španjoslskog i talijanskog jezika. Vrlo dobro poznavanje paketa Microsoft Word, Excel i Power Point te osnove jezika Matlab i sustava ChemCAD.