

Učinak nanopunila na toplinsku stabilnost polimera

Krmek, Lucija

Undergraduate thesis / Završni 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://um.nsk.hr/um:nbn:hr:149:660699>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2024-08-01**



Repository / Repozitorij:

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



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE
SVEUČILIŠNI PREDDIPLOMSKI STUDIJ

Lucija Krmek

UČINAK NANOPUNILA NA TOPLINSKU STABILNOST POLIMERA

ZAVRŠNI RAD

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

Članovi ispitnog povjerenstva: prof. dr. sc. Sanja Lučić Blagojević

dr. sc. Zrinka Buhin Šturlić

dr. sc. Vesna Ocelić Bulatović

Zagreb, rujan 2017

SAŽETAK

Cilj ovog rada bio je upoznati se s najvažnijim vrstama nanopunila i njihovim učincima na toplinsku stabilnost polimera, koji su prikazani istraživanjima brojnih znanstvenika, temeljenih na termogravimetrijskim rezultatima i analizama.

Polimerni nanokompoziti pokazuju znatno bolja svojstva u usporedbi s čistim polimerom ili klasičnim kompozitom zahvaljujući dispergiranosti punila na nanorazini. Dosadašnja istraživanja pokazala su da dodatak nanopunila ima uglavnom pozitivan učinak na toplinsku stabilnost, ali može imati i negativan ili neznatan što ovisi o brojnim faktorima kao što su količina i način modifikacije nanopunila te atmosfera i temperaturno područje u kojoj se prati razgradnja.

Razlozi pozitivnog učinka nanopunila na toplinska svojstva polimera mogu biti: (i) ograničeno toplinsko gibanje polimernih lanaca između slojeva punila, (ii) prisutnost nanopunila kao prepreka za smanjenje propusnosti hlapljivih razgradnih produkata iz materijala te (iii) znatno veći udio matrice u međufaznom sloju, što dovodi do poboljšanja dispergiranosti punila i jačine interakcija na međufazi polimer/nanopunilo.

Ponekad može doći do dvostrukog djelovanja nanopunila koje prvo djeluje kao toplinski izolator i barijera za prijenos hlapljivih produkata nastalih tijekom razgradnje, no s druge strane, centri katalitičkog djelovanja glinenih slojeva ubrzavaju razgradnju polimera što na kraju uzrokuje neznatan ili negativan učinak dodatka nanopunila. Preostale nečistoće, dodatne komponente ili preostali sadržaj dodanog katalizatora za sintezu nanopunila također mogu uzrokovati negativan učinak na toplinsku stabilnost nanokompozita.

Na temelju dosadašnjih istraživanja, dodatak slojevitih punila u odnosu na ostale vrste nanopunila, najviše doprinosi toplinskoj stabilnosti polimera.

Ključne riječi: polimerni nanokompoziti, toplinska stabilnost

ABSTRACT

The main objective of this study was to get acquainted with the most important types of nanofillers and their effects on the thermal stability of the polymers, shown in the researches of numerous scientists, based on thermogravimetric results and analysis.

Polymer nanocomposites exhibit significantly better properties compared to pure polymer or classical composites thanks to dispersion of nanoparticles fillers. Previous studies have shown that the addition of nanofillers have a mostly positive effect on thermal stability, but may be negative or minor depending on numerous factors such as the amount and way of modification of nanofillers or the atmosphere and temperature range in which the degradation is monitored.

The reasons for the positive effect of nanofillers on the thermal properties of the polymer may be: (i) limited thermal movement of polymer chains between the filler layers, (ii) presence of the nanofiller as a barrier to reduce the permeability of volatile degradation products from the material and (iii) a significantly greater part of the matrix in the interphase, thereby leading to improved filler dispersion and strength of interaction at interface polymer/nanofiller.

Sometimes there might be a double action of the nanofiller which first acts as a thermal insulator and a barrier to the transfer of volatile products formed during decomposition, but on the other hand, the catalytic action of the clay layers accelerates the degradation of the polymer which ultimately causes a slight or negative effect of nanofiller addition. Remaining impurities, additional components or residual contents of catalyst for the synthesis of nanofiller can also cause a negative effect on the thermal stability of the nanocomposites.

Based on the previous studies, the addition of layered nanofillers in comparison to other types of nanofillers contributes mostly to the thermal stability of the polymer.

Key words: polymer nanocomposites, thermal stability

SADRŽAJ

| | |
|---|----|
| 1. UVOD..... | 1 |
| 2. TEORIJSKI DIO | 2 |
| 2.1 Polimerni materijali..... | 2 |
| 2.1.1 Struktura polimernih materijala..... | 2 |
| 2.1.2 Toplinska svojstva i fazni prijelazi..... | 9 |
| 2.1.3 Toplinska stabilnost..... | 11 |
| 2.2 Nanopunila | 16 |
| 2.2.1 Slojevita nanopunila | 17 |
| 2.2.2 Ugljikove nanocjevčice | 19 |
| 2.2.3 Istoosna nanopunila | 22 |
| 2.3 Polimerni nanokompoziti | 24 |
| 2.3.1 Razlike između mikrokompozita i nanokompozita | 24 |
| 2.3.2 Priprava nanokompozita..... | 27 |
| 2.4 Tehnike karakterizacije..... | 31 |
| 2.4.1 Termogravimetrijska analiza..... | 31 |
| 3. PREGLEDNI DIO | 34 |
| 3.1 Toplinska stabilnost nanokompozita sa slojevitim nanopunilima..... | 34 |
| 3.1.1 Pozitivan učinak na toplinsku stabilnost nanokompozita..... | 34 |
| 3.1.2 Neznatan ili negativan učinak na toplinsku stabilnost nanokompozita | 36 |
| 3.1.3 Učinak slojevitog nanopunila na toplinsku stabilnost nanokompozita ovisno o različitim utjecajima | 37 |
| 3.2 Toplinska stabilnost nanokompozita s ugljikovim nanocjevčicama | 42 |
| 3.2.1 Negativan ili neznatan učinak ugljikovih nanocjevčica na toplinsku stabilnost nanokompozita..... | 43 |
| 3.2.2 Pozitivan učinak ugljikovih nanocjevčica na toplinsku stabilnost nanokompozita | 44 |
| 3.2.3 Učinak ugljikovih nanocjevčica na toplinsku stabilnost nanokompozita ovisno o različitim utjecajima | 46 |
| 3.3 Toplinska stabilnost nanokompozita s istoosnim nanočesticama | 52 |
| 3.3.1 Pozitivan učinak istoosnih nanopunila na toplinsku stabilnost nanokompozita | 52 |
| 3.3.2 Negativan učinak istoosnih nanopunila na toplinsku stabilnost nanokompozita | 55 |
| 3.3.3 Učinak istoosnih nanopunila na toplinsku stabilnost nanokompozita ovisno o različitim utjecajima | 57 |

| | | |
|-----|--|----|
| 3.4 | Usporedba sve tri vrste nanopunila | 62 |
| 4. | ZAKLJUČCI..... | 65 |
| 5. | LITERATURA..... | 68 |

1. UVOD

Tradicionalno polimernim materijalima se dodaju sintetski ili prirodni anorganski materijali s ciljem da se poboljšaju svojstva polimernog materijala te da se snizi cijena koštanja. Nedostatak dodatka mikropunila jest da obično rezultira u narušavanju nekih svojstava. Novi pomak u mogućnostima i primjeni kompozita omogućuju istraživanja u području nanokompozita, koje se danas intenzivno razvija [1].

Polimerni nanokompoziti su višekomponentni sustavi koji sadržavaju polimer i anorgansku komponentu (punilo) kojem je najmanje jedna dimenzija manja od 100 nm. Najvažnije vrste nanopunila su: slojevita nanopunila, ugljikove nanocjevčice te istoosna nanopunila. Međupovršina nanokompozita kontrolira stupanj interakcija u sustavu, a time i svojstva nanokompozita. Često je potrebna modifikacija površine nanopunila da bi se postigla bolja dispergiranoost, pravilna i jednolika raspodjela te ostvarilo poboljšanje interakcija s polimernom matricom.

Dodatkom nanopunila mijenjaju se različita svojstva polimernih materijala.

Toplinska stabilnost najčešće se istražuje termogravimetrijskom analizom (TGA) kojom se prati promjena mase s porastom temperature T . Može se mjeriti u struji inertnog plina pa se radi o neoksidativnoj razgradnji, a kada se mjerenje provodi u struji kisika radi se o oksidativnoj razgradnji.

Cilj ovog preglednog rada je analiza dosadašnjih znanstvenih spoznaja o učinku dodatka različitih nanopunila na toplinsku stabilnost polimera.

2. TEORIJSKI DIO

2.1 Polimerni materijali

2.1.1 Struktura polimernih materijala

Velika većina polimera su organske prirode, a najveći broj u temeljnom lancu sadrži isključivo ugljikove atome koji utječu na samu strukturu polimera. Ugljikov atom je tetraedarskog oblika s četiri ekvivalentne sp^3 orbitale koje su u odnosu pod kutem od $109^\circ 28'$. Mogućnost rotacije oko jednostrukih C-C veza omogućuje polimernim molekulama gotovo neizmjerni broj konformacija. Stabilan oblik makromolekule je onaj u kojem je potencijalna energija minimalna.

Oblik molekule određen je prostornim razmještajem atoma, a makromolekulna priroda polimernih molekula omogućuje velik broj strukturnih prostornih oblika. Makromolekule su najčešće lančane strukture jer se sastoje od niza povezanih ponavljanih jedinica, a položaj atoma u molekulama određen je njihovim prostornim razmještajem. Prostorni razmještaj polimernih molekula uključuje strukture koje se razlikuju prema konfiguraciji i konformaciji [2].

2.1.1.1 *Konfiguracija makromolekule*

Konfiguracijom molekula općenito u potpunosti je opisana kemijska struktura molekule, tj. broj atoma, tip atoma, duljine kemijskih veza među atomima i kutovi među tim vezama. Drugim riječima, definira prostorni razmještaj skupina atoma oko ugljikovog atoma tj. broj tipova ponavljanih jedinica, kemijsku strukturu ponavljanih jedinica te redoslijed i način vezanja ponavljanih jedinica.

Kod makromolekula postoje četiri hijerarhijske razine strukturiranja, a to su: konfiguracija ponavljane jedinice, bliski konfiguracijski poredak, daleki konfiguracijski poredak te konfiguracija makromolekule kao cjeline. Različitost konfiguracija, već u pojedinim razinama strukturiranja, dovodi do razlika u fizičkim svojstvima polimera.

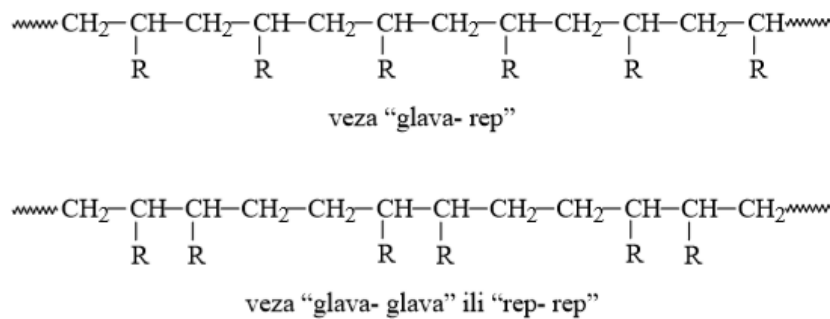
Konfiguracija ponavljane jedinice definira konfiguraciju bočnih skupina, ali za složenije ponavljane jedinice treba definirati i konfiguraciju skeletnih atoma koji čine

okosnicu makromolekulnog lanca. Konfiguracija ponavljane jedinice pokazuje u kojoj se mjeri ponavljana jedinica razlikuje od monomera.

Bliski konfiguracijski poredak opisuje vezu između susjednih ponavljanih jedinica. Moguće su sljedeće konfiguracijske strukture:

a) Regularne veze predstavljaju uređen (pravilan) poredak ponavljanih jedinica uzduž lanca makromolekule. Polimeri s regularnim vezama nazivaju se regularni ili pravilni polimeri.

Vezivanje može biti po tipu "glava-rep" te "glava-glava" ili "rep- rep": (slika 1.)



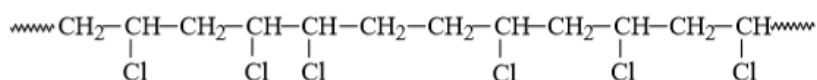
Slika 1. Tipovi vezanja ponavljanih jedinica tijekom polimerizacije.

Regularne polimere dijelimo na taktne, ataktne i stereoregularne. Taktni polimer je regularni polimer kojemu se molekule sastoje od samo jedne vrste ponavljanih, konfiguracijskih jedinica povezanih istim slijedom, tj. imaju pravilan raspored svih atoma u prostoru. Obzirom na oblik ponavljane konfiguracijske jedinice taktni polimeri mogu biti izotaktni i sindiotaktni [3]. *Izotaktni polimeri* su oni polimeri čija osnovna jedinica ima kao komponentu temeljnog lanca ugljikov atom s dva supstituenta tako postavljena da se nalaze u istom steričkom položaju. *Sindiotaktni polimeri* su polimeri čiji ugljikovi atomi temeljnog lanca naizmjenice zauzimaju suprotne konfiguracije odnosno supstituenti se nalaze na suprotnim stranama [2].

Stereoregularni polimer je regularni polimer kod kojega se molekule sastoje od samo jedne vrste ponavljanih, ali stereoregularnih, jedinica povezanih istim slijedom. Ako se makromolekule sastoje od duljih sekvencija taktne ili stereoregularne konfiguracije (blokovi s jednom vrstom stereo-ponavljanih jedinica u istom slijedu vezivanja) polimer se označava kao taktni blok ili stereo blok polimer [3].

Ataktni polimer ima nepravilno raspoređene supstituente [2]. Polimeri s većim brojem kiralnih mjesta u osnovnoj konfiguracijskoj jedinici mogu biti ataktni s obzirom na pojedinačna kiralna mjesta ili s obzirom na sva kiralna mjesta, ovisno o tipu njihove raspodjele u lancu.

b) *Neregularne veze* (slika 2.) nastaju ako se u nekom dijelu polimernog lanca s vezama primjerice "glava-rep" pojavi veza "glava-glava" čime se remeti pravilan redoslijed ponavljanih jedinica u lancu. Takve veze nazivaju se neregularnim (nepravilnim) vezama, a polimeri neregularnim (nepravilnim) polimerima.



Slika 2. *Primjer polimera s neregularnim vezama.*

Daleki konfiguracijski poredak opisuje konfiguraciju znatnih dijelova makromolekule sastavljenih od nekoliko desetina pa i stotina ponavljanih jedinica.

Konfiguracija makromolekule kao cjeline opisuje opći izgled makromolekule (linearnost, granatost, itd.). Bočni lanci u granatim molekulama mogu zajedno s glavnim lancem tvoriti oblike križa, češlja, dvostranog češlja, zvijezde itd. i moguća je izvjesna regularnost u tim oblicima, primjerice dvostruki križ, regularni češalj i sl.

2.1.1.2 **Konformacija makromolekule**

Konformacijama se nazivaju oblici molekule koji zbog toplinskih gibanja ili utjecaja sekundarnih veza prelaze jedan u drugi rotacijom molekulnih skupina oko pojedinih kemijskih veza u molekuli. Različite konformacije neke molekule nisu energijski ravnopravne. Stabilna konformacija je ona u kojoj je potencijalna energija molekule (energija interakcije atoma i molekulnih skupina u molekuli) minimalna. Slijedi da se većina molekula nalazi pretežito u samo jednoj ili razmjerno malom broju konformacija. Ostale konformacije su nestabilne i predstavljaju samo prijelazne oblike između dviju stabilnih konformacija. Zakretanje jednog dijela molekule u odnosu na drugi naziva se rotacijom molekule.

Tipovi konformacija su zvjezdasta ili trans konformacija (eng. trans-staggered), zasjenjena ili cis transformacija (eng. eclipsic) i kosa ili gauche transformacija (eng.

gauche). Prelazak iz jedne u drugu transformaciju ostvaruje se rotacijom molekule za 60° .

Za razliku od konformacije monomera, na konformaciju makromolekula utječu međusobne interakcije susjednih ponavljanih jedinica koje su odgovorne za veća ograničenja rotacije oko C-C veza.

Budući da konformacija makromolekula ovisi o interakcijama kako susjednih tako i udaljenih mera moguće je analogno konfiguracijskim razinama strukturiranja uočiti četiri konformacijske razine za koje također vrijedi hijerarhija i superpozicija: konformacija ponavljane jedinice, bliski konformacijski poredak, daleki konformacijski poredak te konformacija makromolekule u cjelini (makromolekulna konformacija).

Konformacija ponavljane jedinice opisana je rotacijom (bočnih) skupina u ponavljanoj jedinici ili kod složenijih ponavljanih jedinica rotacijom oko kemijskih veza među atomima u okosnici lanca.

Bliski konformacijski poredak opisan je rotacijom oko kemijskih veza u glavnom lancu, a to su redovito veze među ponavljanim jedinicama. Sposobnost makromolekule da ostvaruje različite konformacije gibanjem ponavljanih jedinica oko C-C veze naziva se gipkost ili fleksibilnost makromolekule. Gibanje ponavljane jedinice oko C-C veze može biti ograničeno i zbog strukturnih posebnosti kao u granatim, u umreženim molekulama ili u makromolekulama s vrlo krutim aromatskim ili heterocikličkim ponavljanim jedinicama. Linearne molekule imaju veliku slobodu gibanja oko jednostrukih veza, ograničenu najviše tetraedarskom strukturom ugljikova atoma koja uvjetuje određene energijski povoljnije pravce gibanja.

Daleki konformacijski poredak određuje simetriju zavoja nastalih rotacijom većih segmenata makromolekule.

Konformacija makromolekule kao cjeline ostvaruje se kroz seriju rotacija oko veza među ponavljanim jedinicama.

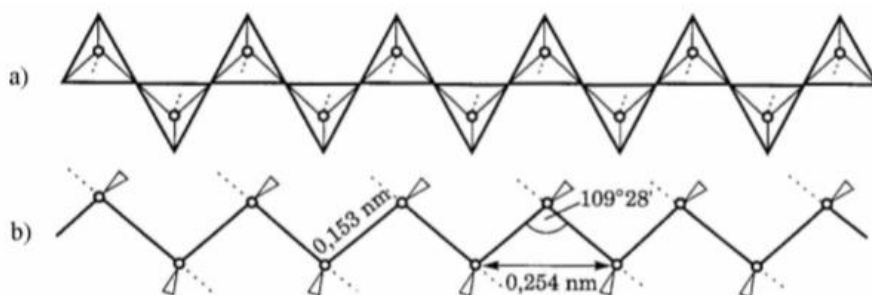
Statistički je najvjerojatniji, neodređen oblik nazvan statistička konformacija, koja se zbog svojstvenog oblika naziva i statističko klupko. Američki znanstvenik Artur Tobolsky zorno zamišlja skup makromolekula u statističkoj, sklopčanoj konformaciji kao zdjelu kuhanih, potpuno isprepletenih špageta (slika 3.).



Slika 3. Konformacija statističkog klupka.

Važna veličina koja određuje oblik statističke konformacije je udaljenost krajeva lanca, uobičajeno označena slovom r . Udaljenost krajeva lanca za istu vrstu makromolekula ujedno određuje i njihovu veličinu, odnosno obujam koji je karakteriziran polumjerom vrtnje statističkog klupka, s .

Konformacije ograničenog kuta rotacije oko jednostrukih veza su *ispružene* (*ukrućene* ili *štapićaste*) konformacije. Usporediti se mogu ponovno sa skupom špageta, ali ovaj put u štapićastom, nekuhanom obliku. Sintetski polimeri javljaju se u stabilnoj ispruženoj konformaciji ako su ograničeni u rotaciji jednostrukih veza zbog krutih, uobičajeno aromatskih ponavljanih jedinica i/ili s jakim sekundarnim međumolekulnim vezama. Česti oblik ispružene konformacije linearnih makromolekula je planarna, ispružena *cik-cak konformacija* gdje su svi kutevi jednostrukih veza u *trans*-položaju, kako je to prikazano u slučaju molekule polietilena na slici 4. To je npr. tipična konformacija sindiotaktnih polimera s preferiranom, -T-T-T- konfiguracijom ponavljanih jedinica.



Slika 4. Model ispružene cik-cak konformacije molekule polietilena; a) tetraedarski prikaz, b) planarni prikaz.

2.1.1.3 Nadmolekulska struktura polimera

Nadmolekulna struktura općenito je struktura sastavljena od strukturnih elemenata većeg reda u odnosu na atome u molekularnoj strukturi. Ona nastaje kao rezultat prostornog uređivanja molekula zbog međumolekulnih privlačnih sila. Nadmolekulna struktura kondenzirane tvari može imati različite stupnjeve uređenosti, od bliskog poretka kakav je u kapljevinama i amorfnim čvrstim tvarima do dalekog poretka kakav je u kristalima. Raspored atoma u kristalnoj rešetki ima svojstvo periodičnosti u tri dimenzije [3].

Obzirom na nadmolekulnu strukturu polimeri mogu biti amorfni, kristalični (semikristalični) i kristalasti (slika 5.).



Slika 5. Nadmolekulska struktura polimera.

Potpuno amorfna polimerna struktura odlikuje se odsutnošću bilo kojeg pravilnog poretka molekula već se taj sustav i u čvrstom stanju nalazi u stanju nereda, kao u taljevini, pa se tada govori o pothlađenoj kapljevinu. Pritom skup polimernih molekula stvara mrežu međusobno potpuno isprepletenih makromolekula kao što je nakupina kuhanih špageta.

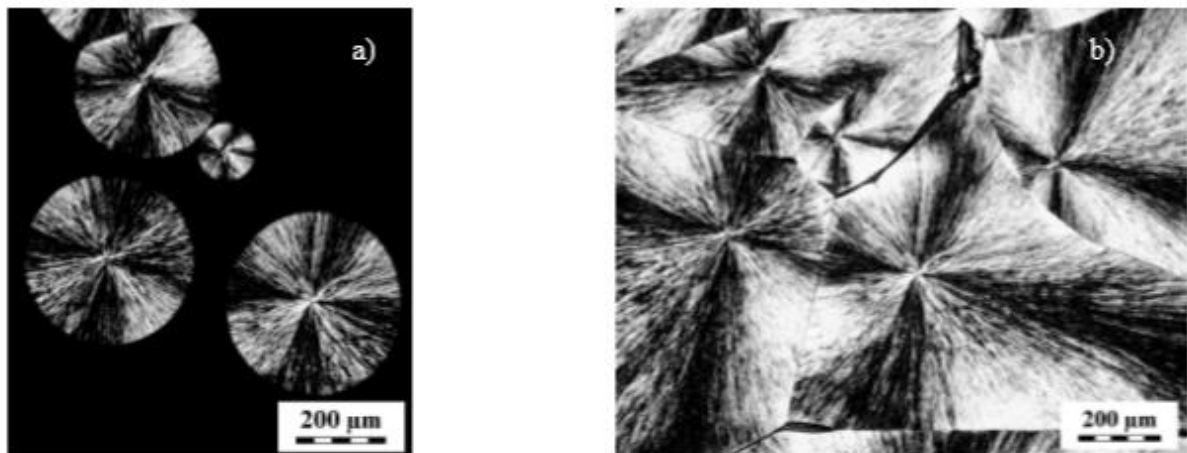
Morfologija makromolekula uzrokom je što one tvore djelomično uređene strukture, a vrlo rijetko monokristale, nađene u pravilu samo u niskomolekulskim spojevima. Zato su takvi polimerni sustavi većinom sastavljeni od kristalnih područja u amorfnoj osnovi i nazivaju se *kristalastim polimerima*. Kristalasta područja mogu se nadalje organizirati u orijentiranom, višem stupnju središtenosti.

Kruti polimeri kao što su polistiren, poli(vinil-klorid) i dr. imaju mali ili nikakav stupanj kristalnosti, jer krute skupine u ponavljanim jedinicama njihovih makromolekula ukružuju molekulu i ne dopuštaju viši stupanj uređenosti. Vrlo velika krutost umreženih makromolekula potpuno sprječava nastajanje uređenih kristalnih područja. Vrlo velika elastičnost također sprječava nastajanje kristalnih područja, što elastomere čini amorfnim polimerima.

Većina polimernih sustava su kristalasti, sastavljeni od kristalnih (trodimenzijski uređenih) i amorfnih (neuređenih) područja tj. područja s uređenim i savijenim lancima i područja s nasumice zapletenim lancima.

Međusoban odnos kristalnih i amorfnih područja izražava se kao stupanj kristalnosti i iskazuje se kao volumni (V_c/V_a) ili kao maseni omjer kristalne i amorfne faze. Može iznositi od 5 do 95 %. Stupanj kristalnosti određuje većinu svojstava kristalastih polimera, a ovisi o tipu i strukturi polimera, molnoj masi i uvjetima polimerizacije. Veći udio kristalne faze u polimeru povećava gustoću, tvrdoću, čvrstoću i postojanost prema otapalima, dok veći udio amorfne faze povećava elastičnost i olakšava preradljivost.

Najčešći strukturni oblici polimera kristaliziranih iz taljevine su sferoliti koji se na snimci u polariziranom svjetlu uočavaju po karakterističnim malteškim križevima (slika 6.).



Slika 6. *Pojedinačni sferoliti (a) i sferoliti snimljeni polarizacijskim mikroskopom (b) u kristaliziranom poli(etilen-oksidu)*

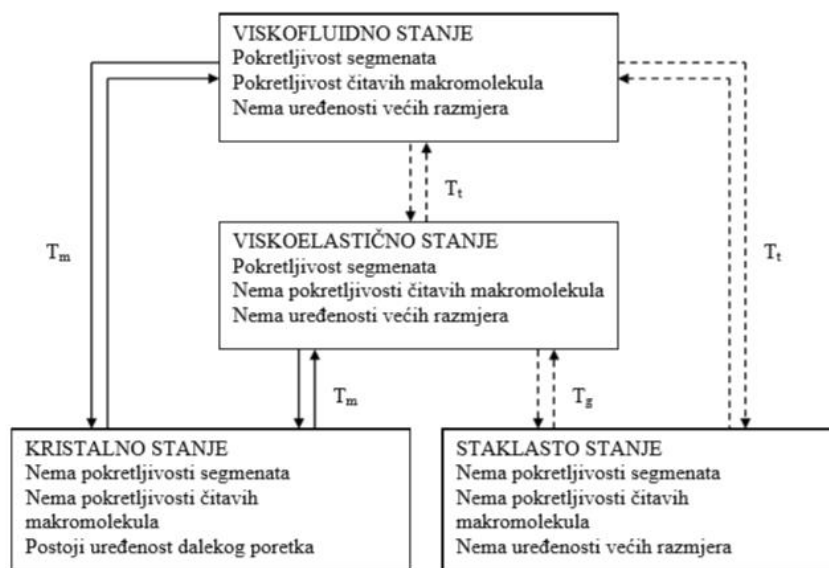
2.1.2 Toplinska svojstva i fazni prijelazi

Jednostavni molekularni sustavi javljaju se u tri poznata agregatna stanja: kruto, kapljevito i plinovito. Prijelazi među tim stanjima povezani su velikim promjenama termodinamičkih veličina (entropija, entalpija, specifični volumen i sl.) koje nazivamo *faznim prijelazima*. Međutim, promjene agregatnih oblika makromolekulnih sustava nedovoljno su opisane samo s navedenim stanjima. U čvrstom agregatnom stanju polimeri su djelomice kristalni ili posve amorfni, polimerne kapljevine su vrlo viskozne, a duljim zagrijavanjem ne prelaze u plinsku fazu već dolazi do razaranja kovalentnih veza i kemijske razgradnje [2].

Fizička stanja polimera posljedica su gibljivosti kinetičkih jedinica, segmenata i čitavih makromolekula, zbog djelovanja topline. Ovisno o temperaturi moguća su tri fizička stanja polimera: a) staklasto, kristalno, b) viskoelastično ili gumasto i c) viskofluidno ili kapljevito. Staklasto, kristalno i viskoelastično fizičko stanje odgovaraju čvrstom faznom stanju dok viskofluidno stanje odgovara kapljevitom faznom stanju.

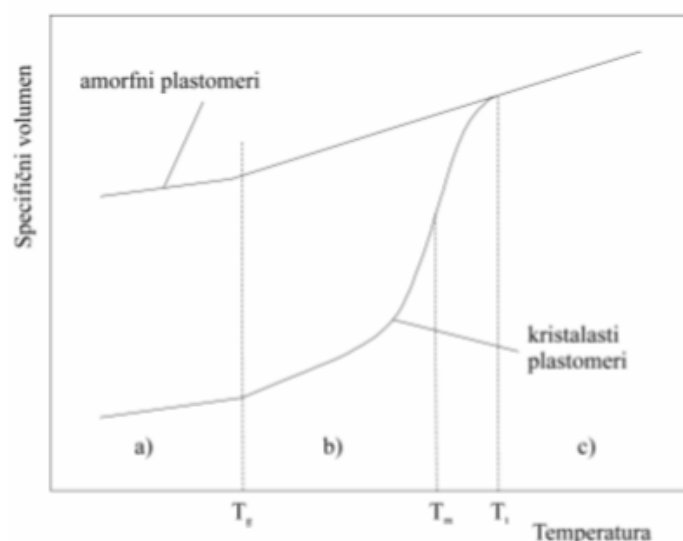
Zagrijavanjem polimera povećava se pokretljivost najprije segmenata, zatim lanaca te linearni čvrsti polimer prelazi iz staklastog, odnosno kristalnog stanja, preko viskoelastičnog u viskofluidno stanje. Snižanjem temperature polimer prolazi kroz sva tri stanja u suprotnom smjeru. Prijelazi iz jednog u drugo fizičko stanje (slika 7.) karakterizirani su temperaturama prijelaza i to su:

- staklište ili temperatura staklastog prijelaza, T_g - prijelaz iz staklastog u viskoelastično stanje
- talište, T_m - temperatura taljenja kristalne faze
- tecište, T_t - prijelaz iz viskoelastičnog u viskofluidno stanje. Tecište nije fazni prijelaz jer to nije termodinamički parametar nego kinetički.



Slika 7. Značajke fizičkih stanja polimera.

Svaki prijelaz stanja određen je karakterističnom temperaturom i zato se najbolje prikazuje odgovarajućim termomehaničkim krivuljama, kao što je ovisnost specifičnog volumena o temperaturi (slika 8.). Uočava se da polimeri zagrijavanjem prelaze iz staklastog, odnosno kristalastog stanja, u viskoelastično pri temperaturi T_g , te u viskofluidno stanje pri temperaturi T_t . Kristalasti polimeri, osim T_g amorfni područja, imaju i talište T_m . Zbog uređenosti molekula specifični volumen kristalastih polimera puno je manji u odnosu na amorfne.



Slika 8. Ovisnost specifičnog volumena o temperaturi; a) staklasto stanje, b) viskoelastično stanje i c) viskofluidno stanje.

2.1.3 Toplinska stabilnost

Polimerne tvari podložne su procesima dugotrajne, a često i ubrzane razgradnje, što ima za posljedicu pogoršanje mnogih svojstava od mehaničkih, kemijskih, toplinskih ili električnih do promjene boja i izgleda. Razgradnja je, dakle, bilo koji proces koji dovodi do pogoršanja jednog ili većeg broja svojstava polimera, a dugotrajna razgradnja označuje se i kao *starenje materijala*. Veličina smanjenja ili vidljivo pogoršanje određenih svojstava ovisi o stupnju razgradnje kao i prirodi kemijskih reakcija i slično. Te promjene prije svega ovise o vrsti polimera i dodataka i zato ne teku jednakim brzinama i na istovrstan način, a mogu biti izazvane toplinskim, kemijskim, mehaničkim, biološkim i drugim utjecajima kao i zračenjem (radijacijom), ili što je najčešći slučaj kombinacijom navedenih utjecaja [2].

U najširem smislu razgradnja je posljedica promjena u molekularnoj i nadmolekularnoj strukturi izazvanih kemijskim ili fizičkim utjecajem, a u užem smislu je kemijski proces kojim se mijenja konfiguracija makromolekule [3].

Da bi se razgradni procesi usporili i time produžio koristan vijek trajanja polimerne tvorevine, u polimerni materijal se dodaju razni stabilizatori: toplinski, antioksidansi, antiozonanti ili ultravioletni stabilizatori.

2.1.3.1 *Mehanizmi procesa razgradnje*

Razgradnja se najčešće događa kemijskim procesima, cijepanjem primarnih ili sekundarnih valentnih veza, što rezultira smanjenjem molekularne mase te umreženjem i ciklizacijom razgradnih produkata. Ovaj tip razgradnje je ireverzibilan, a ostvaruje se kroz tri osnovna mehanizma:

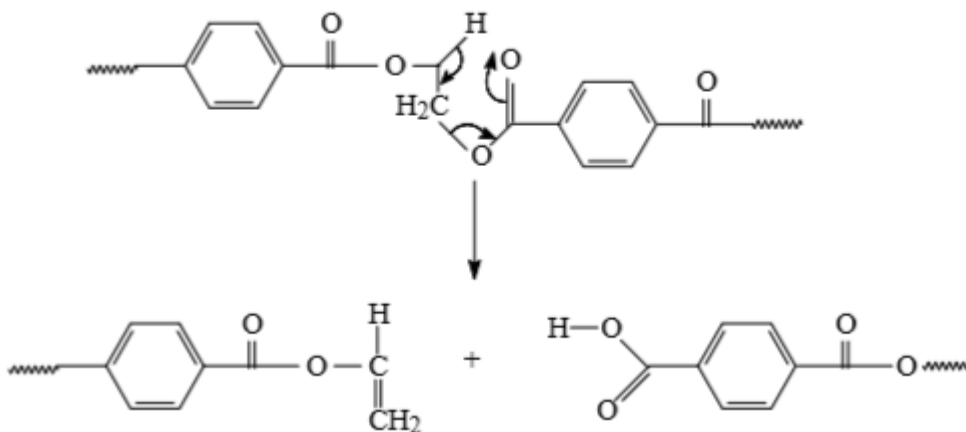
- I) cijepanje osnovnog lanca
- II) cijepanje bočnih skupina (lanaca) vezanih na osnovni polimerni lanac
- III) ionski katalizirane reakcije bočnih skupina (lanaca).

Cijepanje osnovnog lanca može se odvijati kao:

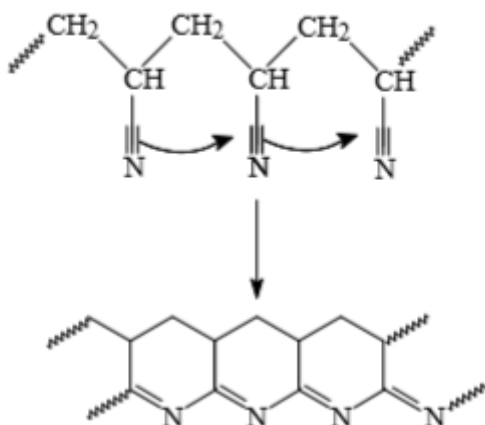
- a) statističko (eng. random) cijepanje lanca na fragmente manjeg stupnja polimerizacije. Nastali produkti po kemijskom se sastavu uglavnom razlikuju od monomera.
- b) depolimerizacija, proces suprotan polimerizaciji i predstavlja uzastopno odvajanje monomera počevši s kraja lanca. Konačan produkt razgradnje je monomer ili produkti razgradnje monomera.

Reakcije cijepanja obuhvaćaju: inicijaciju (najčešće se javlja nastajanjem radikala i to statistički uzduž lanca ili na krajevima lanca), depropagaciju (uzastopno odvajanje fragmenata lanca) te terminaciju.

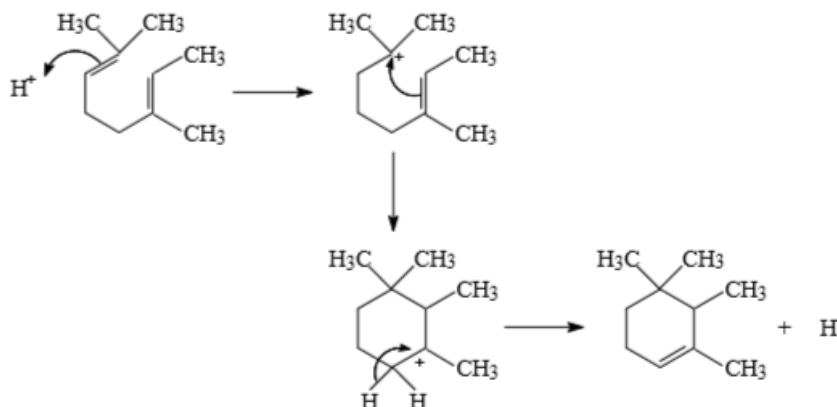
Treba istaknuti da se sve reakcije cijepanja lanaca ne odvijaju mehanizmom slobodnih radikala. Primjerice, mehanizam toplinske razgradnje poli(etilen-tereftalata) odvija se cijepanjem veze alkil-kisik prijenosom elektrona:



Cijepanje bočnih skupina (lanaca) vezanih na osnovni polimerni lanac katkada se naziva strukturiranje i predstavlja pretvorbu linearnih makromolekula u cikličke i/ili umrežene strukture:



Ionski katalizirane reakcije bočnih skupina (lanaca) rezultiraju ciklizacijom i/ili umreženjem makromolekulnih lanaca, što je pokazano na primjeru protonom katalizirane ciklizacije poliizoprena:



Kojim će se kemijskim procesom polimer razgrađivati ovisi prvenstveno o njegovoj kemijskoj strukturi te o agensu koji izaziva razgradnju. Tako je npr. toplinska razgradnja nekih polimera statističko razlaganje (PVC) dok kod drugih prevladava depolimerizacija (PMMA, poli(metil metakrilat)). Oksidacijska razgradnja obično je statističko cijepanje lanca, dok radijacijska razgradnja započinje statističkim cijepanjem lanca, a nastavlja se depolimerizacijom uz istodobne reakcije umreženja.

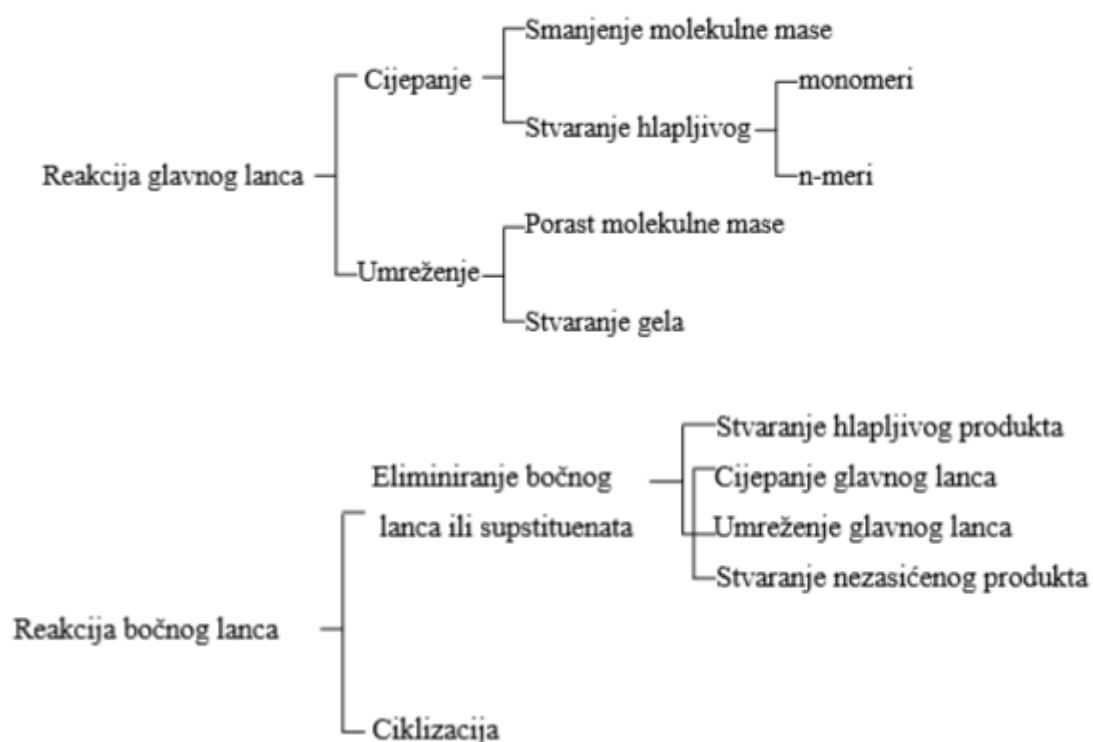
2.1.3.2 Složenost razgradnog procesa [3]

Intenzitet razgradnog procesa ovisi o kemijskim i fizičkim značajkama polimera. Općenito, amorfna područja puno se brže razgrađuju od kristalnih jer su im molekule manje uređene i struktura im je više otvorena, dostupnija kisiku ili agresivnim plinovima. Pri temperaturama višim od staklišta polimerne molekule su pokretljivije i podložnije nekim tipovima razgradnje. Brzina razgradnje slobodno radikalskim

reakcijama povećava se prisutnošću H-atomâ, lako uklonjivih iz polimernog lanca. Stoga je brzina razgradnje tim veća što je manja energija disocijacije C-H veze u -C-C- lancu i smanjuje se u nizu:

alilni C-atom >tercijarni C-atom >sekundarni C-atom >primarni C-atom

Složenost razgradnog procesa kao i najvjerojatnije reakcije tog složenog procesa prikazane su na primjeru toplinske razgradnje (slika 9.).



Slika 9. Shematski prikaz procesa toplinske razgradnje polimera.

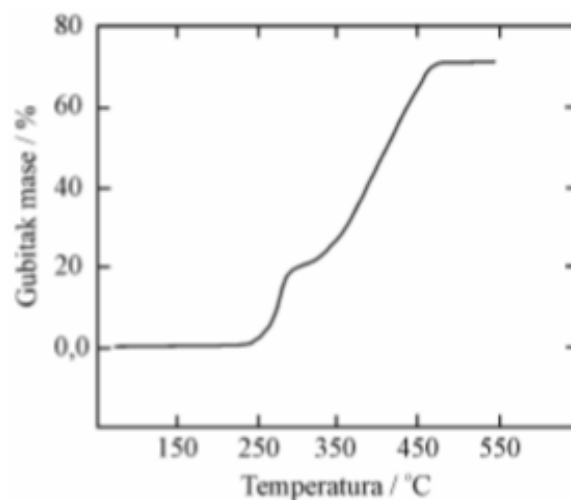
2.1.3.3 Toplinska razgradnja [2], [3]

Toplinska razgradnja je posljedica koncentracije energije toplinskog gibanja makromolekule u jednoj od njenih kemijskih veza. Za većinu polimera ta je energija pri 200-300 °C dovoljna za kidanje veze. Toplinsko cijepanje molekula rezultira nastajanjem niskomolekulnih produkata, molekulnih lanaca s nezasićenim krajnjim skupinama te granatih i umreženih struktura [3].

Razgradnja polimera toplinom odvija se tipičnom lančanom reakcijom, mehanizmom slobodnih radikala. U prvom stupnju te reakcije, inicijaciji, nastaju slobodni radikali, a

reakcijom depropagacije dolazi pretežito do pucanja primarnih veza uz znatno smanjenje molekulne mase. Reakcijom terminacije, slično kao u reakciji polimerizacije, dolazi do disproporcioniranja ili kombinacije dvaju radikala uz nastajanje monomera i kraćih ili duljih segmenata polimernih molekula. Sporednim reakcijama nastaju dvostruke veze, grananje i umreženost molekula [2].

Na slici 10. pokazana je krivulja toplinske razgradnje poliakrilonitrila (PAN), kao ovisnost gubitka mase polimera zagrijavanog brzinom 5 °C/min o trenutnoj temperaturi. Polimer je stabilan do oko 250 °C, a zatim slijedi brzi gubitak 20 % mase. Razgradnja se nastavlja do oko 480 °C. Nerazgradljiv, karbonizirani ostatak iznosi oko 30 % [3].



Slika 10. Krivulja toplinske razgradnje PAN-a.

Proces toplinske razgradnje pri nižim temperaturama, obično ispod 200 °C, može se spriječiti dodatkom toplinskih stabilizatora. To je naročito važno za sprječavanje razgradnje tijekom prerade polimera, jer temperatura prijelaza u viskofluidno stanje (polimer se oblikuje u tom stanju) može biti dovoljno visoka da započne razgradnja nestabiliziranog materijala.

2.1.3.4 Oksidacijska razgradnja

U praksi nema gotovo ni jednog razgradnog procesa u kojemu ne sudjeluje kisik. Polimeri su, kao i svi organski spojevi, izuzetno podložni oksidaciji. Djelovanje kisika ovisi u prvom redu o tome jesu li makromolekule zasićene ili nezasićene. Dok nezasićeni polimeri podliježu oksidaciji već pri sobnoj temperaturi, zasićeni su

relativno stabilni, a do znatnije oksidacije dolazi tek pri povišenim temperaturama ili u prisustvu ultraljubičaste svjetlosti [3].

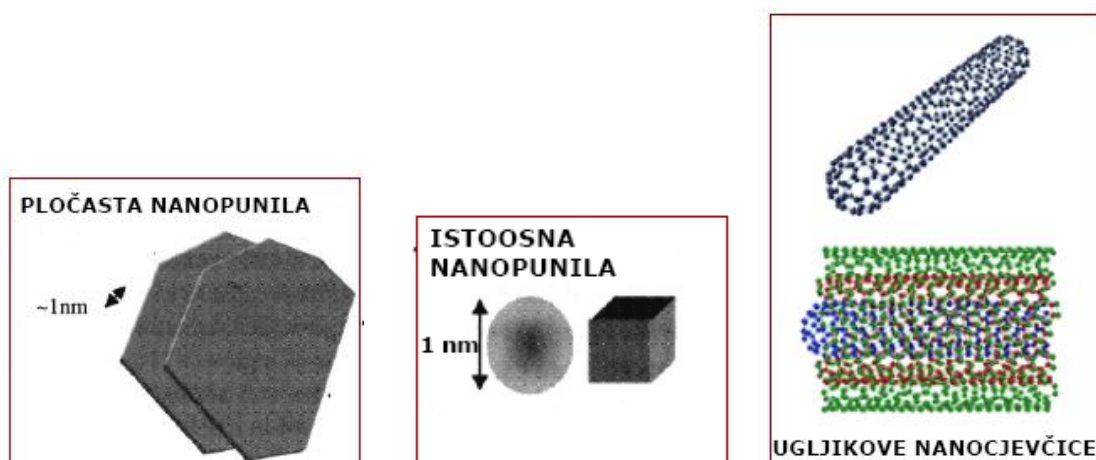
Premda uvjeti reakcije mogu biti vrlo raznoliki, dva su tipična slučaja oksidacijske razgradnje [2]:

- a) Polimer je u čvrstom stanju, a temperatura niska, $T < T_m$, a često je $T < T_g$ pa je brzina reakcije vrlo mala i kontrolirana difuzijom kisika. Odvija se u uvjetima primjene pa je materijal izložen i djelovanju ultraljubičastog svjetla, atmosferijama i sličnim utjecajima.
- b) Polimer je u obliku taljevine pa je $T > T_m$ uz vrlo nisku koncentraciju kisika, reakcija teče uobičajeno u uvjetima preradbe pa je uz oksidaciju zastupljena i toplinska razgradnja.

Oksidacijska razgradnja polimera odvija se mehanizmom slobodnih radikala, kao autooksidacijski proces.

2.2 Nanopunila [1]

Polimerni nanokompoziti su višekomponentni sustavi koji sadržavaju polimer i anorgansku komponentu (punilo) kojem je najmanje jedna dimenzija manja od 100 nm. Najčešće vrste nanopunila koje se koriste u polimerima za poboljšanje toplinske stabilnosti su pločasta (slojevita) nanopunila, ugljikove nanocjevčice i istoosna punila (slika 11.).



Slika 11. Vrste nanopunila

2.2.1 Slojevita nanopunila

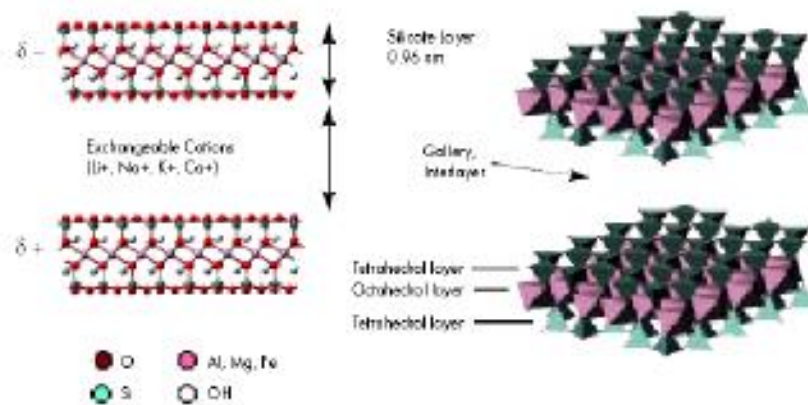
Najvažnije skupine pločastih (slojevitih) nanopunila su: slojeviti silikati, filosilikati ili smektične gline, slojevite silikatne kiseline te slojeviti dvostruki hidroksidi.

Slojeviti silikati su kristalne strukture a osnovni građevni blokovi su :

- tetraedarski listovi – Si atom okružen s 4 atoma kisika
- oktaedarski listovi – Al okružen s 8 atoma kisika

Filosilikati su najvažnija skupina slojevitih silikata. Imaju strukturu 2:1, tj. dva lista silicijevih tetraedara između kojih je umetnut 1 list aluminijevih oktaedara koji formiraju jediničnu slagalinu (sloj). Tetraedarski sloj okrenut je vrhovima prema oktaedrima tako da dijele kisikove atome. Širina jedinične slagaline (sloja) iznosi 1nm. Nanokompozit sa slojevitim nanopunilima dobiva se raslojavanjem jediničnih slagalina (slojeva) filosilikata.

Montmorilonit (MMT) strukture $M_x(Al_{4-x}Mg_x)Si_8O_{20}(OH)_4$ najznačajnije je slojevito nanopunilo (Slika 12.) koje pripada skupini prirodnih *smektičnih gline* te su slojevi međusobno vezani slabim elektrostatskim interakcijama. Voda i druge polarne tvari mogu ući između tih slojeva, te tada dolazi do ekspanzije rešetke, što omogućava proces interkalacije i površinske modifikacije potrebne za dispergiranje punila.



Slika 12. Struktura montmorilonita

Uz montmorilonit najčešće korištena slojevita nanopunila su *hektorit* ($M_x(Mg_{6-x}Li_x)Si_8O_{20}(OH)_4$) i *saponit* ($M_xMg_6(Si_{8-x}Al_x)O_{20}(OH)_4$).

Prednosti slojevitih punila za primjenu u polimerima su: veliki omjer dimenzija širine i dužine jedinične slagaline te jedinstvena svojstva interkalacije i eksfolijacije (raslojavanja) u listiće širine 1nm savršene kristalne strukture.

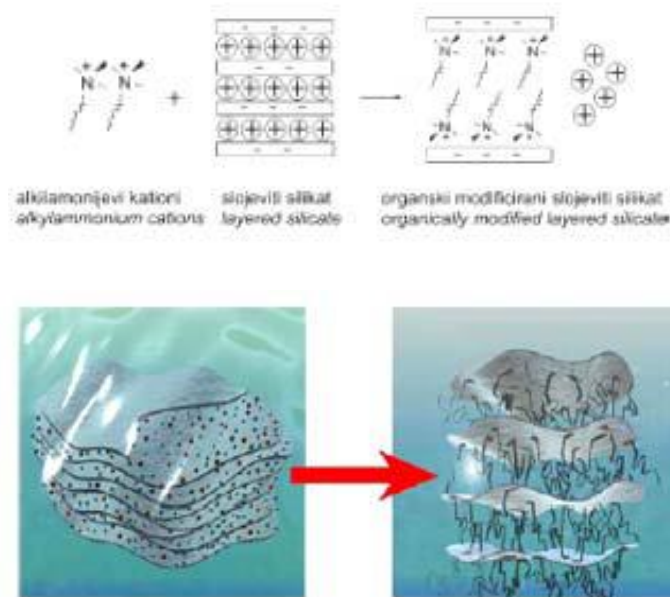
Nedostatci slojevitih punila su što listići, ovisno o vrsti slojevitog silikata, imaju manju ili veću sklonost aglomeraciji uzrokujući otežano dispergiranje u polimernoj matrici. Slojeviti silikati izrazito su polarne prirode, te su mješljivi samo s polarnim (hidrofilnim) polimerima. Da bi se omogućilo korištenje ove vrste punila i u ostalim vrstama manje polarnih ili nepolarnih polimera provodi se organska modifikacija slojevitih nanopunila.

2.2.1.1 **Organska modifikacija slojevitih nanopunila**

Organska modifikacija slojevitih nanopunila uključuje izmjenu alkalijskih kationa koji se nalaze u galeriji (međusloju) s organskim površinski aktivnim kationima (alkilamonijevim ili alkilsulfonijevim). Modifikacija organskim kationima omogućava kvalitetniju raspodjelu slojevitog nanopunila.

Proces modifikacije (slika 13.) provodi se u sljedećim fazama:

1. **faza:** bubrenje slojevitog nanopunila u vodi
2. **faza:** izmjena anorganskih s organskim kationima



Slika 13.. Proces organske modifikacije u 2 faze

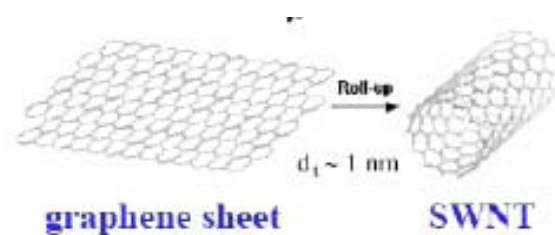
Učinci organske modifikacije slojevitih nanopunila su: snižavanje površinske energije punila, poboljšavanje kvašenja s polimernom matricom, povećavanje međuslojnog razmaka te se mogu osigurati funkcionalne skupine koje reagiraju s polimernom matricom ili iniciraju polimerizaciju monomera.

2.2.2 Ugljikove nanocjevčice

Ugljikove nanocjevčice pripadaju skupini *nanocjevčica punila* čiji je promjer manji od 100 nm, a omjer dimezija duljine i promjera $l/d = 10^0 - 10^6$.

Dvije su osnovne skupine ugljikovih nanocjevčica: **ugljikove nanocjevčice s jednom stjenkom** (SWNT - engl. Single-wall nanotubes) i **ugljikove nanocjevčice s više stjenki** (MWNT).

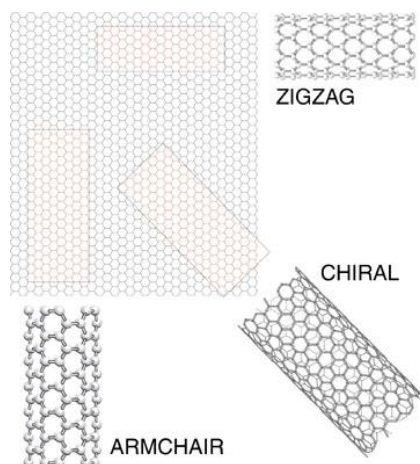
Osnovna struktura obje skupine nanocjevčica izvodi se iz planarne strukture grafena (koji izgrađuje grafit). Izolirani list grafena izgrađen je od sp^2 hibridiziranih ugljikovih atoma. Nanocjevčice s jednom stijenkom mogu se zamisliti kao grafenski listići smotani u cilindar bez rubova (slika 14.). Heksagonalna simetrija ugljikovih atoma u planarnoj grafitnoj plohi je iskrivljena jer je rešetka zakrivljena i mora se poklapati duž rubova da bi se stvorio savršeni cilindar. To vodi spiralnom (heliksnom) rasporedu ugljikovih atoma.



Slika 14. Molekulska struktura nanocjevčice s jednom stjenkom (SWNT)

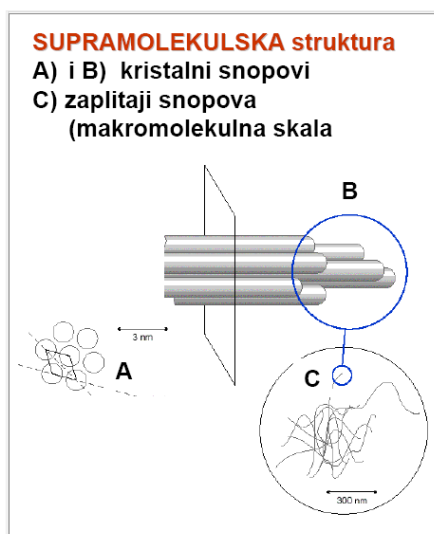
Ugljikove nanocjevčice s jednom stijenkom (slika 15.) se nadalje dijele na:

- Akiralne nanocjevčice: (n,0) - "cik cak" (engl. zig zag)
(n,n) - "naslonjača" (engl. armchair)
- Kiralne nanocjevčice



Slika 15.. Vrsta ugljikovih nanocjevčica s jednom stjenkom

Zbog postojanja delokaliziranih π veza izvan i unutar površine stjenke cjevčice uspostavljaju se van der Waalove interakcije s drugim molekulama ili međusobno. Kao posljedica ovih interakcija dolazi do spontanog agregiranja SWNT u kristalne snopove (engl. ropes), koji mogu sadržavati nekoliko do stotinu cjevčica. Tada se govori o **supramolekulskoj strukturi** nanocjevčica (slika 16.).



Slika 16. Supramolekulska struktura nanocjevčica

Nanocjevčice s više stijenki (engl. Multi-wall nanotubes – MWNT) sastoje se od dva ili više koncentričnih cilindričnih slojeva grafena (jedan sloj grafita) koaksijalno smještenih oko centralne šuplje sredine s međuslojnim razmakom kao u grafitu 0.34 nm.

2.2.2.1 Svojstva ugljikovih nanocjevčica

Simulacije pokazuju da se visoko deformirane nanocjevčice reverzibilno zakreću u različite morfološke strukture uz naglo oslobađanje energije. Deformiranjem nanocjevčice postaju stanjene, iskrenute i svinute. Navedene deformacije (na savijanje, uvijanje) su reverzibilne tj. povratne. Nanocjevčice podnose velika izduženja (40%) bez znakova pucanja. Ovakva svojstva predstavljaju prednost jer sprječavaju pucanje nanocjevčica koje se može dogoditi tijekom prerade kompozita.

Ovisno o spiralnosti i dimenzijama nanocjevčice značajno se mijenja elektronska struktura. Ugljikove nanocjevčice mogu biti ili metali ili poluvodiči. Proračuni su predviđali da su sve nanocjevčice u konfiguraciji "naslonjača" (engl. armchair) metali, dok cik –cak i kiralne nanocjevčice mogu biti ili metali ili poluvodiči.

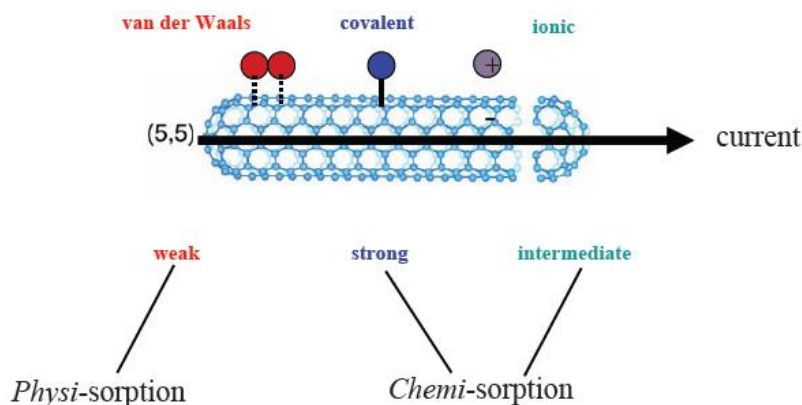
Vodljivost u nanocjevčicama u konformaciji "naslonjača" događa se jer se valentna i vodljiva vrpca preklapaju na Fermijevom nivou. Svim vodljivim nanocjevčicama vjerojatnost nalaženja elektrona odnosno njihova gustoća na Fermijevom nivou nije jednaka nuli. Prosječno se u sintezi dobije smjesa nanocjevčica od koje su oko 2/3 poluvodiči a 1/3 vodiči.

2.2.2.2 Modifikacija površine nanocjevčica

Razlozi modifikacije su: postizanje boljeg stupnja dispergiranoosti u otopini, efikasno kvašenje ugljikovih nanocjevčica polimernom matricom, efikasno dispergiranje pojedinačnih nanočestica u polimernoj matrici te poboljšanje interakcija s polimernom matricom.

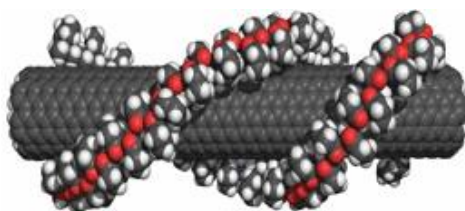
Ugljikove nanocjevčice mogu se modificirati drugim atomima ili molekulama (slika 17.):

- mehanizmom kemijske adsorpcije - kovalentnim ili ionskim vezama
- mehanizmom nekovalentne modifikacije - van der Waalsovima interakcijama



Slika 17. Modifikacija površine nanocjevčica

Mehanizam nekovalentne modifikacije ostvaruje se fizikalnom adsorpcijom ili omotavanjem polimernih makromolekula (slika 18.) koje imaju dvostruke veze u lancu (konjugirane makromolekule) ili preko heteroatoma sa slobodnim elektronskim parom koji uspostavlja interakcije s površinom ugljikove nanocjevčice. Prednost ove metode je da se ne razrušava konjugirana struktura ugljikove nanocjevčice, tj. nema utjecaja na svojstva nanocjevčice.



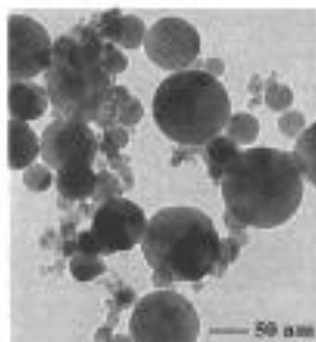
Slika 18. Omotavanje polimerne makromolekule mehanizmom nekovalentne modifikacije

Mehanizam kovalentne modifikacije uključuje vezivanje (graftiranje) polimernih makromolekula jakim kovalentnim vezama na površinu nanocjevčica. Prednosti ove metode su da se ne razrušava konjugirana struktura ugljikove nanocjevčice (nema utjecaja na njena svojstva) te se mogu koristiti polimerni lanci definirane molekulske mase i polidisperznosti. Nedostatak ove vrste modifikacije je da vezanje početnih molekula polimera sterički ometa daljnje vezivanje makromolekula uzrokujući niski stupanj graftiranja te se mogu graftirati samo one polimerne molekule s funkcionalnim skupinama.

2.2.3 Istoosna nanopunila

Ova skupina nanopunila uključuje čestice metala (Ag, Au, Ti...) i metalnih oksida (SiO₂, TiO₂, ZrO...). Za primjenu ove vrste kao nanopunila u polimerima važno je sintetizirati čestice punila s kontroliranom veličinom čestica i stupnjem agregacije.

Sinteza istoosnih nanočestica provodi se procesima kondenzacije iz plinske faze; pirolizom, plinskom kondenzacijom (slika 19.), laserskom metodom ili kombinacijom nekih od navedenih procesa.



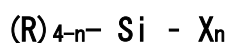
Slika 19. Titanijeve čestice dobivene plinskom kondenzacijom

2.2.3.1 Modifikacija površine istoosnih čestica

Procesi modifikacije površine provode se postupcima s kratkolančanim molekulama, makromolekulama ili anorganskim tvarima.

Modifikacija površine kratkolančanim molekulama

Silika, metalne i metal oksidne čestice mogu se modificirati ovim procesom; ova punila imaju na površini OH skupine iako broj skupina i jakost veze metal-OH jako varira. Hidroksilne skupine s površine čestica reagiraju sa silanskim sredstvima za vezivanje - SILANI:



X – halogen, alkoksi – reagira s površinom punila;

R – reaktivna organska skupina: vinilna, amino, epoksi...; – reagira s polimernom matricom; veliki izbor komercijalnih silana s različitim R skupinama (hidrofilnom, hidrofobnom, dugim, kratkim), omogućava izbor u cilju željene modifikacije površine i kontrole interakcija na međupovršini punilo/matrica

Polimerizacija na površini nanočestice

Izbor odgovarajućeg polimera kojim se graftira osigurava kontrolu kompatibilnosti s polimernom matricom i jačinu interakcija. Nakon modifikacije dispergiranje je lako moguće u matrici slične kemijske strukture.

Mogućnosti modeliranja svojstava nanokompozita ovim procesom obrade čestice su brojne. Na čestice nanopunila moguće je graftirati monodisperzne polimere (uske raspodjele mol. masa) ili nanijeti organska i anorganska sredstva što pruža znatno veće mogućnosti od same kontrole interakcija.

Obrada anorganskim premazima

Proces se provodi precipitacijom anorganske tvari ili taloženjem sol-gel postupkom. Prednost ovog načina obrade je činjenica da se organske i anorganske čestice obrađuju sa anorganskom tvari u cilju daljnje funkcionalizacije.

2.3 Polimerni nanokompoziti [1]

Nedostatak dodatka mikropunila jest da obično rezultira u narušavanju nekih svojstava (porast mase, porast krutosti, narušavanje prozirnosti...). Stoga je danas dosegnut maksimum u razvoju polimernih kompozita s mikropunilima. Novi pomak u mogućnostima i primjeni kompozita omogućuju istraživanja u području nanokompozita, koje se danas intenzivno razvija.

2.3.1 Razlike između mikrokompozita i nanokompozita

Značajne razlike između mikro i nanokompozita proizlaze iz razlika u: *veličini čestica punila, veličini međupovršine, morfologiji kompozita i udjelu matrice u međufaznom sloju.*

I. Razlika u veličini čestica punila

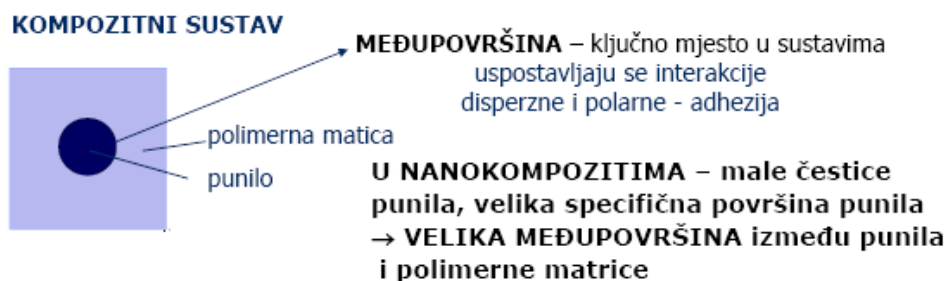
Neke od razlika između mikrokompozita i nanokompozita proizlaze jednostavno iz razlika u veličini čestica punila. Na primjer:

- Male čestice *ne skreću značajno svjetlo* pa je moguće održati *optičku prozirnost (čistoću)* i dobiti kompozit s dobrim električnim i mehaničkim svojstvima.
- Male čestice *ne utječu na stvaranje velike koncentracije naprezanja* pri djelovanju vanjskog opterećenja, pa se može ostvariti značajnije povećanje čvrstoće kompozita.
- Mala veličina čestica može utjecati na *jedinstvena specifična svojstva samih čestica*. Npr. nanocjevčice s jednostrukom stjenkom su u osnovi molekule bez defekata u strukturi.

- Čestice izgrađene od jednog kristala koje su *optički aktivne*, na makrorazini nisu podesne za rukovanje ali mogu se kombinirati s polimerom. Tako se može dobiti optički kvalitetan materijal, a i jednostavnost proizvodnje koju osigurava polimer.

II. Veličina međupovršine

Međupovršina je izuzetno važna jer se na kontaktu dvije faze uspostavljaju međudjelovanja (slika 20.). O jačini ovih međudjelovanja ovisi da li će međupovršina biti slabo mjesto u strukturi kompozita, na kojoj će doći do popuštanja ukoliko se kompozit podvrgne vanjskom opterećenju. Veličina međupovršine odgovara veličini specifične površine punila koja značajno ovisi o veličini čestica punila (tablica 1.).



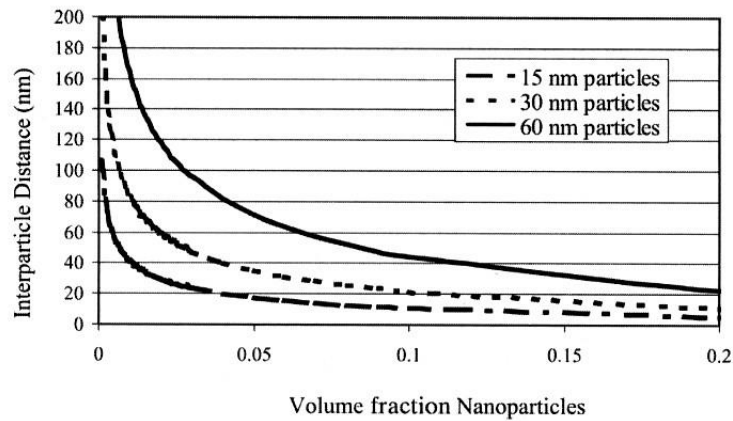
Slika 20. Struktura kompozitnog sustava, utjecaj međupovršine

Tablica 1. Prikaz ovisnosti specifične površine punila o veličini čestica punila

| Vrsta punila | Prosječna veličina čestica | Specifična površina punila, m ² / g | Vrsta punila | Prosječna veličina čestica | Specifična površina punila, m ² / g |
|-------------------|----------------------------|--|---|----------------------------|--|
| CaCO ₃ | 15 μm | 0,5 | SiO ₂ amorfno pirogeno | 16 nm | 130 |
| | 5 μm | 0,9 | | 12 nm | 200 |
| | 3 μm | 1,3 | | 7 nm | 380 |
| | 20 nm | 12 | | | |

III. Morfologija kompozita

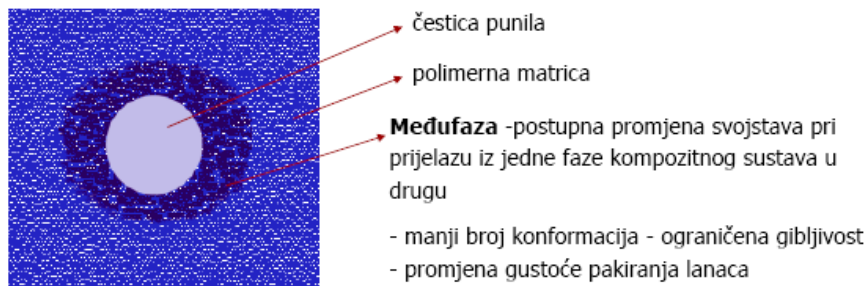
Smanjenjem veličina čestica punila smanjuje se udaljenost između čestica punila, što osobito dolazi do izražaja u sustavima s nižim volumnim udjelom punila (slika 21.)



Slika 21. Promjena međučestičnog razmaka u funkciji volumnog udjela punila i veličine čestica za sferične idealno dispergirane čestice

IV. Udio matrice u međufaznom sloju

Kontakt između faza u kompozitnom sustavu (slika 22.) nije dvodimenzionalan, već se promjene svojstava polimernih molekula koje su u direktnom kontaktu s površinom punila prenose na sljedeći sloj polimernih molekula itd. dublje u masu polimera dok se razlike između slojeva u potpunosti ne izgube. Stoga je kontakt između faza sustava trodimenzionalan odnosno definira se međufazni sloj ili međufaza. Rezultati istraživanja pokazuju da debljina međufaze može biti od 2 do 50nm.

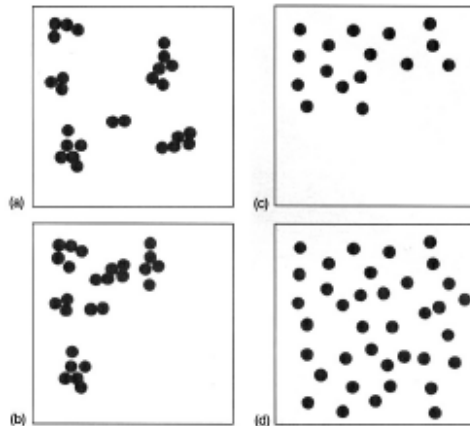


Slika 22. Kontakti faza u kompozitnom sustavu

U nanokompozitnim sustavima, u odnosu na sustave s mikro punilima znatno je veći udio matrice u međufaznom sloju. Većina utjecaja postiže se već pri malim volumnim udjelima punila, a pri tom se ne narušavaju druga svojstva materijala.

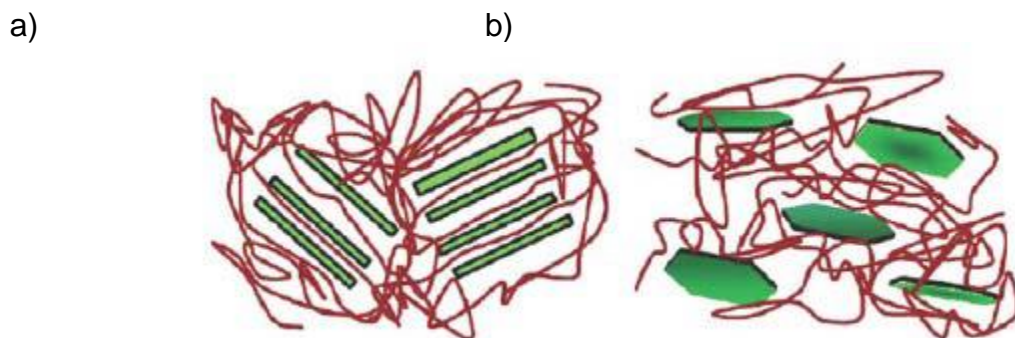
2.3.2 Priprava nanokompozita

Primarni cilj koji je teško doseći u pripravi nanokompozita je pravilna, jednolika raspodjela i dispergiranost punila (slika 23.). Pri tome se pod pojmom **raspodjela punila** (engl. *distribution*) podrazumijeva homogenost kroz uzorak a pod pojmom **dispergiranost punila**: (engl. *dispersion*) opisuje nivo aglomeriranosti punila.



Slika 23. a) dobra raspodjela i slaba dispergiranost punila, b) slaba raspodjela i dispergiranost punila, c) slaba raspodjela ali dobra dispergiranost, d) dobra raspodjela i dispergiranost punila

Polimerni nanokompoziti sa slojevitim punilima s obzirom na dispergiranost mogu biti interkalirane ili eksfolirane strukture (slika 24).



Slika 24. a) Interkalirana i b) eksfolirana ili delaminirana struktura nanokompozita sa slojevitim nanopunilima

Interkalirana struktura: polimerni lanci su interkalirani između slojeva silikata, dobro orijentirane višeslojne strukture s naizmjeničnim izduženim polimernim lancima i anorganskim slojevima s ponavljajućom udaljenošću.

Eksfolirana struktura: slojevi nanopunila značajno su razdvojeni i pojedinačno raspoređeni u kontinuiranoj matrici.

U polimernim sustavima u kojima **nije ostvarena raspodjeljenost nanoslojeva slojevitog punila** (nije došlo do interkalacije polimera između silikatnih slojeva) svojstva su u istom rasponu kao kod mikrokompozita. Nanokompoziti s eksfoliranim nanostrukturama su od većeg interesa jer se na ukupnoj površini slojeva uspostavljaju interakcije s polimernom matricom i bolji je prijenos naprezanja kroz sustav pri djelovanju vanjskog opterećenja te se posljedično poprimaju bolja mehanička svojstva.

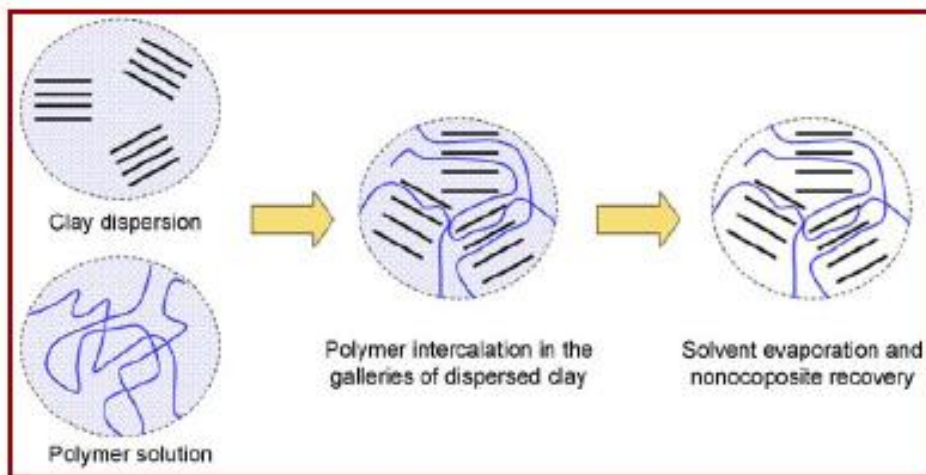
Najznačajniji **proces priprave sustava polimer / nanopunilo** su:

- a) Priprava iz otopine
- b) Miješanje u talini
- c) *In situ* polimerizacija

Za postizanje efektivnih svojstava kompozita nužna je dobra raspodjeljenost i dispergiranost nanopunila u polimernoj matrici te optimalne međufazne interakcije između nanopunila i polimerne matrice.

2.3.2.2 Priprava nanokompozita postupkom iz otopine

Priprava kompozita ovim postupkom se odvija u tri faze (slika 25.). U prvoj fazi čestice nanopunila se dispergiraju u otapalu u kojem je topljiv i polimer. Nakon toga, u drugoj fazi, u smjesu se dodaje otopina polimera. U konačnici (3.faza) provodi se uklanjanje otapala isparavanjem (pod vakuumom). Ovim načinom pripravljeni su brojni nanokompoziti s termoplastičnim polimerima.



Slika 25. *Interkalacija polimera iz otopine*

Nedostaci ove metode su: u procesu isparavanja može doći do reaglomeracije nanopunila te je moguće zaostajanje otapala.

Metoda pripreve iz otopine **koagulacijom** je modificirana metoda pripreve iz otopine kojom se ostvaruje **niži stupanj reaglomeracije** tijekom nastajanja nanokompozita. Metoda se provodi na način da se nakon dispergiranja u otapalu smjesa nanočestice + polimer + otapalo izlijeva u neotapalo koje je u velikom suvišku, te dolazi do precipitacija polimernih lanaca u kojima su zarobljene čestice nanopunila. Nakon toga slijedi filtracija i sušenje.

Mogućnost sinteze nanokompozita sa slabo polarnim i nepolarnim polimerima predstavlja prednost ove metode. Postoji više nedostataka a to su: industrijska proizvodnja ovom metodom nije prikladna zbog velike količine otapala (organskih) koji su *ekološki i ekonomski neprihvatljivi* te da bi se pripravio nanokompozit ovom metodom *nužno je dobro dispergiranje nanopunila* što se događa samo za optimalno odabrane komponente polimer / punilo / otapalo.

2.3.2.3 Priprava nanokompozita postupkom iz taline

Metoda umješavanja nanočestica u talinu polimera koristi se za pripravu tradicionalnih mikrokompozita, ali i nanokompozita. Priprava kompozita ovim postupkom odvija se zagrijavanjem smjese polimera i punila iznad temperature mekšanja polimera, obično uz djelovanje smičnih sila u ekstruderu. Ovaj postupak omogućava pripravu s polimerima koji su netopljivi u uobičajenim otapalima.

Karakteristike ove metode su da je ona najznačajnija metoda za priprevu nanokompozita, najprihvatljivija je za okoliš te je komercijalno najprihvatljivija.

Glavno ograničenje ovog načina pripreve je nagli porast viskoznosti taline dodatkom nanočestica. Dodatno, dodatak nanočestica može ubrzati razgradnju polimera, što je neželjeni učinak, ali može djelovati i na usporenje razgradnje polimera.

2.3.2.4 Priprava nanokompozita procesom *in situ* polimerizacije

Ova metoda se zasniva na dispergiranju nanočestica u monomeru ili otopini monomera. Zatim slijedi polimerizacija monomera standardnim procesima polimerizacije. Postoji mogućnost grafitiranja polimera na površinu čestice, što osigurava kemijsku vezu između polimerne matrice i nanočestica punila. Ova metoda ima značajno veliki broj prednosti u odnosu na ostale metode. Neke od tih prednosti su:

- nanokompozit se sastoji od nanočestica punila na koji je grafitiran polimerni lanac i "slobodnih" polimernih lanaca,
- mala veličina monomernih molekula osigurava znatno bolju homogenost nanokompozita nego u sustavima pripremljenih miješanjem NT i polimera iz otopine,
- moguća priprava nanokompozita s velikim masenim udjelom NT.

In situ polimerizacijom između slojeva moguće je pripremiti nanokompozite s *plastomernim polimerima* (poliamid, PET, polietilen, polipropilen, polistiren...), kao i s *duromernim polimerima* (epoksidne smole, poliuretani,...). *In situ* polimerizacija je jedini način pripreve slojevitih nanokompozita s umreženim odnosno duromernim matricama.

Određene vrste nanokompozita mogu se pripremiti i ***in situ* sol-gel postupkom** sinteze čestica u polimeru nastaju hibridni sustavi. Ovim postupkom iz prekursora uspješno se mogu pripremiti nanokompoziti npr. sa silika nanočesticama u brojnim polimernim matricama. Metal polimer nanokompoziti mogu se također proizvesti ***in situ* sintezom metalnih čestica iz pogodnih metalnih prekursora**. Kad se dobije stabilna suspenzija metalnih čestica, polimerni sustav se može dalje oblikovati da bi

se dobio željeni nanokompozit. Neki nanokompoziti mogu se pripremiti istovremenom *in situ* sinteza anorganskih čestica i *in situ* polimerizacijom polimera.

2.4 Tehnike karakterizacije

Toplinske značajke polimera određujemo termoanalitičkim metodama. To su skupine metoda kojima se mjere fizička svojstva neke tvari ili njenih reakcijskih produkata u funkciji temperature, pri čemu je ispitak izložen kontroliranom temperaturnom programu. Svaka od metoda mjeri određenu fizičku značajku: temperaturu, energiju, masu, mehaničke karakteristike i dr.

Niže su navedene neke od temeljnih termoanalitičkih metoda, njihove kratice te veličine koje se mjere primjenom pojedine metode:

$\Delta T = f(T)$ Diferencijalna termička analiza DTA

$\Delta P = f(T, t)$ Diferencijalna pretražna (scanning) kalorimetrija DSC

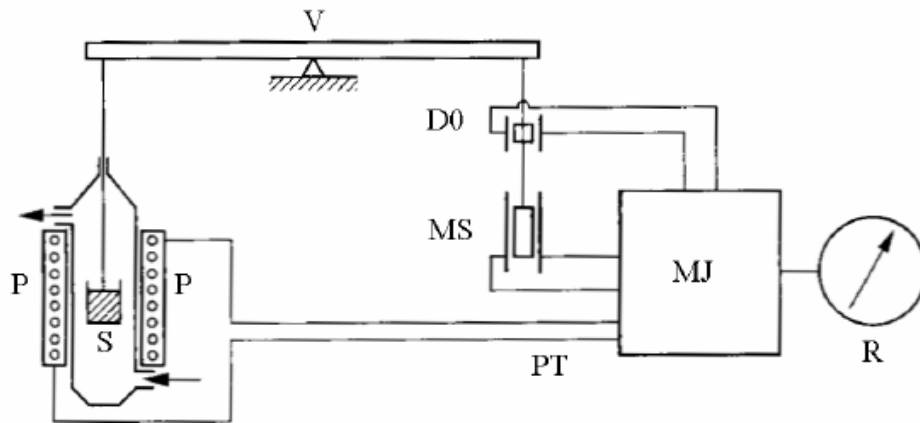
$\Delta W = f(T, t)$ Termogravimetrijska analiza TGA

$\Delta L = f(T, t)$ Termomehanička analiza TMA

Ovo poglavlje je usmjereno na termogravimetrijsku analizu (TGA).

2.4.1 Termogravimetrijska analiza [3]

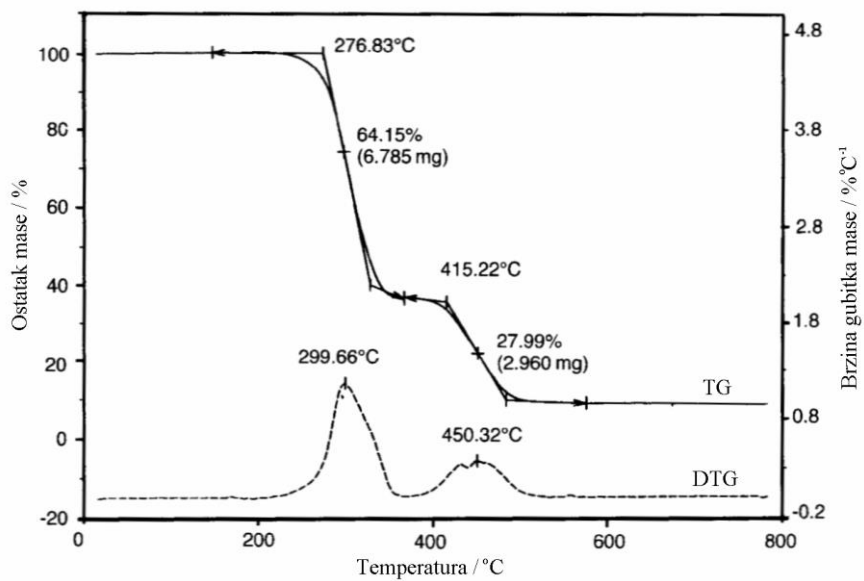
Termogravimetrijskom analizom (TGA) mjeri se promjena mase ispitka tijekom programiranog zagrijavanja definiranom brzinom (linearni temperaturni program). Osnovni dio uređaja je termovaga (slika 26.). Jedan krak vage na kojem se nalazi ispitni uzorak umetnut je u termopeć. Otklon vage iz ravnoteže, nastao zbog promjene mase ispitka, kompenzira se automatski pomoću električnog modulatora, a promjena jakosti struje izravno je proporcionalna promjeni mase ispitka. Kroz termovagu protječe inertni ili reaktivni plin.



Slika 26. Shema TG uređaja: *V* - vaga, *S* - uzorak, *P* - peć, *PT* – programiranje temperature, *D0* - detektor nulte točke, *MS* - magnetski svitak za kompenzaciju mase, *MJ* - modularna jedinica, *R* - registracijski uređaj

Termogravimetrijska krivulja pokazuje seriju manje ili više oštih gubitaka mase međusobno odijeljenih platoima konstantne mase. Oblik krivulje ovisi o uvjetima eksperimenta: brzini grijanja, obliku i masi ispitka te vrsti plina koji protječe kroz peć. Iz krivulje se može kvantitativno odrediti gubitak mase nastao toplinskom obradom, primjerice sadržaj pojedine komponente u ispitnom materijalu (hlapljive komponente, vlaga, otapalo, omekšavalo, nesagorivi materijal: pepeo, anorgansko punilo i sl.) ili udio toplinski razgrađene tvari, kao i raspon temperatura unutar kojeg se događa toplinska promjena (slika 27.) Diferencijalna krivulja pokazuje seriju maksimuma koji odgovaraju pojedinim stupnjevima gubitaka mase tvari.

Termogravimetrijska metoda omogućava praćenje fizikalnih pojava (npr. hlapljenje, sublimaciju, sorpciju) te kemijskih pojava i reakcija koje se zbivaju uz gubitak mase tvari. Karakterizacija polimera termogravimetrijskom analizom uključuje kvantitativnu i kvalitativnu analizu polimera, mješavina polimera, polimernih smjesa i niskomolekulnih komponenata te praćenje i kinetičku analizu kemijskih procesa u prvom redu toplinske i termooksidacijske razgradnje.



Slika 27. TG i DTG krivulja PVC-a u temperaturnom području od 0 °C do 800 °C, u dušiku, pri brzini zagrijavanja 10 °C/min

3. PREGLEDNI DIO

Ovisno o kemijskoj prirodi i interakcijama između polimera i različitih vrsta nanopunila mijenja se toplinska stabilnost nanokompozita. U nekim slučajevima toplinska je stabilnost poboljšana, a u drugima pogoršana [4]. Ovaj rad daje pregled učinka slojevitih nanopunila, ugljikovih nanocjevčica i istoosnih metal oksidnih i metalnih nanočestica na toplinsku stabilnost polimera.

3.1 Toplinska stabilnost nanokompozita sa slojevitim nanopunilima

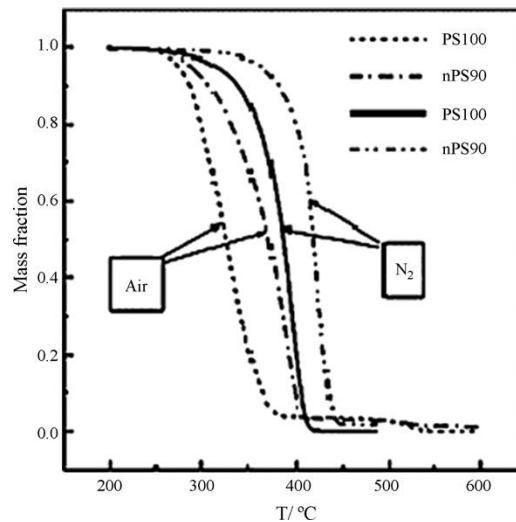
3.1.1 Pozitivan učinak na toplinsku stabilnost nanokompozita

Dodatak slojevitih punila najčešće ima pozitivan učinak na toplinsku stabilnost polimera. Punilo može djelovati kao snažni toplinski izolator, kao barijera za izlazak hlapljivih produkata razgradnje iz uzorka ili može pridonijeti stvaranju čađe nakon inicijalnog stupnja toplinske razgradnje [5]. Dakle, dodatkom slojevitih punila značajno se poboljšavaju barijerna svojstva. Pod pojmom barijerna svojstva podrazumijeva se propusnost plinova, primjerice O₂ ili He te para. Unošenjem nepropusnih slojeva silikata u polimer, prema teoriji zavojitog puta molekule koje prolaze kroz sustav moraju zaobilaziti silikatne slojeve nasumičnim putem. Niža toplinska stabilnost alkilamonijevog iona u nekim sustavima poboljšava toplinsku stabilnost budući da ovi ioni terminiraju radikale polimera koji nastaju toplinskom razgradnjom. Svi navedeni učinci slojevitog punila usporavaju toplinsku razgradnju polimera.

Ovakav pozitivan učinak dodatka slojevitog nanopunila uočen je za brojne polimere, primjerice polietilen/etilen vinil acetat [4] (PE/EVA), poliaktidnu kiselinu [6] (PLA), polikaprolakton [4] (PCL) te polistiren [7] (PS).

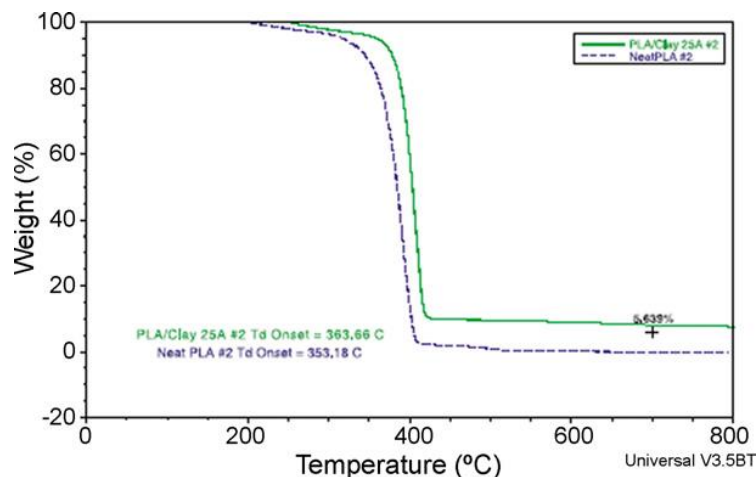
Blumstein [8] je pokazao važnu ulogu montmorilonita u nanokompozitu PMMA/slojeviti silikat. Poli (metil metakrilat) smješten je između slojeva montmorilonita koji je posljedično postao otporan na toplinsku degradaciju s obzirom na čisti PMMA. Poboljšanje toplinske stabilnosti pripisuje se ograničenom toplinskom gibanju PMMA u slojevima gline tj. poboljšana su barijerna svojstva.

Vyazovkin i sur. [7] su uspoređivali toplinsku razgradnju PS nanokompozita s onom čistog polimera u struji dušika i zraku. Kao što se vidi na slici 28. i u struji dušika i u zraku temperatura razgradnje je porasla za 30-40 °C. Autori su također primjetili da čisti polimer degradira bez ikakvoga ostatka dok nanokompozit, očekivano, daje ostatak.



Slika 28. TG krivulje razgradnje čistog polistirena i nanokompozita polistirena

Thellen i sur. [6] su predstavili TG krivulje za čist PLA te za odgovarajući PLA nanokompozit (slika 29.) te su rezultati pokazali da je početak razgradnje za približno 9 °C veći PLA nanokompozita od temperature razgradnje čistog PLA.



Slika 29. TG krivulje razgradnje PLA

Poboljšanje toplinske stabilnosti epoksi/slojeviti silikat nanokompozita pripisuje se prisutnosti silikatnih slojeva nano veličine koji djeluju kao prepreke za smanjivanje propusnosti hlapljivih razgradnih produkata iz materijala [9]. Kao rezultat toga, bolja

toplinska stabilnost nanokompozita naprema čistim epoksidnim smolama, pripisuje se barijernim svojstvima slojevitog silikata i poboljšanoj adheziji na međupovršini uzrokovanoj kiselo-bazičnm interakcijama. Osim toga, Park i sur. [10] su ranije izvijestili da se epoksidna smola ponaša kao elektron-donor, dok organski modificirani slojevita glina djeluje kao elektron-akceptor. Stoga se smatra da su na toplinsku stabilnost nanokompozita utjecale specifične interakcije između dispergiranih silikatnih slojeva gline u epoksi smoli.

3.1.2 Neznatan ili negativan učinak na toplinsku stabilnost nanokompozita

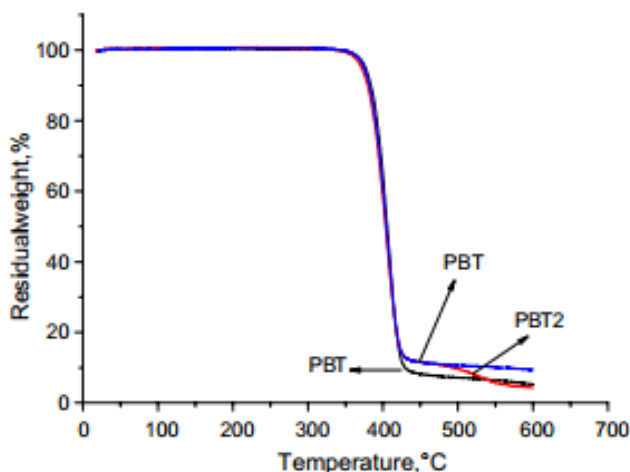
Neka istraživanja, međutim, pokazuju da dodatak slojevitih nanopunila može imati neznatan ili negativan učinak, odnosno može pogoršati toplinsku stabilnost polimera.

Pramoda i sur. [4] su primjetili da je početna temperatura razgradnje za 12 °C viša za PA6 sa 2,5 % udjela slojevitog nanopunila od temperature čistog PA6 te da povećanjem udjela slojevitih punila početak temperature razgradnje se ne mijenja. Po istraživanjima Yanga i Wilkiea [11] gubitak mase PA6/slojeviti silikat nanokompozit nije značajno drugačiji od onog za čisti polimer. Također, i drugi znanstvenici [12] su pokazali da PA6 nanokompoziti imaju manju toplinsku stabilnost od čistoga nylona 6.

Istraživanja toplinske stabilnosti nanokompozita alifatskog PI/silikatna slojevita glina Lee-a i sur. [13] utvrdila su postojanost nemješljive smjese PI/silikatna slojevita glina, koja sadrži istu količinu silikata kao i interkalirani nanokompoziti što ne daje nikakve rezultate u poboljšanju toplinske stabilnosti.

Postoji nekoliko mogućih razloga negativnog učinka dodatka nanopunila na toplinsku stabilnost. Jedan od mogućih razloga je katalitički utjecaj slojevitih silikata na razgradnju polimera. Dodatno, u početnom dijelu razgradnje nakupine slojeva silikata mogu djelovati kao akumulatori topline, te kasnije djelovati kao izvor topline što ubrzava proces degradacije. Štoviše, očigledno je da organski modificirani silikatni slojevi imaju dvije suprotne funkcije koje uvjetuju toplinsku stabilnost nanokompozita. Prva funkcija je učinak barijere koja poboljšava toplinsku stabilnost, te druga koja ima katalitički utjecaj na razgradnju polimerne matrice što smanjuje toplinsku stabilnost [14].

Nađen je još jedan antagonistički učinak silikatne gline u poli(butilen tereftalat-u), (PBT) [15]. TG krivulje (slika 30.) za PBT nanokompozit, ukazuju na smanjenje toplinske stabilnosti i čađe pri 600 °C koja iznosi 2,03%, u odnosu na čisti PBT.



Slika 30. TG krivulje za čisti PBT i PBT nanokompozite

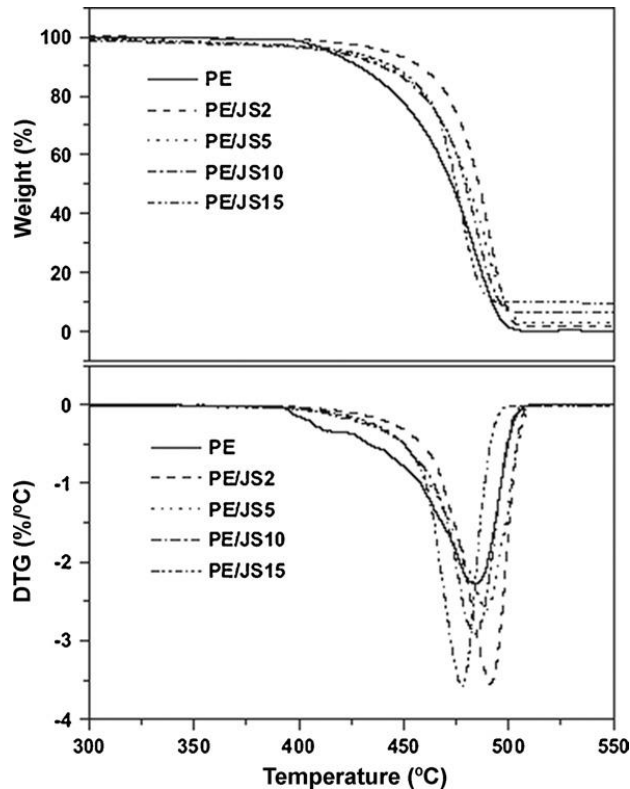
Iako je PBT2 manje toplinski stabilan od čistog PBT, dolazi do povećanja čađe od 5,27-7,05% pri 600 °C. Glineni silikatni slojevi djelovali su kao toplinski izolator i barijera za prijenos hlapljivih produkata nastalih tijekom razgradnje, čime se povećava toplinska stabilnost nanokompozita. S druge strane, centri katalitičkog djelovanja glinenih slojeva, poput onih oko hidroksilnih skupina, mogu ubrzati razgradnju poliestera [16]. Kao rezultat toga, ukupni utjecaj nanopunila (MMT) na toplinsku stabilnost PBT nije bila značajna.

3.1.3 Učinak slojevitog nanopunila na toplinsku stabilnost nanokompozita ovisno o različitim utjecajima

U nekim sustavima promjenom različitih uvjeta (temperaturno područje, količina nanopunila, atmosfera u kojoj se odvija razgradnja, vrsta organskog silikatnog modifikatora) se može uočiti poboljšanje ili pogoršanje toplinske stabilnosti nanokompozita.

Temperatura

Zhao i sur. [14] istraživali su toplinsku stabilnost PE nanokompozita u atmosferi dušika te su snimili TG i DTG krivulje koje su prikazane na slici 31.



Slika 31. TG i DTG krivulje čistog PE i PE/slojeviti nanokompozit

Kao što se može vidjeti, u početnom stupnju razgradnje (na temperaturi prije 400°C), nanokompoziti se razgrađuju brže nego čisti PE što je posljedica katalitičkog utjecaja slojevitih silikatnih punila. Porastom temperature iznad 400 °C toplinska stabilnost nanokompozita veća je od one čistog PE-a. Sve početne temperature razgradnje nanokompozita su veće od temperature čistog PE-a, te se pomiču prema nižim temperaturama povećanjem udjela slojevitog nanopunila.

Količina punila

Paul i sr. [17] su uočili povećanje toplinske stabilnosti PLA nanokompozita povećanjem količine punila do 5% udjela. S daljnjim povećanjem slojevitog nanopunila toplinska stabilnost se smanjuje. Dakle, potrebna je optimalna količina punila za maksimalno povećanje toplinske stabilnosti. Razlog tome je da je u sustavima s manjom količinom punila ono dobro dispergirano unutar matrice te je učinak barijere dominantniji. Nadalje, povećanjem količine punila dominantnu ulogu preuzima katalitički učinak koji uzrokuje smanjenje toplinske stabilnosti.

Ispitivanja na PA 11 nanokompozitu [18] pokazala su značajno poboljšanje toplinske stabilnosti dodatkom < 4% nanopunila gdje se temperatura početka

razgradnje povećala za oko 20 °C. Nasuprot tome, kod visokog sadržaja gline (8 %mas) interkalirajući nanokompozit počeo se razgrađivati na temperaturi od 5-10 °C nižoj od razgradnje čistog PA 11 nanokompozita (bez dodatka nanopunila).

Za nanokompozit na bazi poliuretana [19] zabilježena je maksimalna toplinska stabilnost kod 1% masenog udjela organski modificirane gline eksfolirane strukture. Također, primjećeno je da porastom stupnja eksfolirane strukture, raste međufazno područje između silikata i poliuretana što dovodi do povećanja temperature staklastog prijelaza (T_g) tvrdog segmenta poliuretanskih nanokompozita. Uzrok tome su silikati nano veličine koji ometaju kretanje molekula u fazi tvrdog segmenta. Nadalje, Wang i sur. [20] pokazali su da elastomerni poliuretani, koji sadrže 3% dodanog organski modificiranog montomorilonita (OMMT), imaju najbolju toplinsku stabilnost zbog jednolike dispergiranosti organskih silikatnih slojeva.

Učinak slojevitog nanopunila na toplinsku stabilnost ovisi o morfologiji nanokompozita odnosno o eksfoliranoj ili interkaliranoj strukturi zajedno s optimalnom količinom dodanog punila. Kod niskog sadržaja punila, oko 1 %, eksfolirana struktura dominira, no to još uvijek nije dovoljno za povećanje toplinske stabilnosti kroz formiranje čađe [21]. Proporcionalno, povećanjem dodane količine punila, od 2-4 %, formira se više eksfolirane silikatne gline te se potom lakše i efektivnije stvara čađa koja doprinosi povećanju toplinske stabilnosti nanokompozita. Ako se radi o još većem nivou punjenja, do 10%, dominira interkalirana struktura te morfologija nanokompozita ne omogućuje održavanje dobre toplinske stabilnosti, iako je formirana velika količina čađe.

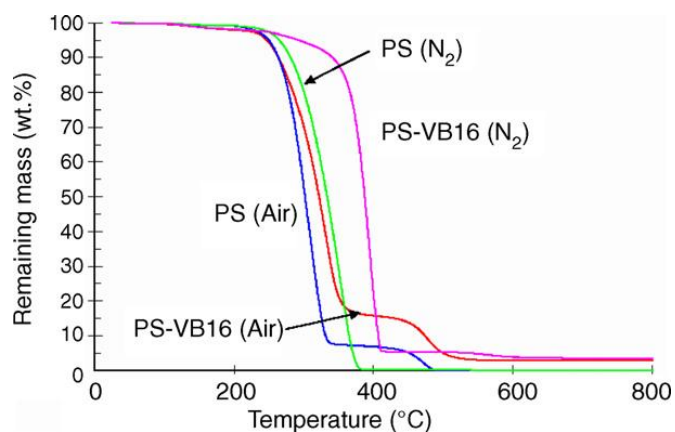
Atmosfera

Utjecaj atmosfere znatno utječe na toplinsku stabilnost nanokompozita. Kada se proces razgradnje provodi u struji dušika razmatra se toplinska razgradnja, a kada je u prisustvu kisika onda se radi o termooksidativnoj razgradnji. Primjerice, Berta i sur. [22] su uspoređivali TG krivulje i u struji dušika i kisika za PU nanokompozit. TG i DTG krivulje su bile približno jednake za čisti PU i PU nanokompozit u atmosferi dušika. No, kada se razgradnja provodila u prisustvu kisika krivulje su pokazivale razlike čistog PU-a naspram PU nanokompozita. Prema istraživanju, temperatura toplinske razgradnje nanokompozita u oksidativnim uvjetima se povećala za 45 °C u

odnosu na čisti PU. Zaključno tome, utjecaj dodatka punila nevažan je pri toplinskoj razgradnji, odnosno u struji dušika, dok je za termooksidativne uvjete značajan. Formiranje zaštitnog sloja čađe uzrok je poboljšanju toplinske stabilnosti u struji kisika.

U jednom istraživanju [23], prikazani su TG profili čistog PA 66, PA 66 / OMMT nanokompozita i MMT mikrokompozita u struji dušika i kisika. Pokazano je da nanokompozit s organski modifikiranim MMT ima višu temperaturu razgradnje (435 °C u struji dušika i 450 °C na zraku) nego mikrokompozit (425 °C pod dušikom i 440 °C na zraku). Zanimljivo je, u usporedbi s čistim PA 66, temperatura razgradnje nanokompozita bila je za 10 °C niža u struji dušika, dok je za 5 °C viša od temperature razgradnje čistog PA 66 u atmosferskim uvjetima. Razlika je, očito, u prisutnosti ili odsutnosti kisika. Toplinsko ponašanje nanokompozita u struji N₂ pokazalo je da dodavanje montmorilonita ubrzava toplinsku razgradnju PA 66 polimerne matrice, činjenica koju su istraživači povezali s katalitičkim učinkom vode iz MMT (apsorbirane ili od dehidroksilacije). U oksidativnoj atmosferi, učinak barijere imao je najveću ulogu zbog formiranja ugljiko-silikatne čađe na površini nanokompozita. Dakle, nanokompoziti imaju veću toplinsku stabilnost nego čisti PA 66 na zraku.

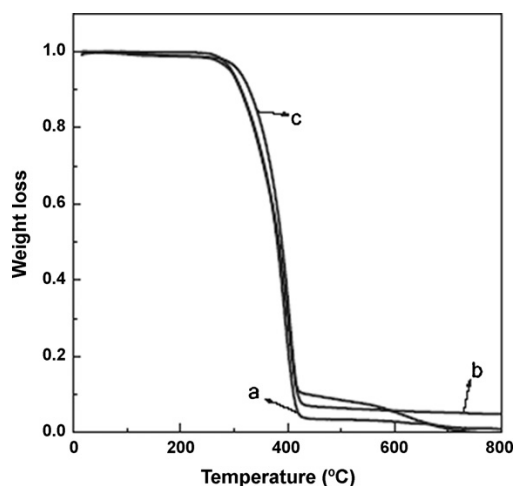
Bourbigot i sur. [24] istraživali su toplinsku razgradnju PS/MMT nanokompozita u oksidativnim i termo-oksidativnim uvjetima. Pri oksidativnim uvjetima, u struji N₂, toplinska stabilnost je poboljšana u smislu početne temperature razgradnje koja je za 50 °C viša u usporedbi s čistim polistirenom. Na zraku, temperature razgradnje čistog PS i PS nanokompozita su vrlo slične, ali se zato maseni ostatak PS/MMT nanokompozita povećao u odnosu na čisti PS od 5-15% pri 400 °C (slika 32.). Na kraju razgradnje maseni ostatak nanokompozita iznosi 2% i u struji N₂ i O₂ od kojih je većina ostatak MMT. Vidljivo je da se razgradnja polimernog materijala odvijala pri višim temperaturnim rasponima od razgradnje pri termo-oksidativnim uvjetima. Za čisti PS početna temperatura razgradnje u dušiku je 30 °C viša, dok je kod PS nanokompozita za 100 °C viša od temperature razgradnje na zraku. U slučaju termo-oksidativne razgradnje, uloga MMT objašnjena je formiranjem zaštitnog sloja čađe koja nema veliki značaj u odnosu na oksidativne uvjete u kojima je PS/MMT nanokompozit toplinski stabilniji.



Slika 32. TG krivulje za čisti PS i PS nanokompozit u različitim atmosferskim uvjetima

Vrsta organskog modifikatora

Nekoliko se studija koncentriralo na različite vrste organskih modifikatora slojevitog nanopunila koji se koriste i o kojima ovisi toplinska stabilnost nanokompozita. Tipičan primjer je istraživanje toplinske stabilnosti Xionga i sur. [25] PU i nanokompozita u kojem su korištene dvije različite vrste MMT (montmorilonit) organskog modifikatora: C16-MMT (alkilamonijeva sol) i MO-MMT (aromatski amin). Usporedbom TG krivulja (slika 33.) zaključno je da je početna temperatura razgradnje od PU/MO-MMT viša naprema PU/ C16-MMT. Glavni razlog tomu je što aromatski prsten daje veću toplinsku stabilnost nego alkilni lanac u C16-MMT.



Slika 33. TG krivulje za a) čisti PU, b) PU/ 3% C16-MMT i c) PU/ 3% MO-MMT

U drugom istraživanju, Yeia i sur. [26], također je vidljiv utjecaj različitih organskih modifikatora. Korištena su slojevita nanopunila cetilpiridinijeva klorida (CPK) te kompleks cetilpiridinijevog klorida i ciklodekstrina (CPK/ α - CD) u polimetroj matrici polistirena. Iz rezultata (tablica 3.) vidljivo je da su temperature razgradnje za oba nanokompozita više u odnosu na čisti PS, s time da nanokompozit PS/(CPK / α - CD) pokazuje najveću toplinsku stabilnost od sva tri uzorka.

Tablica 3. Ovisnost toplinske stabilnosti o vrsti organskog modifikatora (a) temperatura staklastog prijelaza; b) i c) - temperature razgradnje pri 5% i 50%)

| Uzorak | Količina dodanog punila (mas. %) | T_g (°C) ^{a)} | $T_{0.05}$ (°C) ^{b)} | $T_{0.5}$ (°C) ^{c)} | Čađa pri 600 °C / % |
|--|----------------------------------|--------------------------|-------------------------------|------------------------------|---------------------|
| PS | 0 | 100 | 390 | 424 | 0 |
| CPC/ slojevito punilo/PS | 3 | 102 | 408 | 424 | 2,9 |
| α - CD/CPC /slojevito punilo/PS | 3 | 106 | 423 | 452 | 5,8 |

Glavna uloga organskih modifikatora je smanjiti kohezijske sile između slojeva gline te promjena hidrofilne površine slojeva gline u organofilni kako bi se makromolekulama polimera omogućila interkalacija u MMT galerije te stvaranje stabilne homogene strukture.

Povećanje toplinske stabilnosti fosfonij modificiranih glina [27] je vrlo važno za korištenje polimera jer se takve gline obrađuju na temperaturama gdje amonij modificirane gline odavno degradiraju. Tako je početna temperatura razgradnje fosfonij modificiranih glina 50 °C viša od amonij modificiranih glina.

Mogućnost postizanja značajnijeg poboljšanja toplinske stabilnosti niskim udjelom punila vrlo je važna jer krajnji proizvodi mogu biti napravljeni jeftiniji, lakši i jednostavniji za obradu.

3.2 Toplinska stabilnost nanokompozita s ugljikovim nanocjevčicama

Toplinska svojstva nanokompozita CNT (ugljkove nanocjevčice)/polimer privukla su pažnju mnogih znanstvenika koji se bave polimernim materijalima jer ugljkove

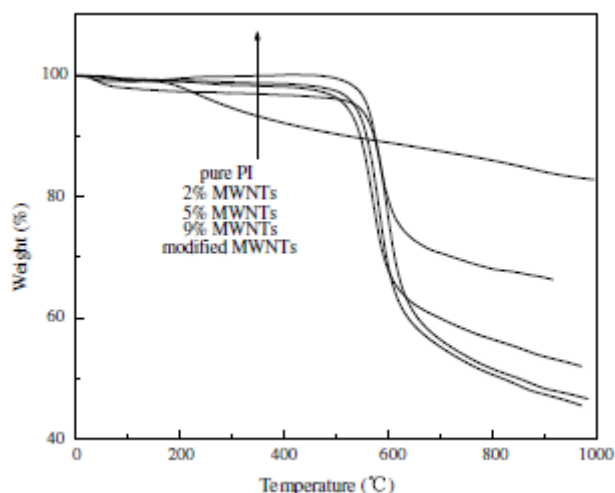
nanocjevčice imaju visoku toplinsku stabilnost [28]. U nekim slučajevima one poboljšavaju toplinsku stabilnost dok u drugim slučajevima ubrzavaju toplinsku razgradnju kompozita.

3.2.1 Negativan ili neznatan učinak ugljikovih nanocjevčica na toplinsku stabilnost nanokompozita

Yang i sur. [29] su otkrili negativan učinak ugljikovih nanocjevčica s jednom stjenkom (SWNT) na toplinsku stabilnost akrilonitrilbutadien stirena (ABS) jer se početne temperature razgradnje pomiču prema nižim vrijednostima dodatkom SWNT. Rezultati istraživanja Probst i sur. [30] također pokazuju smanjenje toplinske stabilnosti poli(vinil alkohola) dodatkom ugljikovih nanocjevčica s više stjenki (MWNT).

Dokazano je da MWCNT nema značajan učinak na toplinsku stabilnost poli (laktidne kiseline) (PLA) u usporedbi s čistom PLA [31]. Ovaj podatak pokazuje da MWCNT nemaju učinkovit efekt barijere u početnoj fazi razgradnje te su djelovale kao inertna nanopunila. Slično toplinsko ponašanje za PA 6/MWCNT nanokompozit, prikazano je istraživačkim radom Schartela i sur. [32]. Predložena su dva moguća mehanizma. Prvi mogući mehanizam je da prisustvo MWCNT smanjuje umreženje lanaca polimerne matrice te s druge strane, preostale nečistoće, dodatne komponente ili preostali sadržaj dodanog katalizatora za sintezu nanocjevčica također mogu uzrokovati isti učinak.

Na slici 34. prikazane su TG krivulje nanokompozita PI/MWCNT, čistog PI te modificirane MWCNT [33]. Modificirani MWCNT se polako raspada pri 180 °C zbog gubitka karboksilne i hidroksilne skupine na površini MWCNT. S druge strane, čisti poliimid ima izvrsnu toplinsku stabilnost i ne raspada se sve do 550 °C. Unatoč tome što se toplinska stabilnost PI/MWCNT nanokompozita postepeno smanjuje do određenog stupnja u usporedbi s čistim PI, termostabilnost tih nanokompozita je u osnovi još uvijek sačuvana do temperature od 500 °C.

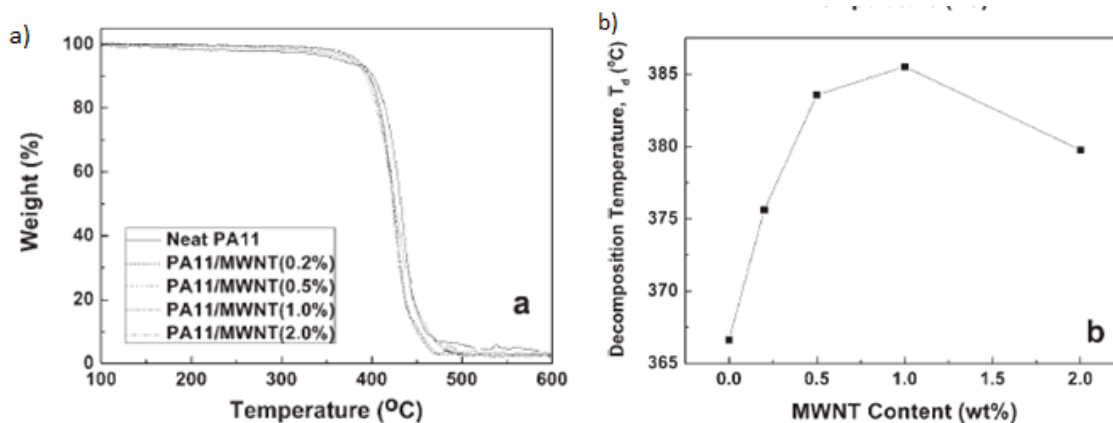


Slika 34. TG krivulje za čisti PI, nanokompozit PI/MWCNT i modificirani MWCNT

3.2.2 Pozitivan učinak ugljikovih nanocjevčica na toplinsku stabilnost nanokompozita

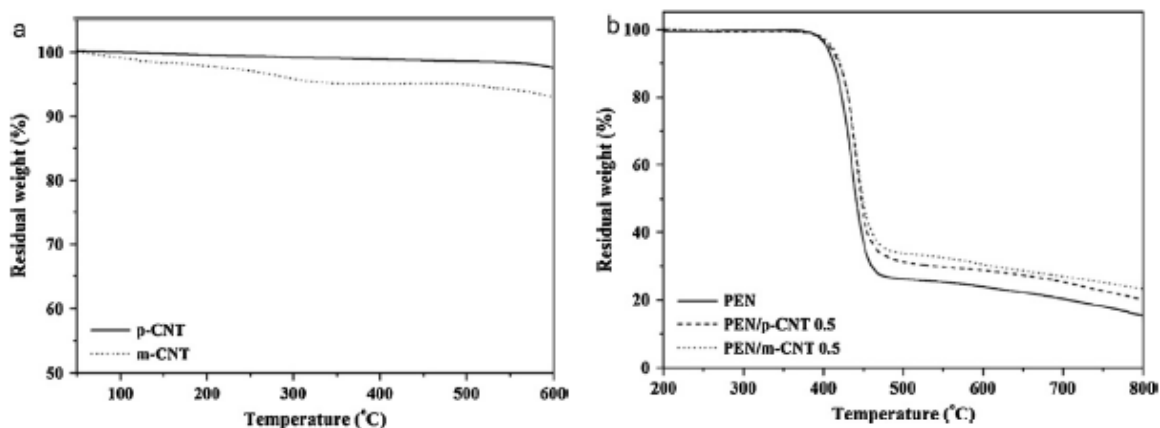
Dodatak MWCNT u polipropilen (PP) pokazuje povećanje toplinske stabilnosti što je dokazano istraživanjima Kashiwagiea i sur. [34].

Huang i sur. [35] su tehnikom termogravimetrijske analize istraživali toplinsku stabilnost najlona 11- PA11 s dodanim ugljikovim nanocjevčicama s više stjenki (MWCNT) u usporedbi s čistim PA11. Zabilježeni podaci jasno pokazuju rast početne temperature razgradnje (kod gubitka mase od 5%) za oko 20 °C s koncentracijom ugljikovih nanocjevčica od 1% (slika 35.). S povećanjem sadržaja CNT (npr. 2 mas%) temperatura razgradnje se pomiče prema nižoj temperaturi te polimer brže degradira. Mogući uzrok je agregacija MWCNT u kompozitima s većim sadržajem CNT. Općenito, nanokompozit PA11/MWCNT pokazuje veću toplinsku stabilnost od čistog najlona 11.



Slika 35. a) Temperaturna ovisnost o masenom gubitku PA11/MWCNT nanokompozita i b) Toplinska stabilnost PA11 u funkciji različitih sadržaja MWCNT

Dodatak CNT u poli (etilen 2,6-naftalat) (PEN) povećala je temperaturu toplinske razgradnje i masenih ostataka PEN/CNT nanokompozita [36], [37]. Takav pozitivan učinak je bio izraženiji kod visokih sadržaja CNT-a. Da bi se povećala adhezija PEN matrice, koristili su se kemijski modificirani CNT koji u sebi sadrže karboksilnu kiselinu. Nemodificirana nanocjevčica (p-CNT) ima veću toplinsku stabilnost od modificiranog (m-CNT) jer se karboksilne kiseline raspadaju pri nižim temperaturama (slika 36.a).



Slika 36. TG krivulje a) p-CNT i m-CNT nanocjevčica i b) PEN/CNT nanokompozita s različitom vrstom CNT

Utvrđeno je da ugradnja nemodificiranih (p-CNT) i modificiranih (m-CNT) nanocjevčica u PEN matricu može povećati temperaturu toplinske razgradnje i masene ostatke PEN nanokompozita (slika 36.b). Povećanje učinka bilo je značajnije kod PEN/m-CNT nanokompozita zbog interakcija između reaktivnih skupina modificiranih nanocjevčica (-COOH i -OH skupine) i makromolekularnih lanaca PEN-

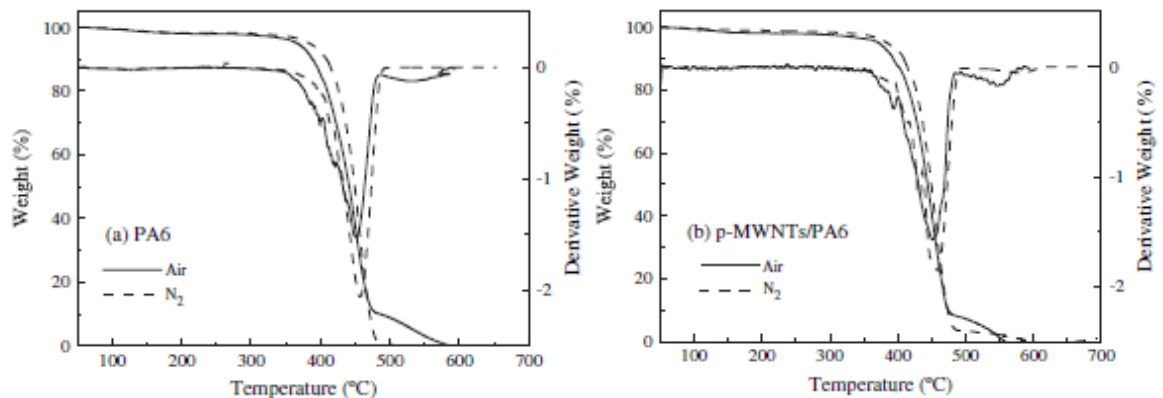
a. Ugljikove nanocjevčice u ovim sustavima djeluju kao fizičke barijere za sprječavanje prijenosa topline hlapljivih razgradnih produkata iz PEN nanokompozita tijekom toplinske razgradnje. Osim toga, dobra međufazna adhezija između m-CNT i PEN matrice može ograničiti toplinsku pokretljivost molekula PEN-a u međufaznom sloju, što rezultira daljnjim poboljšanjem toplinske stabilnosti.

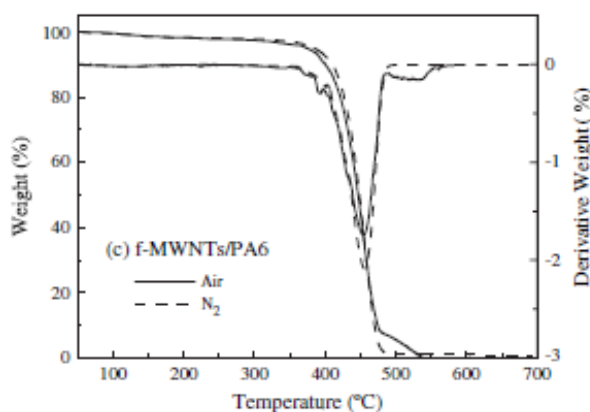
3.2.3 Učinak ugljikovih nanocjevčica na toplinsku stabilnost nanokompozita ovisno o različitim utjecajima

Dosadašnja istraživanja pokazala su da struktura polimerne matrice i interakcije s ugljikovim nanocjevčicama, atmosfera u kojima se odvija razgradnja, temperaturno područje te količina dodanih ugljikovih nanocjevčica imaju značajan učinak na toplinsku stabilnost nekih polimera.

Atmosfera

Nemodificirani nanokompozit p-MWCNT/PA6 pokazuje 2 stupnja toplinske razgradnje u obje atmosfere dok se čisti PA6 i (amino-funkcionalizirani) f-MWCNT/PA6 nanokompozit razgrađuju u 2 stupnja jedino u prisustvu kisika što je rezultat različite strukture ove dvije vrste MWCNT (slika 37.).



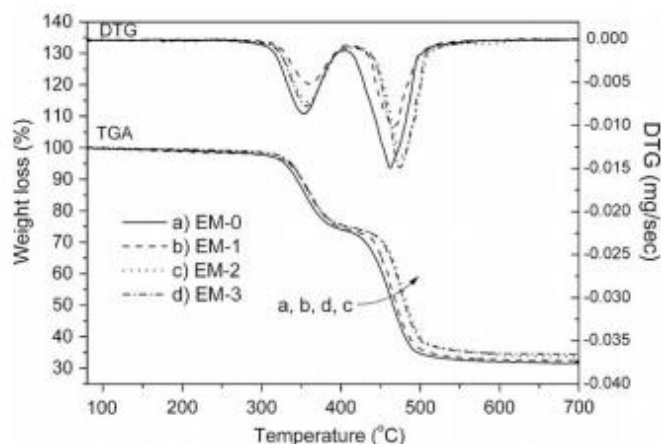


Slika 37. TG / DTG krivulje za a) čisti PA6, b) p-MWCNT/PA6 i c) f-MWCNT/PA6 nanokompozita s 1% mas. MWCNT u atmosferi dušika i kisika

TGA također pokazuje da kod 5% gubitka mase temperatura p-MWCNT / PA6 i f-MWCNT / PA6 nanokompozita je 18 °C, odnosno 14 °C viša od temperature čistog PA6 u termooksidativnim uvjetima, dok je u struji dušika ostalo nepromijenjeno. Ugljikove nanocjevčice sprječavaju termooksidaciju poliamida 6 te time povećavaju njegovu toplinsku stabilnost [28].

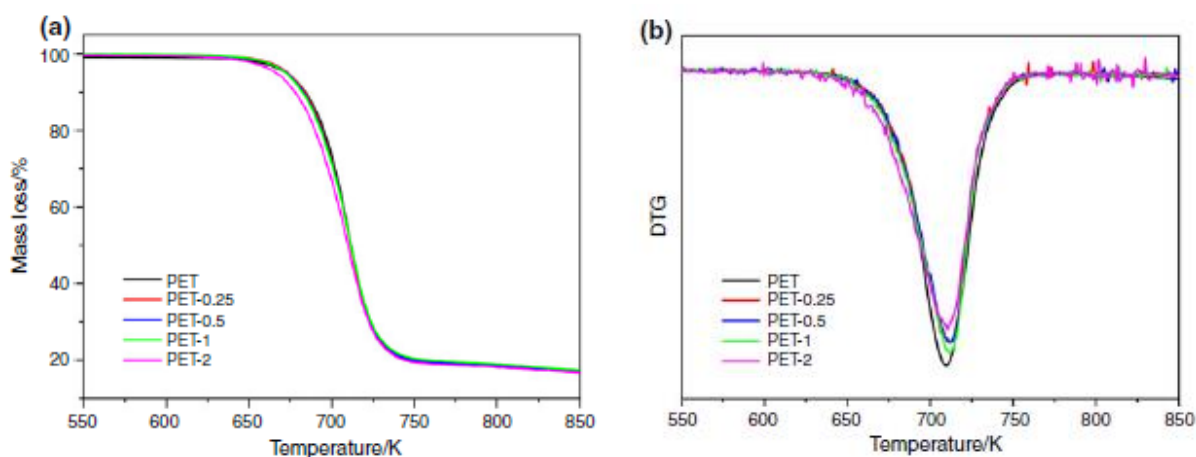
Sadržaj dodanih ugljikovih nanocjevčica te njihove interakcije s polimernim matricama

Ye i sur. [34] proučavali su interakcije MWCNT i EVA (etilen-vinil acetat) te je dodan i Mg(OH)₂ (MH) za smanjenje gorivosti. Rezultati TG analize (slika 38.) pokazali su da se dodatkom 2% MWCT temperatura razgradnje pomiče prema višim temperaturama te ostaje veći udio ostataka na kraju razgradnje nego kod EVA/MH uzorka. Poboljšana stabilnost nanokompozita pripisana je međusobno povezanim ugljikovim nanocjevčicama koje imaju učinak barijere za prijenos produkata razgradnje. Daljnji rast udjela MWCNT ne povećava toplinsku stabilnost EVA/MH/MWCNT nanokompozita što pokazuje da je 2% MWCNT optimalna količina za željeni porast toplinske stabilnosti.



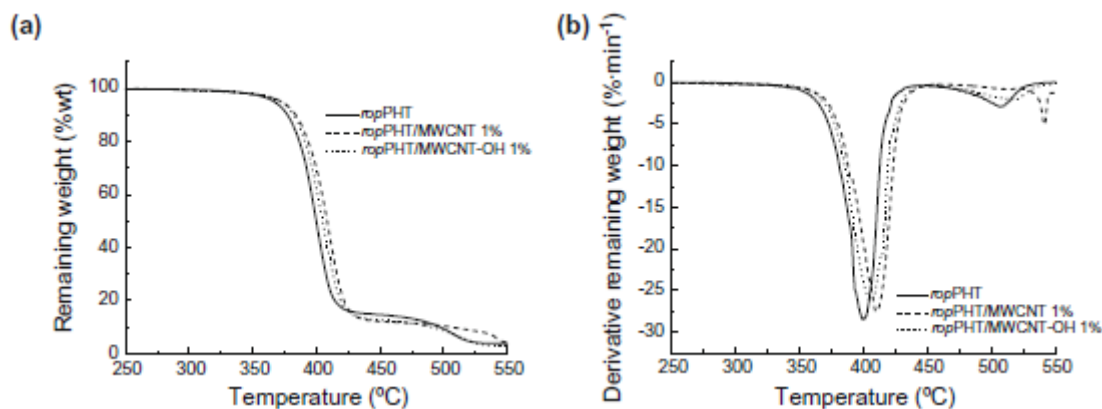
Slika 38. TG i DTG krivulje na EVA/MH/MWCNT nanokompozit s različitim masenim udjelima MWCNT

Temperaturna ovisnost o gubicima mase PET/SWCNT nanokompozita uzoraka vlaknaste strukture, proučavana je upotrebom termogravimetrijske analize. TG krivulje upućuju na to da razgradnja svih uzoraka započinje na oko 420 °C bez obzira na sadržaj SWCNT pa je zaključeno da na toplinsku stabilnost PET vlakana ne utječe prisutnost SWCNT do sadržaja od 2% masenog udjela. Međutim, u slučaju PET/MWCNT nanokompozita utvrđeno je da uzorci s većim sadržajem MWCNT imaju bolju toplinsku stabilnost. Smatra se da su međufazne interakcije, između funkcionaliziranih MWCNT i PET, stvorenih sekundarnim vezama, poput Van der Waalsovih ili vodikovih veza, usporile toplinsku razgradnju PET-a u cikličke oligomere. Prisutnost karboksiliranih CNT-a (c-CNT) može dovesti do stabilizacije PET matrice, a dobra međufazna adhezija između c-CNT i PET može ograničiti toplinsko gibanje PET molekula, što rezultira povećanom toplinskom stabilnošću PET nanokompozita. Nađeno je da prvi maksimum na DTG krivulji razgradnje PET-a iznosi 436,4 °C na brzini zagrijavanja od 10 °C/min (slika 39.)⁴⁰. U nanokompozitima koji sadrže do 1% masenog udjela MWCNT, ova temperatura se pomiče ka većim vrijednostima do 439,3 ±0,5 °C, što je pokazalo da MWCNT mogu poboljšati toplinsku stabilnost polimernog nanokompozita. Međutim, u uzorku koji sadrži 2% masenog udjela dodanih MWCNT, ova temperatura se pomiče ka nižim vrijednostima. Ovo smanjenje pripisano je prisutnosti razgranatih i umreženih makromolekula koje ovaj uzorak vjerojatno sadrži i formiranje agregata MWCNT [32].



Slika 39. a) TG i b) DTG krivulja PET-a

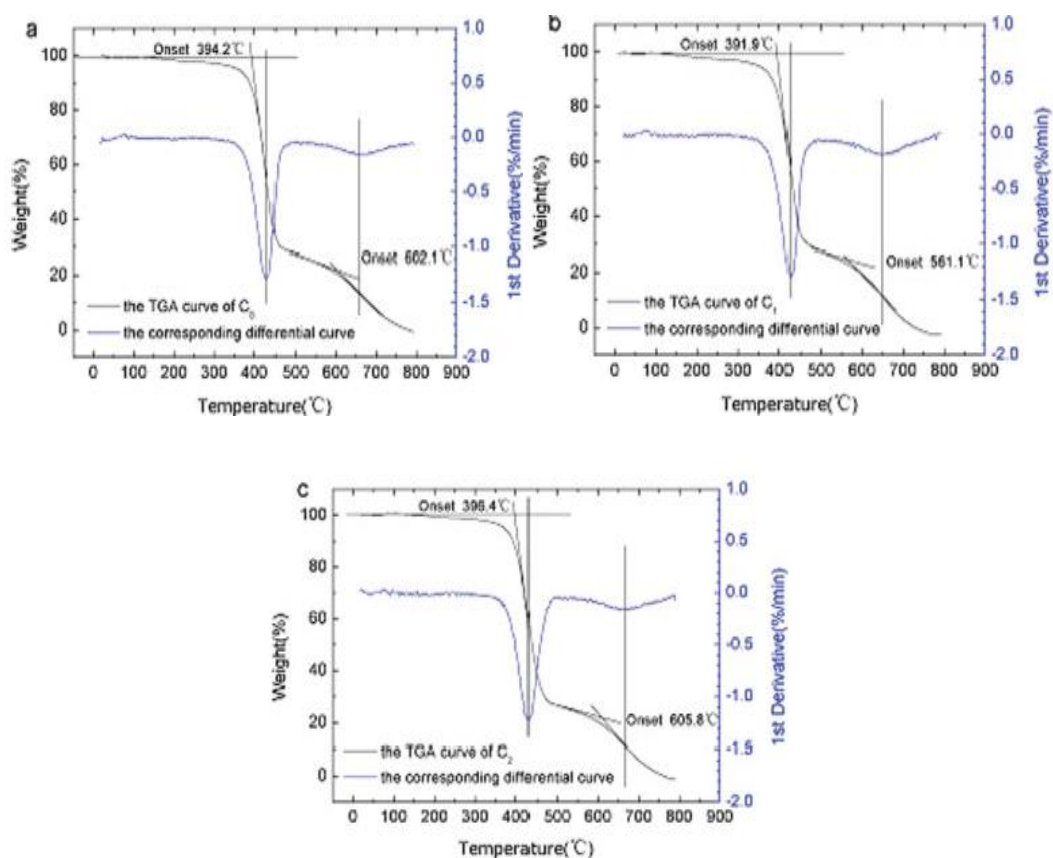
Kako bi se poboljšala toplinska svojstva poli (heksametilen tereftalata) PHT, dodani su MWCNT uzevši u obzir da i dodana određena količina MWCNT i funkcionalizacija bočnih stjenki mogu na drugačiji način utjecati na ta svojstva. Podaci dobiveni pomoću termogravimetrijske analize, pokazali su jedan stupanj razgradnje koji je odgovarao razgradnji PHT koji počinje degradirati na temperaturi od približno 375 °C te se potpuno razgrađuje na 550 °C (slika 40.).



Slika 40. a) TG i b) DTG krivulje PHT/MWCNT nanokompozita

Uočeno je da dodavanje od 1% masenog udjela MWCNT povećava temperaturu maksimalnog gubitka mase, za oko 15 °C, te ta vrijednost ostaje konstantna daljnjim povećanjem sadržaja nanocjevčica. Međutim, kada su korištene obrađene MWCNT koje u sebi sadrže hidroksilne skupine, zabilježeno je neznatno smanjenje toplinske stabilnosti u usporedbi s nemodificiranim MWCNT. Razlog tomu je što hidroksilne skupine mogu ubrzati umreženje makromolekularnih lanaca poliestera [38].

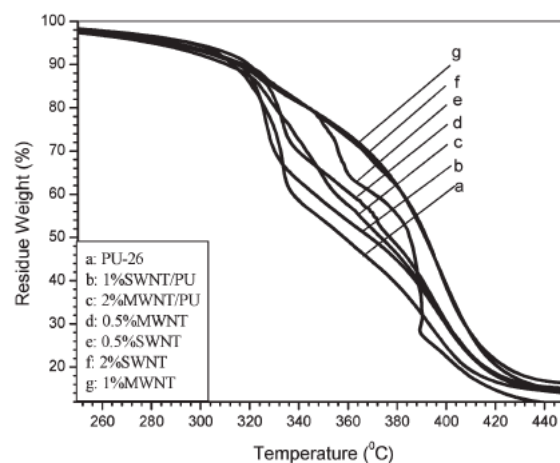
Yang i sur. [39] dokazali su različito ponašanje MWCNT obzirom na njihove interakcije s polimernom matricom. Na slici 41. može se uočiti da se razgradnja različitih sustava epoksidnih smola odvija u 2 stupnja. U prvom stupnju, početne temperature razgradnje za C₀-čista epoksidna smola; C₁-dodana nemodificirana MWCNT i C₂- amino-modificirana MWCNT redom iznose 394,2; 391,9 te 396,4 °C. Slično ponašanje prati i drugi stupanj razgradnje epoksidnog nanokompozita. Dodavanje nemodificiranih MWCNT ima negativan učinak na toplinsku stabilnost epoksidnih nanokompozita zbog slabih interakcija između dodanih ugljikovih nanocjevčica i epoksidne smole. Međutim, dodavanje amino-modificiranih MWCNT poboljšava toplinsku stabilnost nanokompozita. Razlog se može pripisati činjenici da amino-modificirani MWCNT imaju jače interakcije s polimernom matricom u odnosu na nemodificirani MWCNT.



Slika 41. TG i DTG krivulje za različite sustave: a) C₀; b) C₁; c) C₂

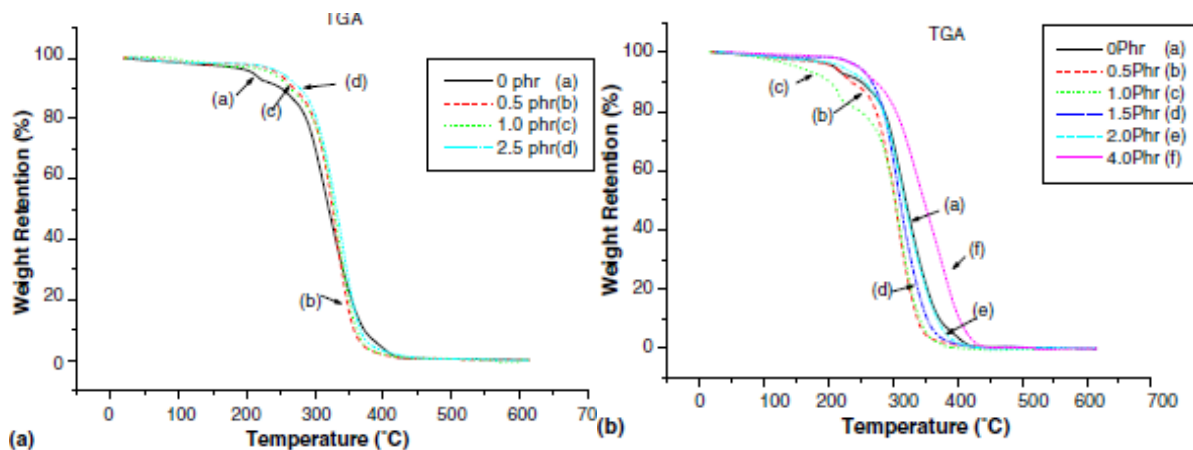
Temperaturno područje

Istraživanja Xie i Songa uputila su na različit utjecaj dodatka SWCNT i MWCNT na toplinska svojstva poliuretana [40]. Početna temperatura razgradnje (razgradnja tvrdog segmenta) se nije promijenila, dok se temperatura razgradnje mekog segmenta pomiče na više temperature (slika 42.). To ukazuje da CNT uspostavljaju interakcije s mekim segmentom u PU matrici. Neznatan učinak CNT u početnom stupnju razgradnje može biti posljedica slabe disperzije i adhezije između CNT i PU matrice. Iz eksperimentalnih rezultata pokazalo se da modificirani MWCNT- PU nanokompozit posjeduje bolje toplinsku stabilnost nego nemodificirani MWCNT- PU kompozit.



Slika 42. TG krivulje za čisti PU i nanokompozite PU s ugljikovim nanocjevčicama

Kuan i sur. [41] sintetizirali su MWCNT/PU nanokompozit sa značajnom kompatibilnošću koristeći a) kovalentno vezivanje (sustav I) te b) ionsko vezanje (sustav II) MWCNT s PU lancima. Poboljšanje toplinske stabilnosti bilo je veće za sustav I nego za sustav II (slika 43.).



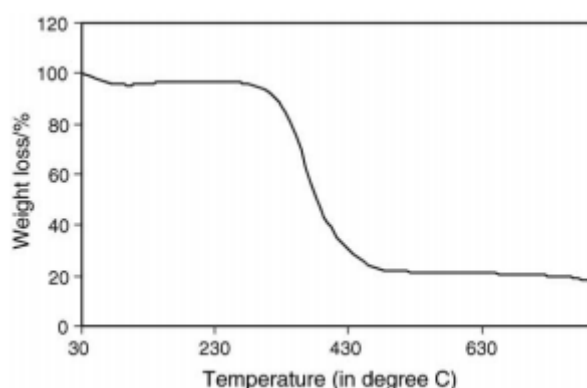
Slika 43. a) TG krivulje za vodeni PU/CNT s različitim sadržajem CNT (sistem I) i b) TG krivulje za PU/CNT s različitim sadržajem CNT (sistem II)

3.3 Toplinska stabilnost nanokompozita s istoosnim nanočesticama

Nađeno je da istoosne nanočestice poput Ag [42], [43], [44], [45], Pd [46], TiO₂ [32], Cu [47], Mg(OH)₂ [48], Fe₃O₄ [49], ZnO [50], [32] i SiO₂ [32], [15], [36] mogu, a i ne moraju imati pozitivan učinak na razgradnju polimernih materijala. Toplinska stabilnost polimernih kompozita ima ključnu ulogu u određivanju granice njihove radne temperature i uvjeta okoline za uporabu, koji su povezani s njihovom temperaturom toplinske razgradnje i stupnjem razgradnje [36].

3.3.1 Pozitivan učinak istoosnih nanopunila na toplinsku stabilnost nanokompozita

Dodatkom Ag nanočestica u PVA (poli (vinil alkohol)) na prikazanoj TG krivulji (slika 44.) početna temperatura razgradnje iznosi 330 °C i završava na oko 430 °C te prisustvo srebra pokazuje doprinos u toplinskoj stabilnosti Ag/PVA nanokompozita što su istraživali Khanna i sur. [42]. Njihova istraživanja su potvrdili Mbhele i sur. [43] gdje je dokazano da čisti PVA počinje degradirati pri temperaturi od 280 °C, a dodatkom <1% Ag degradira za otprilike 40 °C višoj temperaturi.

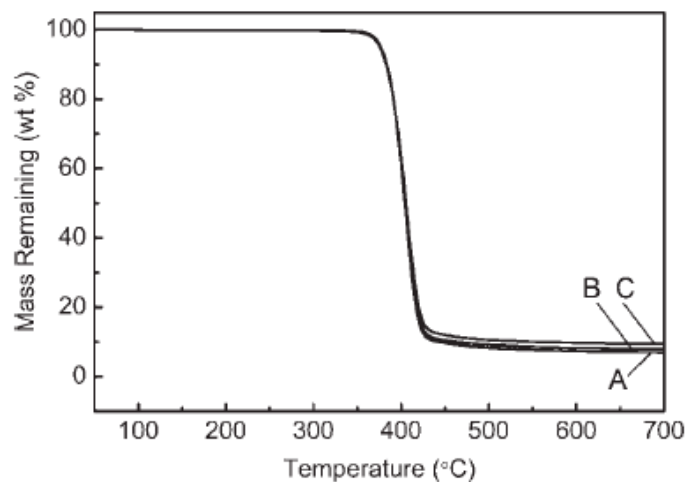


Slika 44. TG analiza Ag/PVA nanokompozita u struji dušika

Proučavanjem utjecaja Cu nanočestica na fenolne smole (PF) Lina i sur. [47], dokazano je povećanje toplinske stabilnosti zbog visokog toplinskog kapaciteta Cu i

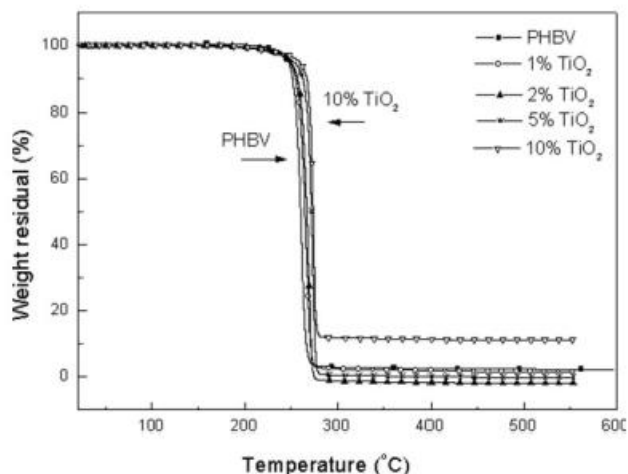
vrlo značajne apsorpcije toplinske energije. Posljedično, proces razgradnje fenolne smole je odgođen, a temperatura degradacije je pomaknuta ka višim temperaturama.

Yao i sur. [15] su se bavili utjecajem dodatka SiO₂ nanočestica na toplinsku stabilnost poli (butilen tereftalata)- PBT . Na slici 45. prikazane su TG krivulje čistog PBT i PBT/SiO₂ nanokompozita na brzini zagrijavanja od 10 °C/min u dušikovoj atmosferi. Maksimalna temperatura razgradnje PBT (T_{max}) zabilježena je na 405,5 °C, dok se za odgovarajući PBT/SiO₂ nanokompozit pomiče na višu temperaturu od 407,3 °C. Ovi rezultati pokazuju da je PBT/SiO₂ nanokompozit toplinski stabilniji od čistog PBT, a to se pripisuje snažnoj interakciji između SiO₂ i PBT matrice.



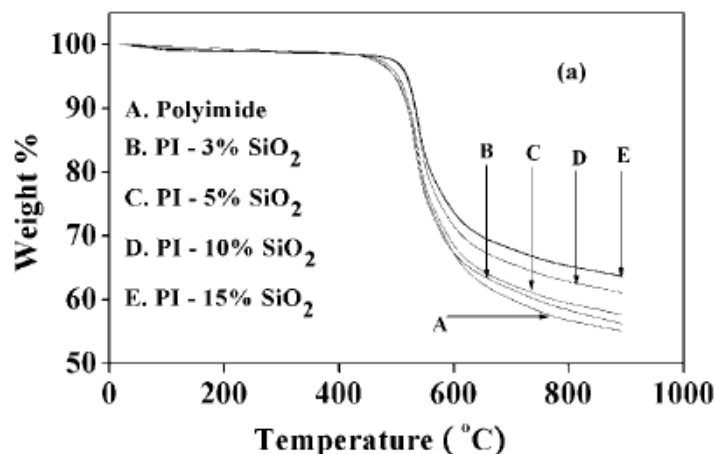
Slika 45. TG krivulje u dušikovoj atmosferi na brzini od 10 °C/min za A) čisti PBT, B) PBT/ 1 mas% silika nanokompozit i C) PBT/ 3 mas% silika nanokompozit

Nanočestice, kao što je TiO₂, mogu poboljšati toplinsku stabilnost PHBV (poli hidroksibutirat-valerat) djelujući kao toplinska barijera difuziji topline koja je uzrokovana hlapljenjem razgradnih produkata iz nanokompozita [32]. Na slici 46. prikazane su TG krivulje, u temperaturnom rasponu od 30 do 600 °C, koje pokazuju jedan stupanj razgradnje. Pozitivan učinak vidljiv je na malom pomaku temperatura razgradnje prema većim vrijednostima i to povećanjem sadržaja titanijeva dioksida (TiO₂).



Slika 46. TG krivulje PHBV/TiO₂ nanokompozita s različitim sadržajem TiO₂

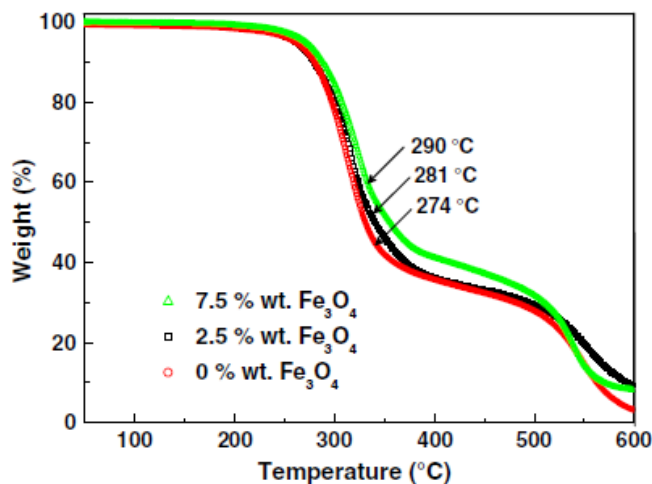
Toplinska stabilnost PI/SiO₂ nanokompozita, znatno je bolja od čistog PI i temperature razgradnje se pomiču prema većim vrijednostima, budući da se količina SiO₂ povećava. T_d (temperatura degradacije) od PI-15% SiO₂ je skoro 14 °C veća od one od čistog PI (slika 47.). Jasno je da je toplinska stabilnost PI/SiO₂ nanokompozita poboljšana zbog ugradnje nanočestica silicijeva dioksida [32].



Slika 47. TG krivulje s različitom količinom dodanog SiO₂ u PI/SiO₂ nanokompozitu

Provedena je termogravimetrijska analiza radi ispitivanja toplinskih svojstava Fe₃O₄/PU nanokompozita. Iz snimljenih krivulja (slika 48.), ustanovljeno je da se povećanjem sadržaja nanočestica Fe₃O₄ poboljšava toplinska stabilnost PU nanokompozita. Temperatura toplinske razgradnje se povećala za 16 °C. Mogući

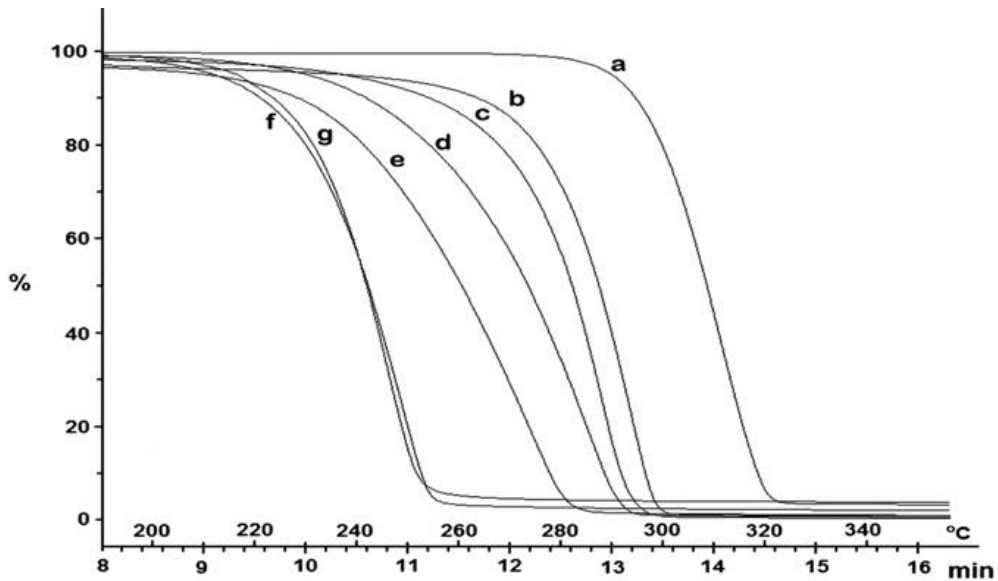
razlozi za takvo toplinsko ponašanje je da uvođenje Fe_3O_4 u PU matricu može smanjiti pokretljivost PU lanaca, inhibirati lančanu reakciju raspada polimernog lanca te tako usporiti proces degradacije [49].



Slika 48. TG krivulje PU/ Fe_3O_4 s različitim sadržajem Fe_3O_4

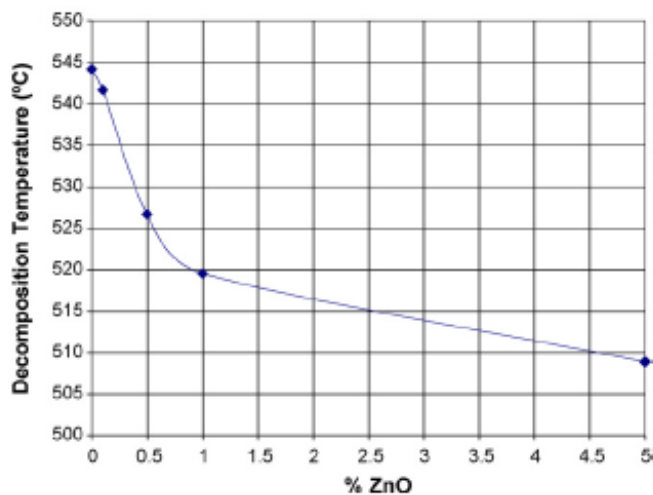
3.3.2 Negativan učinak istoosnih nanopunila na toplinsku stabilnost nanokompozita

Nanočestica srebra (Ag) korištena je u pripremi nanokompozita s polihidroksibutiratom (PHB). Neizotermna razgradnja nanokompozita PHB i srebrnog sulfida (PHB/Ag₂S) ispitana je pomoću termogravimetrijske analize. U kompozitnim materijalima, Ag₂S je prouzročio degradaciju PHB. Kao što je vidljivo na slici 49., početne temperature razgradnje pomicala su se ka nižim temperaturama povećanjem sadržaja srebrnog sulfida. Nadalje, vjeruje se da je smanjenje toplinske stabilnosti moglo biti uzrokovano niskom molekularnom masom polimernih lanaca koji su rezultat razgradnje PHB kataliziranog s Ag nanočesticama [45].



Slika 49. TG krivulje a) čistog PHB, b) PHB/Ag₂S2000, c) PHB/Ag₂S1000, d) PHB/Ag₂S500, e) PHB/Ag₂S250, f) PHB/Ag₂S100 i g) PHB/Ag₂S50 na brzini zagrijavanja od 20 °C/min

Carrion i sur. [50], također su uočili da je temperatura razgradnje nanokompozita bila niža od čistog polikarbonata (PC) u prisutnosti nanočestica cinkovog oksida (ZnO) (slika 50.), što je objašnjeno postojanjem velikih agregata nanočestica ZnO.



Slika 50. Utjecaj određenog sadržaja ZnO nanočestica na toplinsku stabilnost PC / ZnO nanokompozita

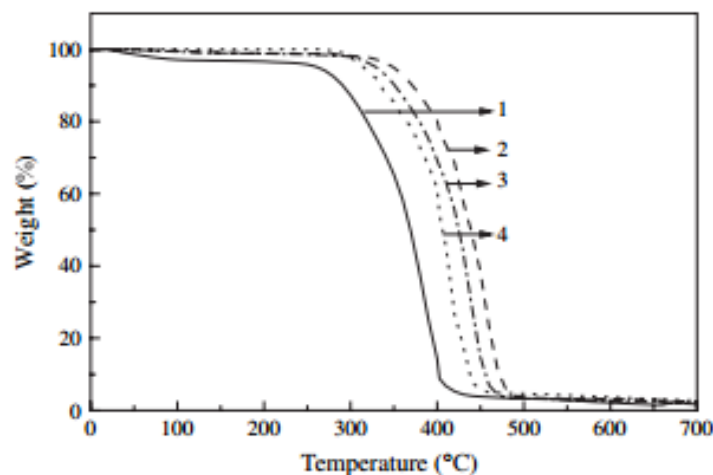
Dodatak ZnO ima kao rezultat da se nanokompoziti razgrađuju na nižim temperaturama od čiste PU (poliuretanske) matrice [32]. Sljedeći razlozi ukazuju na moguće objašnjenje za promjenu toplinske stabilnosti kompozita. U rešetki induciranoj toplinskom uzbuđenju kao intrinzični poluvodič, ZnO je u stanju stvoriti

slobodni kisik što uzrokuje slobodni prostor u rešetci. Slobodni prostori mogu vezati elektrone za sebe te se formiraju aktivna katalitička mjesta u ZnO, a slobodni kisik potiče stvaranje peroksidnih radikala koji potiču razgradnju polimernog lanca. Dakle, stvaranje slobodnih prostora i slobodnih kisika igra važnu ulogu u razgradnji polimera.

3.3.3 Učinak istoosnih nanopunila na toplinsku stabilnost nanokompozita ovisno o različitim utjecajima

Količina dodanog nanopunila

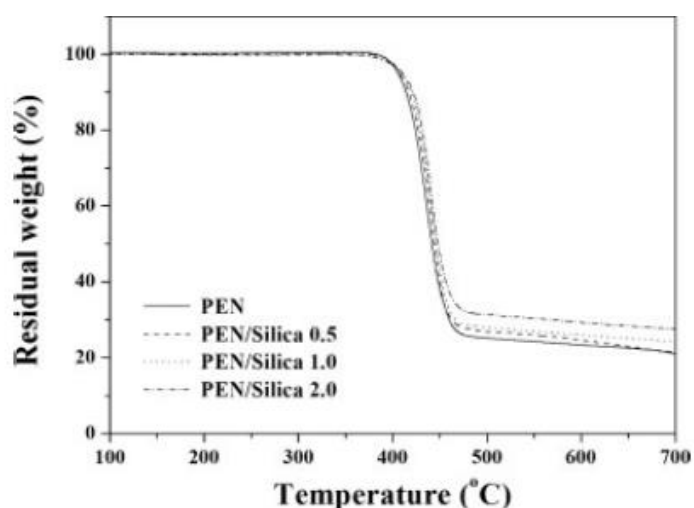
Značajan porast toplinske stabilnosti i mehaničkih svojstava prikazan je dodatkom Ag u PU polimerne matrice istraživanjem C.-W. Chou i sur. [44]. Promjenom količine dodanog srebra mijenja se toplinska stabilnost što je prikazano na slici 51. Rezultati pokazuju optimalnu količinu Ag ($3,02 \cdot 10^{-3}$ %mas) koja je potrebna za postizanje bolje toplinske stabilnosti, a sve veće vrijednosti nemaju znatan učinak za njeno poboljšanje.



Slika 51. TG krivulja PU/Ag nanokompozita: 1) čisti PU; 2) $3,02 \cdot 10^{-3}$ %mas 3) $7,55 \cdot 10^{-3}$ % mas; 4) $1,13 \cdot 10^{-2}$ %mas dodanog Ag

TG krivulje poli (etilen 2,6-naftalata)-PEN/SiO₂ nanokompozita s različitim sadržajem silicijeva dioksida na brzini zagrijavanja od 10 °C/min u struji dušika opisane su u istraživanju Kim-a i sur. [36] (slika 52.). Dodatak nanočestica SiO₂ u PEN matricu pomaklo je temperature razgradnje i masene ostatke ka višim vrijednostima i taj

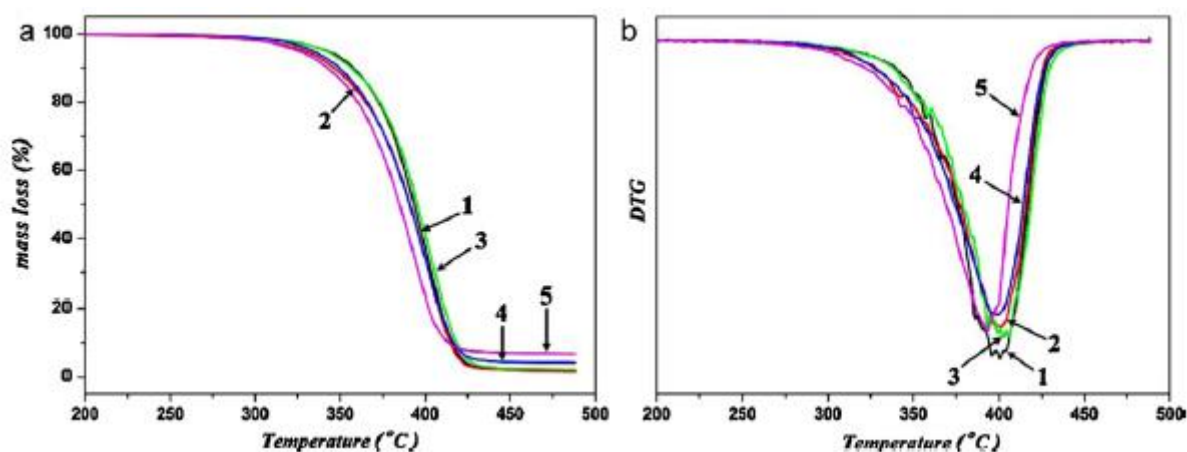
učinak bio je izraženiji pri visokom sadržaju nanočestica SiO₂. U nanokompozitima PEN/SiO₂, nanočestice SiO₂ mogu pozitivno utjecati kao fizička prepreka za sprječavanje prijenosa hlapljivih produkata PEN/SiO₂ nanokompozita nastalih tijekom toplinske razgradnje. Aktivacijska energija (E_a) PEN razgradnje iznosi 167 kJ/mol, a nanokompoziti koji sadrže različite sadržaje SiO₂ kreću se između 175,9 i 183,7 kJ/mol. Više E_a vrijednosti PEN/SiO₂ nanokompozita s povećanim sadržajem SiO₂ pokazuju da je toplinska razgradnja PEN/SiO₂ nanokompozita bila pomaknuta ka višim temperaturama kod većeg sadržaja silicijeva dioksida.



Slika 52. TG krivulje PEN/SiO₂ nanokompozita s različitim sadržajem SiO₂ u struji dušika pri brzini zagrijavanja od 10 °C/min

Alifatski poliesteri osim polimerizacije otvaranja prstena, mogu se također pripremiti reakcijama polikondenzacije upotrebom diola i dikarboksilnih kiselina. Serija nanokompozita od takvog poliestera, tj. poli (butilen sukcinata) (PBSu) i nanočestica s niskom količinom silicijeva dioksida (SiO₂) pripremljeni su in situ polimerizacijom. Toplinska razgradnja PBSu/SiO₂ nanokompozita proučavana je određivanjem njihova gubitka mase tijekom zagrijavanja. Na slici 53. prikazani su maseni gubitak (%) i diferencijalna termogravimetrijska krivulja (DTG) svih ispitivanih uzoraka dobiveni pri brzini zagrijavanja od 10 °C/min [32]. Iz TG krivulja može se primjetiti da temperatura pri maksimalnom stupnju razgradnje PBSu, iznosi 399,2 °C. Ta je temperatura malo pomaknuta na više vrijednosti kod nanokompozita koji sadrže do

2,5 mas%, dok ona koja sadrži 1 mas% SiO₂ ima najveći pomak, za 4 °C. Ovo je jasan pokazatelj da su SiO₂ nanočestice imaju pozitivan učinak na toplinsku razgradnju PBS-a. Međutim, taj trend nije kontinuiran i stoga, za uzorak koji je sadržavao 5 mas% SiO₂, opaženo je pogoršanje toplinske stabilnosti (T_p= 392,8 °C). Ovakvo pogoršanje pripisuje se razgranatim i umreženim makromolekulama koje je ovaj uzorak sadržavao. Nanočestice silicijeva dioksida imaju površinske silanolne skupine koje mogu stupiti u interakciju s hidroksilnim skupinama makromolekularnih lanaca, stvarajući kovalentne veze. Međutim, do umreženja dolazi pri većoj količini SiO₂.



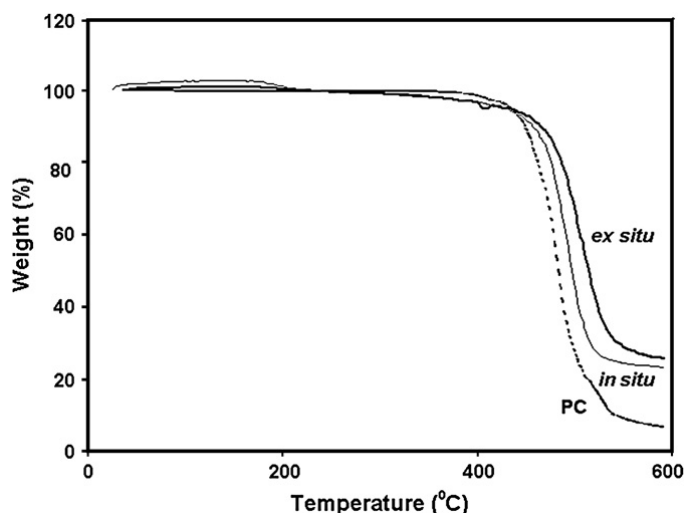
Slika 53. a) TG i b) DTG krivulje za 1) čisti PBSu, 2) PBSu + 0.5 wt.% SiO₂, 3) PBSu + 1 wt.% SiO₂, 4) PBSu + 2.5 wt.% SiO₂ i 5) PBSu + 5 wt.% SiO₂

Interakcije dodanog nanopunila s polimernom matricom

PLA/SiO₂ nanokompoziti pripremljeni sol-gel postupkom rezultiraju dobrom dispergiranošću SiO₂ u polilaktid (PLA-g-AA), koji je nanesen u akrilnu kiselinu. Budući da je tetraetoksisilan (TEOS) djelomično kompatibilan s PLA-g-AA, on omogućava da PLA-g-AA lanci interkaliraju u SiO₂ slojeve. Zbog velike adhezije između PLA i SiO₂ dolazi do poboljšanje toplinske stabilnosti PLA [32].

Metode priprave nanokompozita

Istraživanja pokazuju da toplinska stabilnost nanokompozita ovisi i o načinu njihove pripreme [46]. Kod *ex situ* metode, inicijalno se priređuju skupine nanočestica zaštićene organskim ligandom, nakon čega slijedi homogeno miješanje s otopinom polimera. *In situ* metoda uključuje pripremu skupine nanočestica u prisutnosti polimera. Ova metoda, općenito, ne uključuje nikakve dodatne organske ligande kao zaštitne agense osim polimera. Termogravimetrijska analiza u struji dušika (slika 54.), pokazala je da je ugradnja Pd skupina nanočestica u PC za *ex situ* nanokompozite znatno poboljšala toplinsku stabilnost PC matrice od 430 (± 5) °C do 470 (± 2) °C. Za usporedbu, kod *in situ* nanokompozita je zabilježeno manje poboljšanje toplinske stabilnosti na 450 (± 2) °C. Pokazalo se, da se u nanokompozitnim filmovima, pripremljenih *ex situ* metodom, pojavljuju jače interakcije između nanočestica i polimerne matrice.

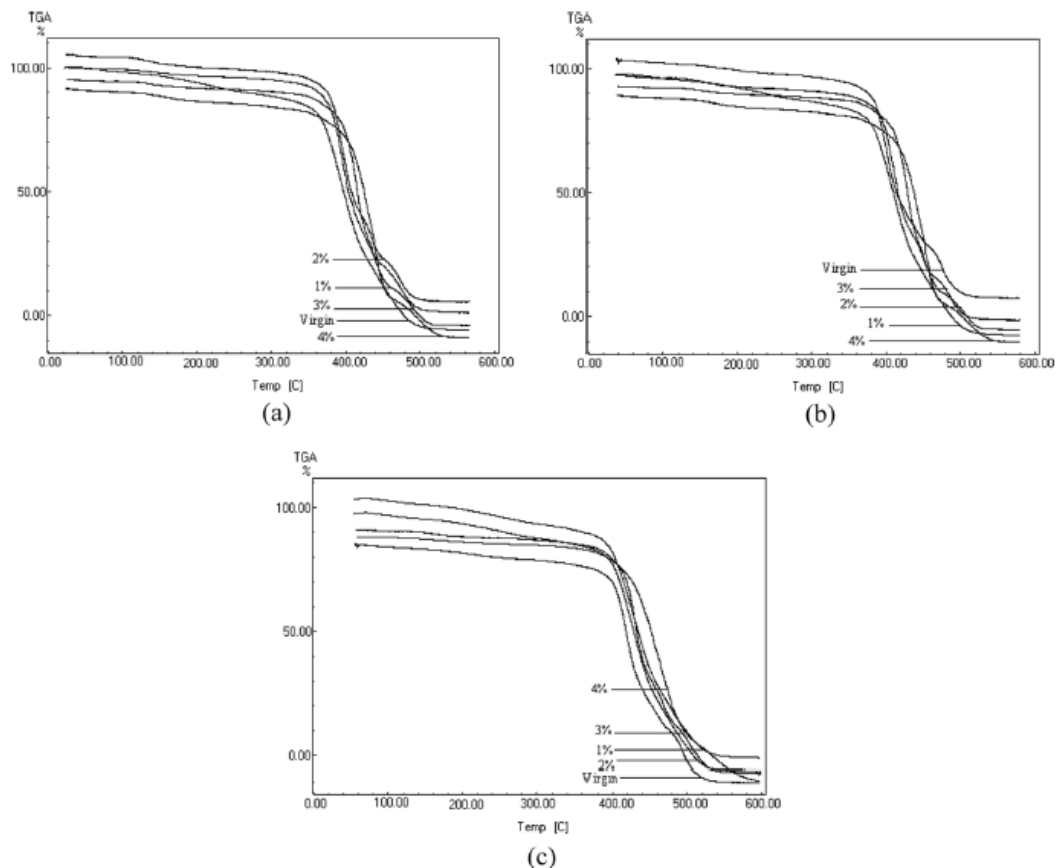


Slika 54. TG krivulje *ex situ* i *in situ* Pd/PC nanokompozita

Metoda pripreme ima također važnu ulogu kod degradacije PI/SiO₂ nanokompozita. U usporedbi s čistim poliimidom, nanokompozitni PI/SiO₂ film u kojem je SiO₂ pripremljen sol-gel postupkom ima sličnu toplinsku stabilnost s temperaturom početka razgradnje većom od 500 °C. Međutim, toplinska stabilnost nanokompozitnih filmova PI/SiO₂ dobivenog metodom umješavanja nanočestica u talinu polimera, neznatno se pogoršava u usporedbi sa čistim poliimidom. Uzrok tome je apsorpcija vode, koja uzrokuje hidrolitičku razgradnju PI [32].

Veličina nanočestica punila

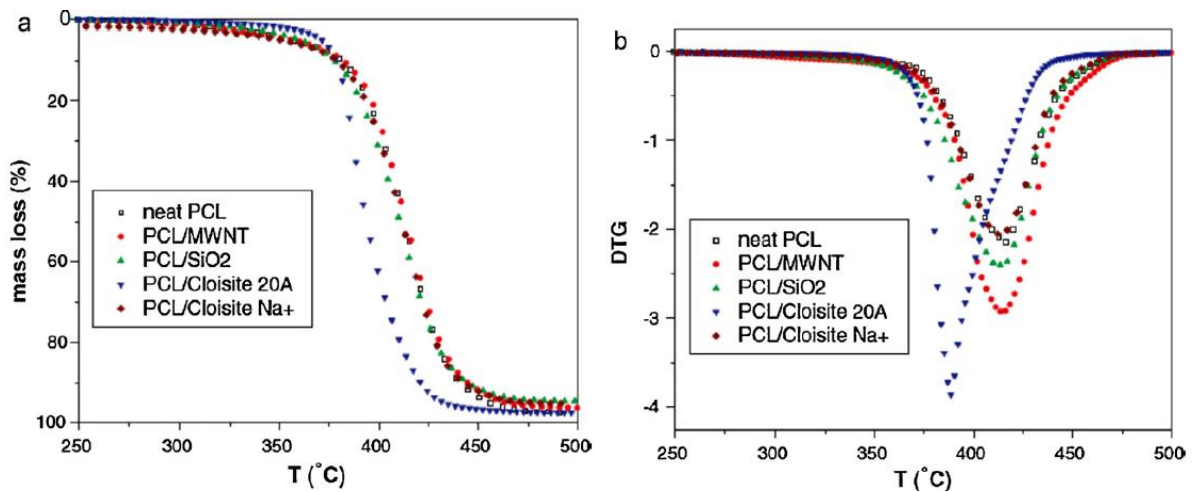
Osim dispergiranosti čestica, važnu ulogu ima i njihova veličina [48]. Smanjenjem veličine nanočestica magnezijeva dioksida ($Mg(OH)_2$) u poliamid-66 (PA 66) poboljšava se toplinska stabilnost u odnosu na komercijalni kompozit poliamida s $Mg(OH)_2$. 24, 20, 11 nm $Mg(OH)_2$ pokazuju temperature razgradnje na 502, 550 i 570 °C pri 1 mas% gubitka mase, dok pri 4 mas% gubitka mase temperature razgradnje iznose 570, 585 i 590 °C (slika 55.) Poboljšanje toplinske stabilnosti bila je posljedica jednolike dispergiranosti i smanjene veličine nanočestica $Mg(OH)_2$, koja je odgovorna za jednoliku apsorpciju topline i sprječava difuziju hlapljivih produkata razgradnje. Može se zaključiti da smanjenje nanočestica $Mg(OH)_2$ omogućuje bolja toplinska i mehanička svojstva od komercijalnog $Mg(OH)_2$ u poliamidu-66.



Slika 55. a) TG krivulja od 24nm $Mg(OH)_2$ u PA66 nanokompozitu, b) TG krivulja od 20nm $Mg(OH)_2$ u PA66 nanokompozitu i c) TA krivulja od 11nm $Mg(OH)_2$ u PA66 nanokompozitu

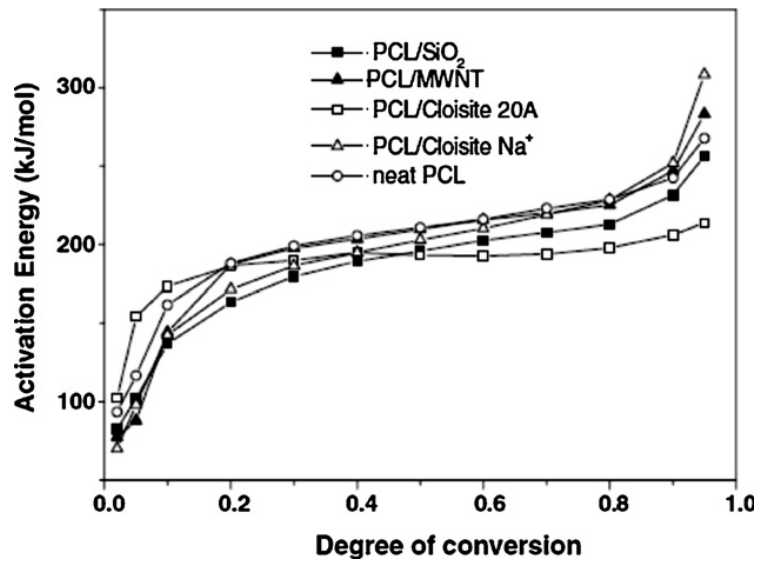
3.4 Usporedba sve tri vrste nanopunila

Na primjeru različitih PCL nanokompozita, pripremljenih *in situ* polimerizacijom otvaranja prstena ϵ -kaprolaktona uspoređivane su sve tri vrste nanopunila [32]. Koristila su se: dva slojevita silikata - montmorilonit (nemodificirani- Cloisite Na⁺ i modificirani- Cloisite 20A), jedan u obliku sferičnih nanočestica- silicijev dioksid (SiO₂) i ugljikove nanocjevčice s više stjenki (MWCNT). Na slici 56. prikazane su TG i DTG krivulje svih ispitivanih uzoraka dobivene pri brzini zagrijavanja od 10 °C/min. Kao što se može vidjeti iz vrha maksimuma na DTG krivulji, temperatura pri kojoj je stupanj PCL razgradnje najveći iznosi 415,3 °C , dok gotovo identične temperature imaju nanokompoziti koji sadrže Cloisite Na⁺ i MWCNT. Temperatura za PCL/SiO₂ nanokompozit iznosi 413,7±0,6 °C , a za sustav s Cloisite 20A je 388,4 °C. Ovo je dokaz da se dodavanjem različitih vrsta nanopunila može izravno utjecati na toplinsku stabilnost polimera. Iz TG analize je vidljivo da modificirani montmorilonit i silicijev dioksid (SiO₂) ubrzavaju raspad PCL-a zbog stvaranja reaktivnih skupina na površini nanopunila koje posljedično uzrokuju aminolizu (bilo koja kemijska reakcija u kojoj se molekula podijeli na dva dijela reagirajući s molekulom amonijaka ili aminom) i hidrolitičke reakcije. Za modifikaciju montmorilonita su korištene amonijeve soli koje se razgrađuju u temperaturnom području od 250 do 450 °C, dok je nemodificirani montmorilonit stabilan u ovom području temperatura. Dakle, razgradnja amonijevih soli utječe na brzinu toplinske razgradnje PCL-a, koja ujedno uzrokuje reakciju aminolize. Uzrokom hidrolitičkih reakcija, koje induciraju brže raspadanje PCL-a, se mogu smatrati velike količine hidroksilnih skupina na površini nanočestica SiO₂ koje hidrolitički cijepaju PCL-ove esterske skupine. S druge strane, ugljikove nanocjevčice i nemodificirani montmorilonit mogu usporiti toplinsku degradaciju PCL-a zahvaljujući njihovom zaštitnom učinku, iako se smatra da Cloisite Na⁺ prije tvori mikrokompozit nego nanokompozit.



Slika 56. a) TG i b) DTG krivulje

Pomoću izokonverzijskih metoda Ozawe, Flynna, Walla i Friedmana, izračunate su energije aktivacije, E . Izokonverzijska metoda je zapravo metoda „slobodnog modela“ koja pretpostavlja da se funkcija koverzije, $f(\alpha)$ ne mijenja s promjenom brzine zagrijavanja za sve vrijednosti α . Na slici 57. prikazana je ovisnost E o α , koja se dijeli na 3 različita područja. Prvo područje pripada vrijednosti α do 0,1 u kojoj E predstavlja nagli porast, drugo ($0,1 < \alpha < 0,8$) gdje E predstavlja lagani porast, a za treće područje vrijedi da je $\alpha > 0,8$. Ovisnost E o α je pokazatelj složene reakcije uz djelovanje najmanje dva različita mehanizma, s različitim energijama aktivacije. Prvi mehanizam odgovara malom gubitku mase, dok drugi, pripisan glavnom mehanizmu razgradnje, odgovara znatnom gubitku mase. To je vrlo uobičajeno kod polimera i čini se da mehanizam razgradnje ostaje isti u svim nanokompozitima. Nadalje, kao što se može vidjeti, u ovom sustavu nanopunila ne utječu na mehanizam razgradnje, već samo na energiju aktivacije.



Slika 57. Krivulja ovisnosti energije aktivacije, E o stupnju konverzije, α gubitaka mase za različite nanokompozite

4. ZAKLJUČCI

- Polimerni nanokompoziti pokazuju znatno bolja svojstva u usporedbi s čistim polimerom ili klasičnim kompozitom zahvaljujući dispergiranosti punila na nanorazini. Kao nanopunila u polimerima koriste se slojevita punila, ugljikove nanocjevčice te istoosna nanopunila poput Ag, Pd, TiO₂, Cu, Mg(OH)₂, Fe₃O₄, ZnO i SiO₂. Dosadašnja istraživanja pokazala su da dodatak nanopunila ima uglavnom pozitivan učinak na toplinsku stabilnost ali može imati i negativan što ovisi o brojnim faktorima.
- Razlozi **pozitivnog učinka** nanopunila na toplinska svojstva polimera su ograničeno toplinsko gibanje polimernih lanaca između slojeva punila i poboljšana su barijerna svojstva nanokompozita. Prisutnost nanopunila u polimeru djeluju kao prepreke za smanjenje propusnosti hlapljivih razgradnih produkata iz materijala. S ovog stanovišta dodatak slojevitih punila u odnosu na ostale vrste nanopunila, najviše doprinosi toplinskoj stabilnosti polimera.

Drugi razlog poboljšanja toplinske stabilnosti dodatkom nanopunila je međufazni sloj u nanokompozitu. U nanokompozitnim sustavima, u odnosu na sustave s mikro punilima znatno je veći udio matrice u međufaznom sloju u kojem je smanjena propusnost plinova, što doprinosi poboljšanju toplinske stabilnosti. Sa ovog stanovišta poboljšanje dispergiranosti punila i jačina interakcija na međufazi polimer/nanopunilo doprinosi poboljšanju toplinske stabilnosti.

Na primjeru utjecaja Cu nanočestica na fenolne smole (PF) dokazano je poboljšanje toplinske stabilnosti zbog visokog toplinskog kapaciteta Cu i vrlo značajne apsorpcije toplinske energije.

- Prema različitim istraživanjima, na primjeru PA 6 nanokompozita, potvrđen je **neznatan, ali i negativan učinak** dodatka silikatnog slojevitog nanopunila na toplinsku stabilnost tog nanokompozita. Ukupan utjecaj MMT na toplinsku stabilnost PBT nije bio značajan jer dolazi do dvostruke funkcije nanopunila koje prvo djeluje kao toplinski izolator i barijera za prijenos hlapljivih produkata nastalih tijekom razgradnje, a s druge strane, centri katalitičkog djelovanja glinenih slojeva ubrzavaju razgradnju poliestera.

Potvrđen je negativan ili neznatan učinak SWCNT na toplinsku stabilnost ABS te negativan utjecaj MWCNT na toplinsku stabilnost PVA, PLA, PI i PA 6 nanokompozita. Predložena su dva moguća razloga koji uzrokuju negativan učinak ugljikovih nanocjevčica na toplinsku stabilnost PS/MWCNT nanokompozita. Prvi razlog je da prisustvo MWCNT smanjuje umreženje lanaca PS matrice, te s druge strane, preostale nečistoće, dodatne komponente ili preostali sadržaj dodanog katalizatora za sintezu nanocjevčica također mogu uzrokovati isti učinak.

- Ovisno o **različitim faktorima** (količina i način modifikacije nanopunila, temperaturno područje u kojem se razgradnja prati, atmosfera u kojoj se odvija razgradnja) se može uočiti poboljšanje ili pogoršanje toplinske stabilnosti nanokompozita.

U brojnim istraživanjima uočeno je da se toplinska stabilnost poboljšava do određene optimalne količine punila, a zatim se smanjuje. Glavni razlog ovakvog ponašanja nanokompozita je da u sustavima s manjom količinom punila ono dobro dispergirano unutar matrice te je tada učinak barijere dominantniji. Međutim, povećanjem količine nanopunila iznad optimalne dolazi do agregacije nanopunila što uzrokuje pogoršanje toplinske stabilnosti nanokompozita. Učinak slojevitog nanopunila na toplinsku stabilnost ovisi i o morfologiji nanokompozita odnosno o eksfoliranoj ili interkaliranoj strukturi zajedno s optimalnom količinom dodanog punila. Kod niskog sadržaja punila, dominira eksfolirana struktura, a povećanjem dodane količine punila, dominira interkalirana struktura te morfologija nanokompozita više ne omogućuje održavanje dobre toplinske stabilnosti.

Nekoliko se studija koncentriralo na utjecaj modifikacije nanopunila na toplinsku stabilnost nanokompozita. Modifikacija nanopunila može dodatno doprinjeti toplinskoj stabilnosti ukoliko se koristi toplinski stabilnije sredstvo za modifikaciju. Primjerice, početna temperatura razgradnje PU/MO-MMT nanokompozita (aromatski amin) je viša u odnosu na temperaturu razgradnje PU/C₁₆-MMT nanokompozita (alkilamonijeva sol). Glavni razlog je što aromatski prsten daje bolju toplinsku stabilnost nego alkilni lanac u C₁₆-MMT.

Osim toga, ukoliko se modifikacijom nanopunila povećavaju interakcije s polimernom matricom toplinska stabilnost može se poboljšati. Primjerice, dodavanje nemođificiranih MWCNT ima negativan učinak na toplinsku stabilnost epoksidnih

nanokompozita zbog međusobno slabih interakcija, dok dodatak amino-modificiranih MWCNT poboljšava toplinsku stabilnost jer se uspostavljaju jače interakcije s polimernom matricom.

Istraživanja nekih sustava pokazala su da u različitim temperaturnim područjima razgradnje nanopunilo može imati različit učinak. Analizom PE nanokompozita u početnom stupnju razgradnje (na temperaturi prije 400 °C), nanokompoziti se razgrađuju brže nego čisti PE što je posljedica katalitičkog utjecaja slojevitih silikatnih punila. Porastom temperature iznad 400 °C toplinska stabilnost nanokompozita veća je od one čistog PE-a.

Na primjeru PU, PA 66 i PS nanokompozita uočena je razlika u toplinskoj stabilnosti ovisno o atmosferi u kojoj se istražuje razgradnja. Primjerice, različite strukture MWCNT te atmosfera utječu na mehanizam razgradnje polimera. Kod 5 % gubitka mase, temperatura razgradnje nanokompozita p-MWCNT/PA 6 (s nemodificiranim MWCNT) i f-MWCNT/PA 6 (s amino-funkcionaliziranim MWCNT) nanokompozita je 18, odnosno 14 °C viša od temperature čistog PA 6 u termooksidativnim uvjetima, dok je u struji dušika ostalo nepromijenjeno.

5. LITERATURA

- [1] S. Lučić Blagojević, *Polimerni nanokompoziti*. Zagreb: Interna skripta, FKIT, 2011.
- [2] Z. Janović, *Polimerizacije i polimeri*. Zagreb: HDKI, 1997.
- [3] T. Kovačić, "Struktura i svojstva polimera," in *Udžbenici Sveučilišta u Splitu*, Split, 2010.
- [4] A. Pratheep, D. Depan, N. Singh, and R. Pal, "Progress in Polymer Science Nanoscale particles for polymer degradation and stabilization — Trends and future perspectives," vol. **34**, pp. 479–515, 2009.
- [5] S. Pavlidou and C. D. Papaspyrides, "Progress in Polymer Science A review on polymer – layered silicate nanocomposites," vol. **33**, pp. 1119–1198, 2008.
- [6] C. Thellen *et al.*, "Influence of montmorillonite layered silicate on plasticized poly (L - lactide) blown films," vol. **46**, pp. 11716–11727, 2005.
- [7] S. Vyazovkin, I. Dranca, X. Fan, and R. Advincula, "Kinetics of the Thermal and Thermo-Oxidative Degradation of a Polystyrene – Clay Nanocomposite," pp. 498–503, 2004.
- [8] A. Blumstein, "Polymerization of Adsorbed Monolayers . 11 . Thermal Degradation of the Inserted Polymer *," vol. **3**, pp. 2665–2672, 1964.
- [9] S. Park, D. Seo, and J. Lee, "Surface Modification of Montmorillonite on Surface Acid – Base Characteristics of Clay and Thermal Stability of Epoxy / Clay Nanocomposites," vol. **165**, pp. 160–165, 2002.
- [10] S. Park and J. Donnet, "Anodic Surface Treatment on Carbon Fibers : Determination of Acid-Base Interaction Parameter between Two Unidentical Solid Surfaces in a Composite System," vol. **32**, pp. 29–32, 1998.
- [11] B. N. Jang and C. A. Wilkie, "The effect of clay on the thermal degradation of polyamide 6 in polyamide 6 / clay nanocomposites," vol. **46**, pp. 3264–3274, 2005.
- [12] J. W. Cho and D. R. Paul, "Nylon 6 nanocomposites by melt compounding," vol. **42**, 2001.
- [13] T. T. and E. P. G. Ongdoo Lee, "Fire retardant polyetherimide nanocomposites," vol. **457**, no. c, Department of Materials Science and Engineering, Cornell University, Ithaca, NY 14853, pp. 513–518.
- [14] C. Zhao, H. Qin, F. Gong, M. Feng, S. Zhang, and M. Yang, "Mechanical , thermal and flammability properties of polyethylene / clay nanocomposites," vol. **87**, pp. 183–189, 2005.
- [15] J. Xiao, Y. Hu, Z. Wang, Y. Tang, Z. Chen, and W. Fan, "EUROPEAN POLYMER Preparation and characterization of poly (butylene terephthalate) nanocomposites from thermally stable organic-modified montmorillonite," vol. **41**, pp. 1030–1035, 2005.
- [16] W. Xie, Z. Gao, W. Pan, D. Hunter, A. Singh, and R. Vaia, "Thermal Degradation Chemistry of Alkyl Quaternary Ammonium Montmorillonite," pp. 2979–2990, 2001.
- [17] C. Henrist, P. Dege, and P. Dubois, "New nanocomposite materials based on

- plasticized poly (L -lactide) and organo-modified montmorillonites : thermal and morphological study,” vol. **44**, pp. 443–450, 2003.
- [18] T. Liu, K. P. Lim, W. C. Tjiu, K. P. Pramoda, and Z. Chen, “Preparation and characterization of nylon 11 / organoclay nanocomposites,” vol. **44**, pp. 3529–3535, 2003.
- [19] Y. I. Tien and K. H. Wei, “The Effect of Nano-Sized Silicate Layers from Montmorillonite on Glass Transition , Dynamic Mechanical , and Thermal Degradation Properties of Segmented Polyurethane,” 2002.
- [20] J. Wang, Y. Chen, and J. Wang, “Preparation and Properties of a Novel Elastomeric Polyurethane / Organic Montmorillonite Nanocomposite,” 2006.
- [21] M. Alexandre and P. Dubois, “Polymer-layered silicate nanocomposites : preparation , properties and uses of a new class of materials,” vol. **28**, no. March, pp. 1–63, 2000.
- [22] M. Berta, C. Lindsay, G. Pans, and G. Camino, “Effect of chemical structure on combustion and thermal behaviour of polyurethane elastomer layered silicate nanocomposites,” vol. **91**, 2006.
- [23] H. Qin, Q. Su, S. Zhang, B. Zhao, and M. Yang, “Thermal stability and flammability of polyamide 66 / montmorillonite nanocomposites,” vol. 44, pp. 7533–7538, 2003.
- [24] J. Y. H. M. Hwu, G. J. Jiang, Z. M. Gao, W. E. I. Xie, and W. E. I. P. Pan, “The Characterization of Organic Modified Clay and,” pp. 1702–1710, 2002.
- [25] J. Xiong, Y. Liu, X. Yang, and X. Wang, “Thermal and mechanical properties of polyurethane / montmorillonite nanocomposites based on a novel reactive modifier,” vol. **86**, pp. 549–555, 2004.
- [26] D. Yei, S. Kuo, H. Fu, and F. Chang, “Enhanced thermal properties of PS nanocomposites formed from montmorillonite treated with a surfactant / cyclodextrin inclusion complex,” vol. **46**, pp. 741–750, 2005.
- [27] J. Zhu, A. B. Morgan, F. J. Lamelas, and C. A. Wilkie, “Fire Properties of Polystyrene - Clay Nanocomposites,” pp. 3774–3780, 2001.
- [28] J. Li, L. Tong, Z. Fang, A. Gu, and Z. Xu, “Thermal degradation behavior of multi-walled carbon nanotubes / polyamide 6 composites,” vol. **91**, pp. 2046–2052, 2006.
- [29] S. Yang, J. Rafael, E. V Barrera, and K. Lozano, “Thermal analysis of an acrylonitrile – butadiene – styrene / SWNT composite,” vol. **83**, no. 180882, pp. 383–388, 2004.
- [30] O. Probst, E. M. Moore, D. E. Resasco, and B. P. Grady, “Nucleation of polyvinyl alcohol crystallization by single-walled carbon nanotubes,” vol. **45**, pp. 4437–4443, 2004.
- [31] D. Wu, L. Wu, M. Zhang, and Y. Zhao, “Viscoelasticity and thermal stability of polylactide composites with various functionalized carbon nanotubes,” vol. **93**, pp. 1577–1584, 2008.
- [32] K. Chrissafis and D. Bikiaris, “Can nanoparticles really enhance thermal stability of polymers? Part I: An overview on thermal decomposition of addition polymers,” *Thermochim. Acta*, vol. **523**, no. 1–2, pp. 1–24, 2011.
- [33] B. Zhu, S. Xie, Z. Xu, and Y. Xu, “SCIENCE AND Preparation and properties of the polyimide / multi-walled carbon nanotubes (MWNTs) nanocomposites,” vol. **66**, pp.

548–554, 2006.

- [34] L. Ye, Q. Wu, and B. Qu, “Synergistic effects and mechanism of multiwalled carbon nanotubes with magnesium hydroxide in halogen-free flame retardant EVA / MH / MWNT nanocomposites,” *Polym. Degrad. Stab.*, vol. **94**, no. 5, pp. 751–756, 2009.
- [35] M. Wang *et al.*, “Morphology , Thermal , and Rheological Behavior of Nylon 11 / Multi-Walled Carbon Nanotube Nanocomposites prepared by Melt Compounding,” no. February 2014, 2009.
- [36] J. Y. Kim, H. S. Park, and S. H. Kim, “Thermal Decomposition Behavior of Carbon-Nanotube- Reinforced Poly (ethylene 2 , 6-naphthalate) Nanocomposites,” 2009.
- [37] J. Young, S. Il, and S. Hong, “Effect of modified carbon nanotube on the properties of aromatic polyester nanocomposites,” vol. **49**, pp. 3335–3345, 2008.
- [38] N. González-vidal, A. Martínez, D. Ilarduya, S. Muñoz-guerra, P. Castell, and M. Teresa, “Synthesis and properties of poly (hexamethylene terephthalate)/ multiwall carbon nanotubes nanocomposites,” *Compos. Sci. Technol.*, vol. **70**, no. 5, pp. 789–796, 2010.
- [39] K. Yang, M. Gu, and Y. Jin, “Cure Behavior and Thermal Stability Analysis of Multiwalled Carbon Nanotube / Epoxy Resin Nanocomposites,” 2008.
- [40] H. Xia and M. Song, “Preparation and characterization of polyurethane – carbon nanotube composites,” pp. 386–394, 2005.
- [41] H. Kuan, C. M. Ma, W. Chang, and S. Yuen, “SCIENCE AND Synthesis , thermal , mechanical and rheological properties of multiwall carbon nanotube / waterborne polyurethane nanocomposite,” vol. **65**, pp. 1703–1710, 2005.
- [42] P. K. Khanna, N. Singh, S. Charan, V. V. V. S. Subbarao, R. Gokhale, and U. P. Mulik, “Synthesis and characterization of Ag / PVA nanocomposite by chemical reduction method,” vol. **93**, pp. 117–121, 2005.
- [43] Z. H. Mbhele, M. G. Salemane, C. G. C. E. Van Sittert, J. M. Nedeljkovic, and A. S. Luyt, “Fabrication and Characterization of Silver - Polyvinyl Alcohol Nanocomposites,” no. **25**, pp. 5019–5024, 2003.
- [44] C. Chou, S. Hsu, and H. Chang, “Enhanced thermal and mechanical properties and biostability of polyurethane containing silver nanoparticles,” vol. **91**, pp. 1017–1024, 2006.
- [45] S. Y. Yeo, W. L. Tan, M. Abu Bakar, and J. Ismail, “Silver sulfide/poly(3-hydroxybutyrate) nanocomposites: Thermal stability and kinetic analysis of thermal degradation,” *Polym. Degrad. Stab.*, vol. **95**, no. 8, pp. 1299–1304, 2010.
- [46] O. P. Valmikanathan, O. Ostroverkhova, I. S. Mulla, K. Vijayamohan, and S. V. Atre, “The effect of synthesis procedure on the structure and properties of palladium/polycarbonate nanocomposites,” *Polymer (Guildf)*., vol. **49**, no. 16, pp. 3413–3418, 2008.
- [47] R. L. In, L. F. Ang, L. I. Xinping, X. I. Yingxin, S. Z. Hang, and P. S. Un, “Study on Phenolic Resins Modified by Copper Nanoparticles,” vol. **38**, no. 2, pp. 178–183, 2006.
- [48] S. S. Sonawane, S. Mishra, N. G. Shimpi, A. P. Rathod, and K. L. Wasewar, “Comparative Study of the Mechanical and Thermal Properties of Polyamide-66 Filled with Commercial and Nano-Mg(OH)₂ Particles,” *Polym. Plast. Technol. Eng.*, vol. **49**,

no. 5, pp. 474–480, 2010.

- [49] L. Zhou, G. Li, T. An, and Y. Li, “Synthesis and characterization of novel magnetic Fe₃O₄/polyurethane foam composite applied to the carrier of immobilized microorganisms for wastewater treatment,” *Res. Chem. Intermed.*, vol. **36**, no. 3, pp. 277–288, 2010.
- [50] F. J. Carrión, J. Sanes, and M. D. Bermúdez, “Influence of ZnO nanoparticle filler on the properties and wear resistance of polycarbonate,” *Wear*, vol. **262**, no. 11–12, pp. 1504–1510, 2007.

6. ŽIVOTOPIS

Ime i prezime: Lucija Krmek

[REDACTED]
[REDACTED]
[REDACTED]
[REDACTED]

Osnovna škola: Osnovna škola Ante Kovačića, Zagreb (2001.-2009.)

Srednja škola: IX. gimnazija, Zagreb (2009-2013.)

Fakultet: Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, preddiplomski studij (2013.-
danas)

Strani jezici: aktivno poznavanje engleskog i pasivno poznavanje talijanskog jezika

Računalne vještine: poznavanje rada u Microsoft Office programu, Origin

Radno iskustvo:

- odrađena stručna praksa u PLIVA HRVATSKA d.o.o., TAPI, R&D Analitička kemija